



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DO 1-BUTANOL E 2-METIL-1-PROPANOL EM
MISTURAS COM A GASOLINA E O DIESEL: UMA ANÁLISE
SOB A PERSPECTIVA DA ESPECIFICAÇÃO BRASILEIRA**

Luiz Filipe Paiva Brandão

Orientador: Prof. Dr. Paulo A. Z. Suarez

Brasília, DF

2017



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DO 1-BUTANOL E 2-METIL-1-PROPANOL EM
MISTURAS COM A GASOLINA E O DIESEL: UMA ANÁLISE
SOB A PERSPECTIVA DA ESPECIFICAÇÃO BRASILEIRA**

Luiz Filipe Paiva Brandão

Orientador: Prof. Dr. Paulo A. Z. Suarez

Brasília, DF

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Luiz Filipe Paiva Brandão**, matrícula nº **13/0163210**, intitulada “**ESTUDO DO 1-BUTANOL E 2-METIL-1-PROPANOL EM MISTURAS COM A GASOLINA E O DIESEL: UMA ANÁLISE SOB A PERSPECTIVA DA ESPECIFICAÇÃO BRASILEIRA**”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 7 de dezembro de 2017.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza
Membro Titular (IQ/UnB)

Dr. Gilson Rodrigo de Miranda
Membro Titular (ANP)

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva
Membro Titular (IQ/UnB)

Dr. Jackson da Silva Albuquerque
Membro Suplente (ANP)

Em 7 de dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

À Deus

À minha família

... pelo amor, incentivo e presença.

À minha esposa Thaïs

...pelo amor, apoio e paciência.

Aos pets

... pelo amor, companhia e descontração.

Aos colegas do LMC

... pela ajuda, companhia durante a etapa experimental e descontração. Em especial aos colegas David e Lincoln pela companhia e grande ajuda com o calorímetro.

A todos os amigos

... pelo incentivo e descontração.

Aos colegas de trabalho da ANP

... pelo companheirismo, apoio e compreensão. Em especial aos colegas Thiago Karashima pelos esclarecimentos sobre motores, André Cavalcante pelos suportes de manutenção e Paulo Matos, amigo de jornada, pelos incentivos.

À ANP

... pelo incentivo e infraestrutura laboratorial.

À Total Distribuidora S.A

... pelo fornecimento dos combustíveis, sem os quais não teria sido possível o desenvolvimento do trabalho.

Aos funcionários do IQ

... pelos suportes prestados.

Aos Professores Dr. Jurandir Rodrigues de Souza, Fábio Moreira da Silva e aos Especialistas da ANP, Dr. Gilson Rodrigo de Miranda e Dr. Jackson da Silva Albuquerque

... por aceitarem participar das bancas de qualificação e/ou de defesa da tese.

Ao Professor Dr. Jez

... pela grande ajuda com o tratamento multivariado dos dados e com o artigo.

Ao Professor Dr. Paulo Suarez

... pela orientação e desenvolvimento acadêmico.

RESUMO

O butanol, popularmente conhecido como álcool butílico, tem sido reconhecido por pesquisadores de todo o mundo como um promissor componente para uso em misturas com combustíveis derivados do petróleo, principalmente com a gasolina, devido às suas propriedades combustíveis muito similares. Embora menos comum, a aplicação do butanol em misturas com o diesel tem sido também amplamente relatada na literatura. No presente estudo, o 1-butanol e o 2-metil-1-propanol foram testados em misturas com gasolina A e óleo diesel A S10 (10 ppm de enxofre) e S500 (500 ppm de enxofre), em proporções de até 30 % em volume. As características das misturas foram avaliadas e comparadas com padrões de qualidade definidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, o órgão que regula o setor de combustíveis no Brasil. Nas misturas com a gasolina, os resultados apontam para um aumento polinomial da massa específica e consequente redução da volatilidade, com efeitos sobre a pressão de vapor e curva de destilação, principalmente nas temperaturas especificadas de 50 % e 90 % evaporados (T50 e T90). Apesar do aumento da massa específica, leve redução no poder calorífico foi observada nas misturas pela adição do butanol. Menor efeito foi observado nos extremos da curva em T10 e PFE. Ganhos de octanagem e índice antidetonante foram observados, com notório aumento do MON nas misturas produzidas com o 2-metil-1-propanol. As misturas com diesel apresentaram respectiva redução linear e logarítmica da massa específica e viscosidade cinemática, porém sem extrapolar os limites definidos pela ANP. A variação nos gráficos de destilação e do ponto de fulgor indica um intenso aumento na volatilidade. Nas misturas com o diesel S10, houve drástica redução das temperaturas T10, porém pouco mais moderada para o T50 e T95, superando os limites de especificação em vários casos. Nas misturas com o diesel S500, a curva de destilação apresentou tendência de queda em todos os pontos, superando, em alguns casos, os valores limites especificados para T50. A qualidade de ignição foi reduzida a valores inferiores aos mínimos definidos pela ANP, porém aditivos nitro-derivados sintéticos testados foram capazes de reduzir o atraso de ignição. A Análise de Componentes Principais (PCA) foi capaz de identificar relações entre as misturas e as variáveis medidas. Grande parte da variância foi explicada pelas três primeiras componentes principais (PC1, PC2 e PC3) foi de 92,50 %, 94,14 % e 94,62 % nas misturas com a gasolina A, diesel A S10 e diesel A S500, respectivamente. Os resultados demonstram que os efeitos do butanol nas características das misturas com gasolina não foram críticas em termos dos padrões definidos pela legislação brasileira e que vantagens na relação octanagem versus consumo podem ser obtidas em relação ao etanol. Os efeitos do butanol nas características das misturas em diesel foram significativamente mais pronunciados, principalmente em termos da volatilidade e qualidade de ignição, as quais, a depender do teor, extrapolam os limites aceitos pela ANP.

Palavras-chave: Butanol, Gasolina, Diesel, Misturas, Análise de Componentes Principais.

ABSTRACT

Butanol, popularly known as butyl alcohol, has been recognized by researchers from around the world as a promising component for use in blends with petroleum fuels, mainly with gasoline, because of their very similar fuel properties. Although less common, the application of butanol in blends with diesel has also been widely reported in the literature. In this study, 1-butanol and 2-methyl-1-propanol were tested in blends with gasoline A, S10 diesel oil (10 ppm sulfur) and S500 (500 ppm sulfur) in volume fraction proportions of up to 30 %. The characteristics of the blends were evaluated and compared with quality standards set by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels - ANP, the body that regulates the fuel sector in Brazil. In blends with gasoline, the results point to a polynomial increase in density and consequent reduction in the volatility, with effects on the vapor pressure and distillation curve, especially in the specified temperatures of 50 % and 90 % evaporated (T50 and T90). Minor effects were observed at the extremes of the curve T10 and FBP. Despite the increase in density, slight reduction in heating value was observed in the blends with butanol. Octane and anti-knock index gains were observed, with noted increase of MON in the blends produced with 2-metil-1-propanol. Diesel blends presented a linear and logarithmic reduction of density and kinematic viscosity, but without extrapolating the limits set by the ANP. The variation in distillation and flash point graphics indicated a sharp increase in volatility. For S10 diesel blends, there was a drastic reduction in T10 temperature, but slightly more moderate for T50 and T95, exceeding the specification limits in many cases. For S500 diesel blends, distillation curve shifted downward trend in all points, exceeding in some cases, the limits specified for T50. The ignition quality was reduced to below the minimum values defined by ANP, however nitro-derivatives synthetic additives tested were able to reduce the ignition delay. The Principal Component Analysis (PCA) was able to identify relationships between blends and measured variables. Most of the variance was explained by the first three principal components (PC1, PC2 and PC3) was 92.50 %, 94.14 % and 94.62 % in blends with gasoline A, diesel A S10 and diesel A S500 respectively. The results show that the effects of butanol in the characteristics of the gasoline blends were not critical in terms of the standards set by Brazilian legislation and that advantages in octane versus consumption relation can be obtained in relation to ethanol. The effects of butanol on the characteristics of the diesel blends were significantly more pronounced, especially in terms of volatility and ignition quality, which depending on the content, exceed the limits accepted by ANP.

Keywords: Butanol, Gasoline, Diesel, Blends, Principal Component Analysis.

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
1. Introdução	14
1.1. Introdução geral.....	14
1.2. Motivação	16
1.3. Objetivos.....	17
2. Revisão bibliográfica	18
2.1. Estrutura e propriedades do butanol.....	18
2.2. Produção do butanol	21
2.2.1. Processo petroquímico.....	22
2.2.2. Fermentação	24
2.2.3. Conversão catalítica	27
2.3. Efeitos dos oxigenados nas propriedades combustíveis	29
2.3.1. Equilíbrio de fases álcool - hidrocarbonetos	29
2.3.2. Densidade e fluidez	30
2.3.3. Densidade de energia	34
2.3.4. Volatilidade	36
2.3.5. Combustão em ciclo Otto	41
2.3.6. Auto-ignição em ciclo Diesel	43
2.4. Análise exploratória	45
2.4.1. Ferramentas de classificação.....	45
2.4.2. Análise de componentes principais (PCA)	46
2.4.3. Aplicações da PCA no estudo de combustíveis.....	47
3. Materiais e métodos	51
3.1. Preparação das misturas com o butanol.....	51
3.1. Testes preliminares de miscibilidade	52
3.2. Ensaio de caracterização das misturas.....	53
3.2.1. Massa específica a 20 °C.....	53

	vii
3.2.2. Calor de combustão	54
3.2.3. Viscosidade cinemática a 40 °C.....	57
3.2.4. Pressão de vapor a 37,8 °C	58
3.2.5. Destilação à pressão atmosférica	58
3.2.6. Número de octano e índice antidetonante	59
3.2.7. Ponto de fulgor Tag	60
3.2.8. Número de cetano derivado	60
3.1. Análise de componentes principais (PCA).....	62
4. Resultados e discussão	64
4.1. Miscibilidade butanol-hidrocarbonetos.....	64
4.2. Características dos grupos 1 e 2.....	65
4.2.1. Massa específica.....	65
4.2.2. Poder calorífico superior.....	66
4.2.3. Volatilidade	69
4.2.4. Poder antidetonante	79
4.3. Características dos grupos 3 a 6.....	83
4.3.1. Massa específica.....	83
4.3.2. Poder calorífico superior.....	86
4.3.3. Viscosidade	87
4.3.4. Volatilidade	90
4.3.5. Inflamabilidade	104
4.3.6. Qualidade de auto-ignição	107
4.4. Gráficos de escores e pesos (PCA).....	110
5. Conclusões	122
6. Bibliografia.....	125
APÊNDICE A - Cálculo da pureza dos reagentes.....	130
APÊNDICE B - Tabelas de composição das misturas.....	138
APÊNDICE C - Tabelas de resultados das características.	145
ANEXO - Síntese dos compostos nitro-derivados.....	155

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

- ABE - Acetona-Butanol-Etanol
- Acetil-CoA - Acetilcoenzima A
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM - *American Society for Testing and Materials*
- Butiril-CoA - Butirilcoenzima A
- C₅ - Hemicelulose
- C₆ - Celulose
- CG - Cromatografia a gás
- PC - *Principal Component* - Componente Principal
- DVPE - *Dry Vapor Pressure Equivalent* - Pressão de Vapor Equivalente (em condição a seco)
- EN - *European Standard* - Norma Européia
- ETBE - Etil terc-butil éter
- IAD - Índice Antidetonante
- IEA - International Energy Agency - Agência de Energia Internacional
- IQT-LM - *Ignition Quality Tester - Laboratory Model* - Equipamento de teste de ignição
- ME - Massa Específica
- MON - *Motor Octane Number* - Número de Octano Motor
- MTBE - Metil terc-butil éter
- NFPA - *National Fire Protection Association* - Associação Nacional de Proteção contra Incêndios
- NC - Número de Cetano
- NCD - Número de Cetano Derivado
- NOx - Óxidos de Nitrogênio
- NR-20 - Norma Regulamentadora Nº 20 - Ministério do Trabalho e Emprego
- PA - Pró-Análise
- PCA - *Principal Component Analysis* - Análise de Componentes Principais
- PCS - Poder Calorífico Superior
- PFulgor - Ponto de Fulgor
- pH - Potencial Hidrogeniônico
- PVR - Pressão de Vapor Reid
- R² - Coeficiente de Determinação
- RBC - Rede Brasileira de Calibração
- RON - *Research Octane Number* - Número de Octano Pesquisa
- S10 - diesel com até 10 mg kg⁻¹ (ppm) de enxofre
- S500 - diesel com até 500 mg kg⁻¹ (ppm) de enxofre
- TAME - Metil terc-amil éter
- TX - Temperatura de destilação correspondente a um volume X % evaporado ou recuperado
- VC - Viscosidade Cinemática

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos isômeros do butanol.....	19
Tabela 2. Padrões comerciais de butanol.....	51
Tabela 3. Composição das misturas de acordo com o grupo.....	52
Tabela 4. Dimensões das matrizes de dados ($n \times p$) para cada grupo.	62
Tabela 5. Resultados dos testes de extração em água.....	64
Tabela 6. Massa específica dos grupos 1 e 2.....	65
Tabela 7. Calibração do calorímetro Parr 6725/6772.	67
Tabela 8. Poder calorífico superior dos grupos 1 e 2.	67
Tabela 9. Pressão de vapor equivalente dos grupos 1 e 2.....	69
Tabela 10. Temperaturas de destilação do grupo 1.	74
Tabela 11. Temperaturas de destilação do grupo 2.	75
Tabela 12. Octanagem (MON, RON e IAD) do grupo 1.	80
Tabela 13. Octanagem (MON, RON e IAD) do grupo 2.	80
Tabela 14. Massa específica dos grupos 3 e 4.....	84
Tabela 15. Massa específica dos grupos 5 e 6.....	84
Tabela 16. Poder calorífico superior dos grupos 3 a 6.	86
Tabela 17. Viscosidade cinemática dos grupos 3 e 4.....	88
Tabela 18. Viscosidade cinemática dos grupos 5 e 6.....	88
Tabela 19. Temperaturas de destilação do grupo 3.	93
Tabela 20. Temperaturas de destilação do grupo 4.	94
Tabela 21. Temperaturas de destilação do grupo 5.	100
Tabela 22. Temperaturas de destilação do grupo 6.	100
Tabela 23. Ponto de fulgor dos grupos 3 e 4.	105
Tabela 24. Ponto de fulgor dos grupos 5 e 6.	105
Tabela 25. Número de cetano derivado dos grupos 3 e 4.....	107
Tabela 26. Número de cetano derivado dos grupos 5 e 6.....	107
Tabela 27. Número de cetano derivado após aditivação com nitro-derivados sintéticos.....	110
Tabela 28. Representação numérica das misturas dos grupos 1 e 2 no gráfico de escores...	110
Tabela 29. Representação numérica das misturas dos grupos 3 e 4 no gráfico de escores...	111
Tabela 30. Representação numérica das misturas dos grupos 5 e 6 no gráfico de escores...	111
Tabela A1. Condições de análise do cromatógrafo Agilent 6890.	130
Tabela A2. Cálculo da pureza do padrão de n-butanol Vetec.	131
Tabela A3. Cálculo da pureza do padrão de iso-butanol Merck.	132
Tabela A4. Cálculo da pureza do padrão de n-butanol Impex.....	133
Tabela A5. Cálculo da pureza do padrão de iso-butanol Química Moderna.	134
Tabela A6. Composição - Grupo 1.....	138

	x
Tabela A7. Composição - Grupo 2.....	139
Tabela A8. Composição - Grupo 3.....	140
Tabela A9. Composição - Grupo 4.....	141
Tabela A10. Composição - Grupo 5.....	142
Tabela A11. Composição - Grupo 6.....	143
Tabela A12. Composição - Grupo 3 complementar - (IQT).....	144
Tabela A13. Massa específica do grupo 1.....	145
Tabela A14. Massa específica do grupo 2.....	145
Tabela A15. Pressão de vapor equivalente do grupo 1.....	146
Tabela A16. Pressão de vapor equivalente do grupo 2.....	146
Tabela A17. Octanagem do grupo 1.....	147
Tabela A18. Octanagem do grupo 2.....	148
Tabela A19. Massa específica do grupo 3.....	149
Tabela A20. Massa específica do grupo 4.....	149
Tabela A21. Massa específica do grupo 5.....	150
Tabela A22. Massa específica do grupo 6.....	150
Tabela A23 . Poder calorífico dos grupos 1 e 2.....	151
Tabela A24. Poder calorífico dos grupos 3 a 6.....	152
Tabela A25. Viscosidade cinemática do grupo 3.....	153
Tabela A26. Viscosidade cinemática do grupo 4.....	153
Tabela A27. Viscosidade cinemática do grupo 5.....	154
Tabela A28. Viscosidade cinemática do grupo 6.....	154
Tabela A29. Legendas dos esquemas das Figuras 9A a 12A.....	156

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas isoméricas do butanol.....	18
Figura 2. Processos petroquímicos de produção do butanol: (a) síntese oxo, (b) síntese Reppe e (c) hidrogenação do crotonaldeído.	23
Figura 3. Processo de produção do biobutanol.	25
Figura 4. Mecanismo da acidogênese por Clostridium.....	26
Figura 5. Reação de conversão catalítica do etanol a 1-butanol. Adaptada da referência 72. ...	28
Figura 6. Viscosidade cinemática medida para as diferentes misturas álcool-diesel.....	34
Figura 7. Comparação das curvas de destilação do diesel e das misturas etanol-diesel.	38
Figura 8. Comparação das curvas de destilação do diesel com 10 %, em volume, de etanol e 5 %, em volume, de co-solventes.	38
Figura 9. Pressão de vapor (DVPE previsto) de misturas dos isômeros do butanol com a gasolina.	39
Figura 10. Representação da matriz de dados X decomposta em produto de vetores de escores "scores" e pesos "loadings".	47
Figura 11. Gráfico de escores PC1 x PC2.	47
Figura 12. Gráfico de (a) escores PC1 x PC2 e (b) pesos (PC1 x PC2 e PC1 x PC3).	48
Figura 13. Gráfico (a) dos escores das três primeiras componentes e (b) dos pesos das características analisadas para o diesel.	49
Figura 14. Diagrama esquemático do (a) calorímetro semi-micro Parr 6725/6772 e (b) bomba de oxigênio 1109A.....	55
Figura 15. Diagrama esquemático do IQT (<i>Ignition Quality Tester</i>).	61
Figura 16. Massa específica das misturas dos grupos 1 e 2 em função do teor de butanol.....	66
Figura 17. Poder calorífico superior do grupo 1 em relação ao da gasolina A e dos padrões de 1-butanol e etanol.....	68
Figura 18. Poder calorífico superior do grupo 2 em relação ao da gasolina A e dos padrões de 2-metil-1-propanol e etanol.	68
Figura 19. Pressão de vapor equivalente (DVPE) das misturas dos grupos 1 e 2 em função do teor de butanol. A ANP especifica um limite máximo de 69,0 kPa para a gasolina tipo C comum.	70
Figura 20. Comparação das curvas de destilação da gasolina A (linha preta) com a de misturas com aprox. 10, 20 e 30 %, em volume, de 1-butanol (linha vermelha).....	72
Figura 21. Comparação das curvas de destilação da gasolina A (linha preta) com a de misturas com aprox. 10, 20 e 30 %, em volume, de 2-metil-1-propanol (linha vermelha).	73
Figura 22. Temperatura dos 10 % evaporados (T10) em função do teor de butanol em gasolina A.	76
Figura 23. Temperatura dos 50 % evaporados (T50) em função do teor de butanol em gasolina A.	77

Figura 24. Temperatura dos 90 % evaporados (T90) em função do teor de butanol em gasolina A.	78
Figura 25. Temperatura do ponto final de ebulição (PFE) em função do teor de butanol em gasolina A.	79
Figura 26. Número de octano motor (MON) em função do teor de butanol em gasolina A.	81
Figura 27. Número de octano pesquisa (RON) em função do teor de butanol em gasolina A.	82
Figura 28. Índice antidetonante (IAD) em função do teor de butanol em gasolina A.	83
Figura 29. Massa específica das misturas dos grupos 3 a 6 em função do teor de butanol.	85
Figura 30. Poder calorífico superior dos grupos 3 e 4 em relação ao do óleo diesel A S10.	87
Figura 31. Poder calorífico superior dos grupos 5 e 6 em relação ao do óleo diesel A S500.	87
Figura 32. Viscosidade cinemática das misturas dos grupos 3 a 6 em função do teor de butanol.	89
Figura 33. Comparação das curvas de destilação do diesel A S10 (linha preta) com a de misturas com aprox. 10,0 e 20,0 %, em volume, de 1-butanol (linha vermelha).	91
Figura 34. Comparação das curvas de destilação do diesel A S10 (linha preta) com a de misturas com aprox. 10, 20 e 30 %, em volume, de 2-metil-1-propanol (linha vermelha).	92
Figura 35. Temperaturas de destilação das misturas do grupo 4.	95
Figura 36. Temperatura dos 50 % recuperados (T50) em função do teor de butanol em diesel A S10.	96
Figura 37. Temperatura dos 95 % recuperados (T95) em função do teor de butanol em diesel A S10.	97
Figura 38. Comparação das curvas de destilação do diesel A S500 (linha preta) com a de misturas com 10,0, 20,0 e 30,0 %, em volume, de 1-butanol (linha vermelha).	98
Figura 39. Comparação das curvas de destilação do diesel A S500 (linha preta) com a de misturas com 10,0 e 20,0 %, em volume, de 2-metil-1-propanol (linha vermelha).	99
Figura 40. Temperatura dos 10 % recuperados (T10) em função do teor de butanol em diesel S500.	101
Figura 41. Temperatura dos 50 % recuperados (T50) em função do teor de butanol em diesel A S500.	102
Figura 42. Temperatura dos 85 % recuperados (T85) em função do teor de butanol em diesel A S500.	103
Figura 43. Temperatura dos 90 % recuperados (T90) em função do teor de butanol em diesel S500.	104
Figura 44. Ponto de fulgor das misturas dos grupos 3 a 6 em função do teor de butanol em diesel A.	106
Figura 45. Número de cetano derivado das misturas dos grupos 3 a 6 em função do teor de butanol.	108
Figura 46. Registros de deslocamento da agulha do injetor, em polegadas (linha azul) e da pressão na câmara de combustão, em psi (linha preta) durante 1 ciclo de combustão do: (a)	

diesel S10 e misturas do grupo 3 com (b) 10 %, (c) 20 % e (d) 30 % de butanol, respectivamente.	109
Figura 47. Gráfico de (a) escores das amostras dos grupos 1 e 2 em função da componente principal 1 (PC1) e (b) pesos de cada variável em relação a PC1.	112
Figura 48. Gráfico de (a) escores das componentes principais 2 e 3 (PC2 x PC3) para as amostras do grupo 1 e 2 e (b) pesos de cada variável em relação a PC2 x PC3.	115
Figura 49. Gráfico de (a) escores das amostras dos grupos 3 e 4 em função da componente principal 1 (PC1) e (b) pesos de cada variável em relação a PC1.	117
Figura 50. Gráfico de (a) escores das componentes principais 2 e 3 (PC2 x PC3) para as amostras do grupo 3 e 4 e (b) pesos de cada variável em relação a PC2 x PC3.	118
Figura 51. Gráfico de (a) escores das amostras dos grupos 5 e 6 em função da componente principal 1 (PC1) e (b) pesos de cada variável em relação a PC1.	120
Figura 52. Gráfico de (a) escores das componentes principais 2 e 3 (PC2 x PC3) para as amostras do grupo 5 e 6 e (b) pesos de cada variável em relação a PC2 x PC3.	121
Figura A1. Cromatograma do padrão de 1-butanol Impex, lote 0101/13.	135
Figura A2. Cromatograma do padrão de FR – Impex lote 0101/13.	135
Figura A3. Cromatograma do padrão de 2-metil-1-propanol - Quím. Moderna, lote 12320.	135
Figura A4. Cromatograma do padrão de FR - Quím. Moderna, lote 12320.	136
Figura A5. Cromatograma do padrão de 1-butanol - Vetec, lote 1205448.	136
Figura A6. Cromatograma do padrão de FR - Vetec, lote 1205448.	137
Figura A7. Cromatograma do padrão de 2-metil-1-propanol - Merck, lote 010097.	137
Figura A8. Cromatograma do padrão de FR - Merck, lote 010097.	137
Figura A9. Esquema da reação de epoxidação do biodiesel para a síntese de nitro-derivados.	155
Figura A10. Esquema da reação de abertura do epóxido por hidrólise para a síntese de nitro-derivados.	155
Figura A11. Esquema da reação de abertura do epóxido por solvólise para a síntese de nitro-derivados.	155
Figura A12. Esquema da reação de nitração do produto (a) solvolisado e (b) hidrolisado, partindo-se dos compostos hidroxilados (N3) e metoxilados (N2).	156

1. Introdução

1.1. Introdução geral

Ao longo das últimas décadas, diferentes alternativas de combustíveis líquidos têm sido investigadas para substituição completa ou parcial de combustíveis fósseis¹, motivadas pela alta oscilação dos preços do petróleo no mercado mundial e fatores de ordem ambiental, como o efeito estufa e o aquecimento global². Ambientalmente, os alcoóis possuem especial potencial para a redução dos níveis de emissões provenientes de motores de combustão interna, já que contêm menores teores de carbono e enxofre e mais oxigênio que os tradicionais combustíveis fósseis³, favorecendo a formação de mais dióxido de carbono (CO₂) na queima ao invés de partículas ricas em carbono.

A proposta de uso de compostos oxigenados em combustíveis não é recente e vem sendo investigada há, pelo menos, mais de meio século⁴. Desde então, uma série de estudos tem avaliado os efeitos que o oxigênio exerce sobre as propriedades de combustão e emissões. Os éteres terc-butílicos e terc-amílicos (MTBE, ETBE e TAME), éteres glicólicos, alcoóis e ésteres de ácidos graxos (biodiesel) têm sido os compostos mais comumente testados ou empregados comercialmente.

O butanol é um produto de ampla aplicação industrial que tem despertado crescente interesse de pesquisadores em todo o mundo pelo seu potencial como combustível⁵. Hoje, o butanol é tradicionalmente usado na produção de plastificantes, tintas e vernizes, cosméticos, fluidos hidráulicos, drogas, antibióticos, hormônios, vitaminas, como intermediário químico da produção de butil acrilato e metacrilato e, adicionalmente, como um extrator na produção de fármacos^{1,2}.

O grande entusiasmo pelo butanol tem sido justificado pela particular similaridade de suas propriedades combustíveis com aquelas da gasolina, sendo, por vezes, denominado como “gasolina do futuro” ou “biogasolina”. É tradicionalmente considerado pela indústria e pelo mercado como um biocombustível que pode ser transportado pela mesma infraestrutura dutoviária de distribuição dos derivados de petróleo e compatível com a tecnologia dos motores automotivos convencionais^{6,7}. Estas características reduzem a necessidade de investimentos e, conseqüentemente, o custo final do butanol. Diversos estudos têm investigado os efeitos do butanol em motores de ignição por centelha⁸⁻¹⁸.

A atenção de pesquisadores tem se estendido também à possibilidade de uso do butanol em misturas com o diesel^{3-4,19-30}, tendo em vista que as suas propriedades superiores o promovem a um novo patamar, capaz de superar algumas barreiras observadas no passado

para outros álcoois de menor cadeia carbônica³. Durante a década de 1970, o metanol e etanol foram considerados os melhores componentes para mistura com o diesel, porém fatores como a baixa solubilidade em hidrocarbonetos, alta higroscopicidade, menor massa específica, baixo número de cetano (que retarda a ignição) e elevado número de octano foram limitantes ao avanço dessas misturas^{10,19}. Muitas investigações na época foram iniciadas para resolver estes problemas e uma opção foi a utilização de aditivos. Além da massa específica e viscosidade, compatíveis com a do diesel, o butanol apresenta satisfatória solubilidade em hidrocarbonetos mais pesados e, por possuir um número de cetano moderado, possibilita a sua adição no diesel em maiores proporções⁴.

Atualmente, a União Européia e os EUA já possuem previsão legal para o uso do butanol como componente de mistura a combustíveis para uso automotivo, regulamentação incentivada pelas rigorosas políticas internas para a redução da dependência de derivados fósseis e das emissões causadoras do efeito estufa. O escopo da especificação européia - EN 228³¹ - enquadra combustíveis contendo volume de até 7,0 % de 2-metil-1-propanol (isobutanol) e 15,0 % de 2-metil-2-propanol (*terc*-butanol) limitados a um teor máximo de oxigenados de 3,7 % em massa. Nos Estados Unidos, a Norma ASTM D7862³² especifica o butanol destinado a misturas com a gasolina, na faixa de 1,0 % a 12,5 %, em volume, enquanto a ASTM D7875³³ fornece um método de determinação do teor de butanol e acetona em butanol por cromatografia gasosa, destinado a misturas com a gasolina.

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pela regulamentação e fiscalização da qualidade dos combustíveis, que atualmente especifica dois tipos de gasolina e dois tipos de diesel. Conforme definição da Resolução ANP 40/2013³⁴, a gasolina tipo A, isenta de componentes oxigenados, é restrita à refinarias, petroquímicas e formuladores, enquanto a gasolina tipo C, misturada ao etanol anidro em proporção definida pela legislação, é aquela comercializada no varejo em postos revendedores.

De acordo com a Resolução ANP 50/2013³⁵, o diesel pode ser do tipo A, isento de biodiesel e restrito à refinarias, petroquímicas e formuladores, ou do tipo B, misturado ao biodiesel em proporção definida pela legislação. O diesel pode, ainda, ser diferenciado com base em seu teor de enxofre, como S10, quando o teor máximo não exceder 10 mg kg⁻¹ (ppm) e como S500 quando o teor máximo não exceder 500 mg kg⁻¹ (ppm). O diesel S10 é um produto mais recente no mercado e foi concebido para atender a novos motores diesel projetados com tecnologia para reduzir a emissão de materiais particulados e óxidos de nitrogênio (NOx).

As misturas do butanol com combustíveis derivados do petróleo são definidas pela ANP como novos combustíveis. A Resolução ANP N^o 21/2016³⁶ define um combustível experimental como: "um combustível ou biocombustível, puro ou em mistura, que ainda não

possui especificação da ANP". Menciona, ainda, que "a introdução de novos combustíveis no mercado deve ser precedida de testes controlados, que fundamentem futuras especificações para sua comercialização".

1.2. Motivação

Apesar de toda a atenção que vem recebendo no cenário energético internacional em seus inúmeros estudos sobre emissões, desempenho e combustão do butanol como combustível automotivo, no Brasil os incentivos, investimentos e pesquisas nessa área são ainda muito limitados, o que torna este estudo ainda mais desafiador e inovador. No campo acadêmico nacional, um simples levantamento da produção científica sobre o tema, em periódicos especializados, revela a escassez de estudos na área.

Recentes aprimoramentos nas rotas de produção do biobutanol por fermentação de biomassa e do processo de conversão catalítica têm trazido novas expectativas ao mercado, pela possibilidade de torná-lo um produto muito de menor custo e, portanto, mais competitivo a médio prazo. Entre os principais benefícios do butanol são citados^{2,37-38}:

- (1) densidade energética e número de octano compatíveis com a gasolina;
- (2) menor pressão de vapor em relação a outros álcoois de menor cadeia carbônica, garantindo transporte e manuseio mais seguros em elevadas temperaturas;
- (3) boa solubilidade em hidrocarbonetos e baixa em água, minimizando problemas operacionais como o "*blend wall*" (limite de mistura na gasolina), corrosividade e separação de fases;
- (4) menor impacto ambiental comparado a hidrocarbonetos.

No caso do Brasil, a proposta de implementação de combustíveis como o butanol vai ao encontro de programas governamentais nacionais como a Política Nacional de Biocombustíveis – RenovaBio do Ministério de Minas e Energia, que promove uma produção eficiente de biocombustíveis com maior energia e menor emissão de CO₂. Não podemos deixar de citar, também, o fato de o país ser um dos pioneiros na tecnologia dos motores *flex-fuel*, o que, a princípio, poderia permitir o uso do butanol em maiores proporções de misturas, ou mesmo puro, como ocorre hoje com o etanol hidratado combustível.

1.3. Objetivos

O presente estudo tem o objetivo central de investigar os benefícios e limitações do butanol como um componente de mistura com a gasolina e o óleo diesel para o uso automotivo, sob a perspectiva da especificação brasileira, contribuindo para o desenvolvimento de novos combustíveis alternativos no Brasil. Como objetivos específicos há especial interesse em:

- I. Avaliar os efeitos individuais dos isômeros 1-butanol (linear) e 2-metil-1-propanol (ramificado) sobre as propriedades das misturas em gasolina e diesel, em proporções de até 30 % em volume.
- II. Analisar as propriedades combustíveis de todas as misturas em gasolina e diesel e comparar com os critérios de qualidade estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o órgão regulador no Brasil.
- III. Identificar a interdependência e significância das propriedades em misturas com o mesmo tipo de matriz combustível (gasolina ou diesel).

2. Revisão bibliográfica

2.1. Estrutura e propriedades do butanol

O butanol é um álcool superior com quatro carbonos em sua estrutura e um grupo funcional hidroxila (-OH). Existe na forma de quatro isômeros: 1-butanol (n-butanol), 2-butanol (sec-butanol), 2-metil-1-propanol (isobutanol) e 2-metil-2-propanol (*tert*-butanol), de igual peso molecular (74,1216 g/mol), fórmula ($C_4H_{10}O$) e quantidade de energia, porém com diferenças na estrutura das moléculas (linear ou ramificada) e posição do grupo hidroxila, que afetam diretamente suas propriedades⁴. As estruturas dos isômeros são mostradas na Figura 1.

Todas as formas isoméricas consistem de uma porção apolar hidrofóbica (grupo alquil) e uma extremidade polar hidrofílica, do grupo hidroxila. O percentual de oxigênio na estrutura do butanol é de 21,6 %, em massa. Dentre os isômeros, o 1-butanol e o 2-metil-1-propanol têm sido os mais extensivamente estudados na literatura para aplicação como combustível e serão, aqui também, as formas abordadas.

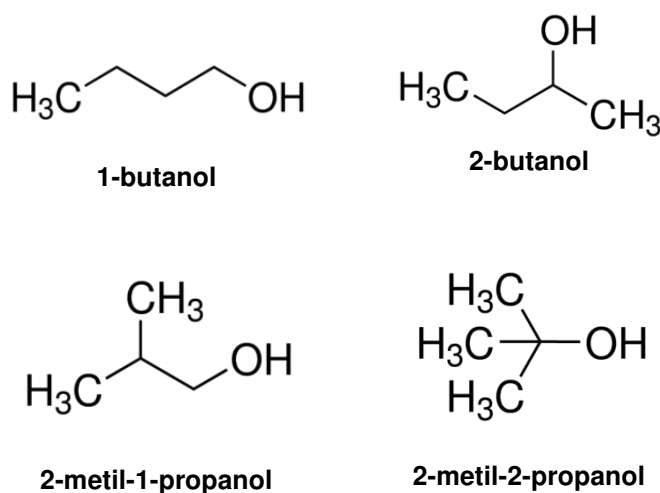


Figura 1. Estruturas isoméricas do butanol. Adaptada da referência 39.

O 1-butanol é formado por uma cadeia carbônica linear, enquanto o 2-metil-1-propanol é composto por uma cadeia ramificada, ambos com o grupo hidroxila posicionado em carbonos terminais. A estrutura linear do 1-butanol confere à molécula uma maior área superficial e interações intermoleculares de van der Waals mais fortes entre os grupos funcionais hidroxila, as denominadas ligações hidrogênio. Essa maior interação significa uma maior energia necessária para o rompimento das ligações, o que justifica os maiores pontos de fusão e

ebulição do 1-butanol em relação ao 2-metil-1-propanol⁴⁰. Os mesmos fenômenos explicam a maior entalpia de vaporização e menor pressão de vapor do isômero linear. A Tabela 1^{4,39,41-43}, consolidada a partir de diferentes referências, apresenta uma comparação das principais propriedades que descrevem cada um dos quatro isômeros do butanol.

Tabela 1. Propriedades dos isômeros do butanol. Adaptada das referências 4,36,38-40.

Propriedade	1-butanol	2-butanol	2-metil-1-propanol	2-metil-2-propanol
Cor	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor
Peso molecular (g mol ⁻¹)	74,12	74,12	74,12	74,12
Ponto de fusão (°C)	-89,8	-114,7	-108,0	25,8
Ponto de ebulição (°C)	118,0	99,0	108,0	82,3
Entalpia de vaporização (kJ kg ⁻¹) em T_{ebul}	582	551	566	527
Poder calorífico inferior (MJ kg ⁻¹)	33,07	33,07	33,07	33,07
Pressão de vapor a 25 °C (kPa)	0,933	2,440	1,387	5,426
Massa específica a 25 °C (kg m ⁻³)	806,0	802,6	797,8	781,2
Viscosidade (MPa s) a 25 °C	2,571	2,998	3,333	4,438
Solubilidade em água (g 100 mL ⁻¹)	7,7	8,0	8,7	12,5
Ponto de fulgor (°C)	35	24	28	11
Limites de inflamabilidade vol.%	1,4–11,2	1,7–9,8	1,6–10,9	2,4–8,0
Temperatura de auto-ignição (°C)	343,0	406,1	415,6	477,8
Número de Octano Motor (MON)	78	32	94	89
Número de Octano Pesquisa (RON)	96	101	113	105

Tanto a massa específica quanto a viscosidade são propriedades físicas que dependem das interações entre as moléculas. As ramificações reduzem as interações entre as cadeias carbônicas, dificultando a aproximação de moléculas vizinhas, enquanto a estrutura linear favorece uma maior aproximação, gerando assim um líquido mais agregado e, portanto, mais denso. Esse fato explica a maior massa específica do 1-butanol em relação ao 2-metil-1-propanol.

De forma análoga, um aumento na viscosidade poderia ser esperado para o 1-butanol em relação ao 2-metil-1-propanol, mas, como observado na Tabela 1, não é o que ocorre. De acordo com D'Aprano *et al.*,⁴⁴ o aumento na ramificação da cadeia do álcool em relação ao seu isômero linear também tem o efeito de tornar os oligômeros formados (associação das moléculas de álcool) mais volumosos e, portanto, com menor facilidade para fluir. Portanto, a

ramificação presente no 2-metil-1-propanol contribui para sua maior viscosidade em relação ao isômero de cadeia normal, o 1-butanol. A viscosidade dos isômeros do butanol é maior do que aquela observada comumente para a gasolina e semelhante à viscosidade do diesel.

Devido à característica polar dos alcoóis e sua afinidade pela água, a solubilidade água-combustível se torna um fator muito importante. Problemas relacionados à corrosão de componentes selantes e plásticos do motor e separação de fases em baixas temperaturas são comumente relatados quando a água está presente no combustível. Apesar da presença do grupo funcional hidroxila, as solubilidades em água tanto do 1-butanol como do 2-metil-1-propanol são bastante limitadas, porém possuem boa inter-solubilidade com a gasolina ou diesel, sem a necessidade do uso de aditivos³⁹. Isso porque, comparado a outros alcoóis como o metanol e etanol, o butanol possui uma maior cadeia de hidrocarbonetos, o que significa mais átomos de carbono em relação ao oxigênio, tornando a molécula menos polar. A solubilidade levemente menor do 1-butanol em água em relação ao 2-metil-1-propanol pode ser explicada novamente pela sua estrutura linear, que confere uma maior área superficial da porção apolar da molécula e, portanto, uma menor afinidade pela água.

A baixa higroscopicidade do butanol é um importante fator, desejável para o transporte do combustível no sistema de distribuição e no armazenamento, principalmente em prazos mais longos. Em um teste de extração aquosa, realizado no estudo de Christensen *et al.*,⁴⁵ verificou-se que cerca de 4 a 8 % dos isômeros do butanol testados puderam ser extraídos da gasolina para a fase aquosa, um percentual menor que o extraído de etanol e propanol, porém maior que o de outros oxigenados como o 2-metilfurano e 2,5-dimetilfurano, de solubilidade em água praticamente negligenciáveis.

Por terem mesma a composição química ($C_4H_{10}O$), os isômeros do butanol possuem igual poder calorífico, ou seja, produzem a mesma quantidade de energia (calor) quando 1 quilograma dos mesmos entram em combustão, em excesso de ar. O poder calorífico pode ser classificado como superior, quando a energia gasta para vaporizar a água é incluída nos cálculos ou inferior, quando somente a energia produzida na forma de calor é considerada. Em motores automotivos, a temperatura de combustão é muito elevada e a água sempre se encontra no estado vapor, razão pela qual um combustível é comumente avaliado pelo poder calorífico inferior. Esta propriedade tem forte relação com a potência máxima atingida pelo motor durante sua operação^{46,47}.

Estudos sobre a combustão de componentes típicos dos combustíveis mostram que alcanos ramificados têm menor tendência de auto-ignição do que os correspondentes alcanos lineares. Este fato pode ser explicado por dois fatores relacionados à reação de combustão: 1) forças de interação do composto com o oxigênio do ar; 2) estabilidade do radical formado. Como já citado, as cadeias carbônicas ramificadas possuem menor área superficial em relação às lineares, o que reduz as interações da molécula com o oxigênio e, conseqüentemente, a probabilidade de uma reação bimolecular entre as duas moléculas, iniciando a combustão.

Adicionalmente, a combustão de moléculas ramificadas favorece a formação de radicais terciários, mais estáveis, reduzindo a probabilidade da mistura ar-combustível queimar tão rapidamente a ponto de uma explosão ocorrer⁴⁸.

Analogamente, isto justifica o fato de o 2-metil-1-propanol apresentar um maior poder antidetonante em relação ao seu equivalente isômero linear. Como observado por Irimescu⁴⁹, o número de octano do 2-metil-1-propanol é superior ao da gasolina comum e comparável ao de uma tipo Premium, o que o torna um excelente componente para incremento da octanagem de misturas.

2.2. Produção do butanol

A descoberta do processo de obtenção do butanol data de 1861 quando Louis Pasteur descobriu uma bactéria capaz de produzir o butanol por fermentação microbiana. Em 1911 Fernbach produziu o butanol utilizando uma cultura isolada, a partir da fermentação de resíduos de biomassa de batata. Entre 1912 e 1914, Chaim Weizmann isolou um microorganismo que ele nomeou como BY e hoje é conhecido como *Clostridium acetobutylicum*, capaz de fermentar o amido (substrato) à acetona, butanol e etanol, com maior rendimento de butanol comparado às culturas de Fernbach. Em 1915 a empresa British Admiralty assumiu a pesquisa iniciada por Weizmann e realizou testes em larga escala em um aparato improvisado, mas sem fornecer as condições apropriadas dos testes em laboratório. A experiência falhou pela falta de esterilidade em todo o sistema. Mais tarde, a empresa British Acetonas Ltd. comprometeu-se em replicar as condições bacteriológicas de laboratório em uma escala comercial usando milho como substrato, produzindo o butanol e a acetona entre abril de 1916 a novembro de 1919^{5,50-51}.

O butanol foi primeiramente difundido em escala industrial na década de 1920, durante a Lei Seca conhecida como a “Era da Proibição” nos Estados Unidos, momento em que a indústria automobilística, em expansão, utilizava subprodutos da produção de etanol como solventes para verniz automotivo. Quando a produção legal do etanol foi interrompida e as correntes de solventes secaram, a indústria descobriu que o butanol poderia atender às suas necessidades⁵².

Por volta de 1945, a fermentação acetona-butanol-etanol (ABE) já ocupava o segundo lugar em importância, atrás apenas da produção do etanol por levedura⁵¹. Após a 2ª Guerra Mundial, entretanto, o processo clássico de fermentação ABE sofreu acirrada competição com a rota de produção petroquímica, que florescia a uma taxa sem precedentes, permitindo a produção do butanol em larga escala e a um preço muito baixo. Estes fatos tornaram a fermentação ABE pouco competitiva economicamente, culminando no abandono do processo ABE no início dos anos 1960^{37,51}. Fatores como o baixo rendimento do processo, fermentações

lentas, alto custo do substrato e recuperação do butanol economicamente desfavorável em virtude de sua baixa pureza no caldo de fermentação, foram também determinantes¹.

Atualmente, quase todo o butanol no mundo tem sido produzido pelo processo petroquímico de hidroformilação, conhecido também como “processo ou síntese oxo”. Entretanto, recentemente algumas instituições de pesquisa e companhias como a americana Dupont e a inglesa British Petroleum têm declarado interesse em retomar a produção do butanol por fermentação ABE em escala industrial^{2,37}. As melhorias e desenvolvimentos nas tecnologias de processos e bioprocessos, em microbiologia aplicada e engenharia genética têm contribuído para a melhoria da competitividade econômica no processo de fermentação para a produção de butanol a partir de biomassa, o biobutanol¹.

A exemplo do etanol, o butanol pode ser produzido tanto por rota petroquímica (petrobutanol) como fermentativa (biobutanol)^{37,53}. Todos os isômeros do butanol podem ser produzidos a partir da rota petroquímica, por diferentes métodos, enquanto o butanol produzido de biomassa geralmente assume uma estrutura de cadeia linear³⁹. Dentre os processos existentes, a hidroformilação petroquímica e a fermentação Acetona-Butanol-Etanol (ABE) são os mais conhecidos, com significativo volume de publicações na literatura. Outras rotas menos comuns, como a conversão catalítica, têm despertado recente interesse de pesquisadores e indústria, especialmente pela possibilidade de produção do butanol a partir do etanol como matéria-prima.

2.2.1. Processo petroquímico

Atualmente, a produção petroquímica do butanol ocorre por três processos industriais mais importantes: a síntese oxo (hidroformilação do propeno), síntese Reppe (carbonilação do propeno) e a hidrogenação do crotonaldeído, mostrados na Figura 2.

A hidroformilação foi descoberta acidentalmente em 1938 por Otto Roelen (1897 – 1993) - pioneiro da catálise homogênea industrial - enquanto estudava a reação de Fischer-Tropsch, a qual denominou “processo ou síntese oxo”. A primeira unidade de produção de químicos por este processo começou a operar quatro anos mais tarde em Merseburg, na Alemanha. Atualmente, esta transformação representa uma das maiores reações catalisadas homogeneamente na indústria e milhões de toneladas de aldeídos e produtos relacionados são preparados a cada ano usando a hidroformilação catalisada por metais de transição. O processo químico de hidroformilação consiste na adição de um gás de síntese (uma mistura de H₂ e CO) a olefinas, na presença de um catalisador de Rh, Co ou Ru para fornecer uma mistura isomérica de aldeídos (1-butanal e 2-metilpropanal), a qual é subsequente submetida a uma hidrogenação catalítica para a formação do butanol (Figura 2a). O produto bruto contém 1-butanol, 2-metil-1-propanol e água e deve ser destilado para obter a especificação do butanol⁵⁴⁻⁵⁵.

A síntese Reppe consiste no processo de carbonilação do propeno, em que o propeno, monóxido de carbono e água reagem a uma pressão de 0,5 a 2×10^6 Pa e temperatura de 100 °C na presença de um catalisador (sal de amônio terciário ou carbonilhidretos de ferro polinucleares) para formar o 1-butanol e o 2-metil-propanol em uma razão de 86:14 (Figura 2b). Por ser um processo de tecnologia mais cara, a síntese oxo ainda tem sido mais bem sucedida⁵⁵.

Outro processo químico para síntese do butanol é através do crotonaldeído, em que duas moléculas de acetaldeído sofrem condensação aldol, a temperatura e pressão ambiente na presença de um catalisador alcalino, para fornecer o intermediário crotonaldeído, o qual é então desidratado e hidrogenado a butanol (Figura 2c). Os aldeídos formados no processo possuem valor como produto final ou como intermediários para a síntese de químicos como alcoóis, ésteres e aminas. Este processo foi muito utilizado até a década de 1950, porém com o desenvolvimento da síntese oxo este processo foi praticamente abandonado⁵⁵⁻⁵⁶.

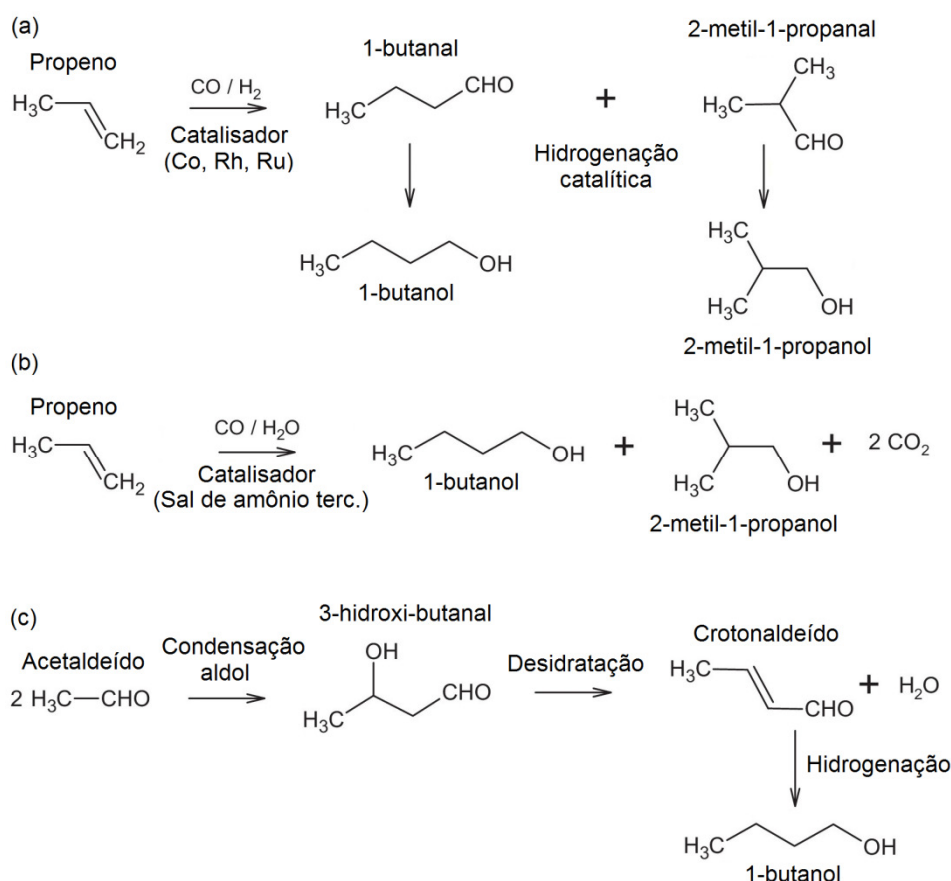


Figura 2. Processos petroquímicos de produção do butanol: (a) síntese oxo, (b) síntese Reppe e (c) hidrogenação do crotonaldeído. Adaptada da referência 55.

Atualmente, a maior parte dos processos de hidroformilação depende de catalisadores a base de Cobalto (Co) ou Ródio (Rh). Entretanto, o aumento na demanda e,

consequentemente, no custo destes materiais, tem resultado no estudo de outros catalisadores alternativos a base de metais de transição tais como Rutênio (Ru), Irídio (Ir), Paládio (Pd), Platina (Pt) e Ferro (Fe) em reações de hidroformilação⁵⁷.

Reações de hidroformilação regioseletivas de olefinas de cadeia longa, catalisada por diferentes compostos a base de Co e Rh modificados e não modificados têm sido discutido na literatura^{56,58}. A seletividade na hidroformilação é uma importante consideração, de forma que os isômeros “normal” (de maior interesse industrial) e “iso” resultam das diferentes formas de inserção do alceno na ligação metal-hidrogênio⁵⁴.

Uma grande variedade de olefinas de cadeias carbônicas entre C₂ a C₁₆ tem sido utilizada como ponto de partida no processo de hidroformilação, sendo o propileno, hepteno e noneno os mais frequentes para a produção do 1-butanol e 2-metil-1-propanol⁵⁹. Embora muitos progressos tenham sido alcançados desde o desenvolvimento de catalisadores metálicos mais eficientes, a hidroformilação continua a ser tema de inúmeros estudos, motivado pela necessidade de aumentar a seletividade dos aldeídos lineares e ramificados, reduzir a formação de subprodutos e obter reações de menor impacto ambiental⁵⁵.

2.2.2. Fermentação

O butanol produzido de biomassa é comumente denominado biobutanol, embora suas propriedades físico-químicas e características sejam absolutamente as mesmas daquelas do butanol obtido do petróleo, por processo petroquímico. O biobutanol pode ser produzido tanto a partir de biomassas tradicionais como a cana-de-açúcar, trigo, milho e soja (biobutanol de primeira geração) como lignocelulósicas, oriunda de resíduos agrícolas, florestais e industriais (biobutanol de segunda geração). A primeira geração de biocombustíveis compete pelo uso da biomassa e terra agrícola com a indústria de alimentos e ração, levantando questões éticas, o que não ocorre para aqueles de segunda geração⁶⁰⁻⁶¹.

A produção dos biocombustíveis de origem lignocelulósica compreende quatro passos principais (Figura 3), realizados de forma separada e sequencial: pré-tratamento, hidrólise, fermentação e recuperação (destilação).

O pré-tratamento da biomassa é uma importante etapa do processo, em que ocorre a ruptura da estrutura rígida da lignina, tornando os oligossacarídeos C₅ (hemicelulose) e C₆ (celulose) acessíveis. Na hidrólise são utilizadas enzimas que possibilitam a separação da celulose e da hemicelulose, quebrando-os da forma polimérica para unidades fermentescíveis. Com isso, os açúcares simples são liberados e a bactéria pode fermentá-los, gerando os produtos: acetona, etanol e butanol, este último componente obtido em maior proporção⁶²⁻⁶³.

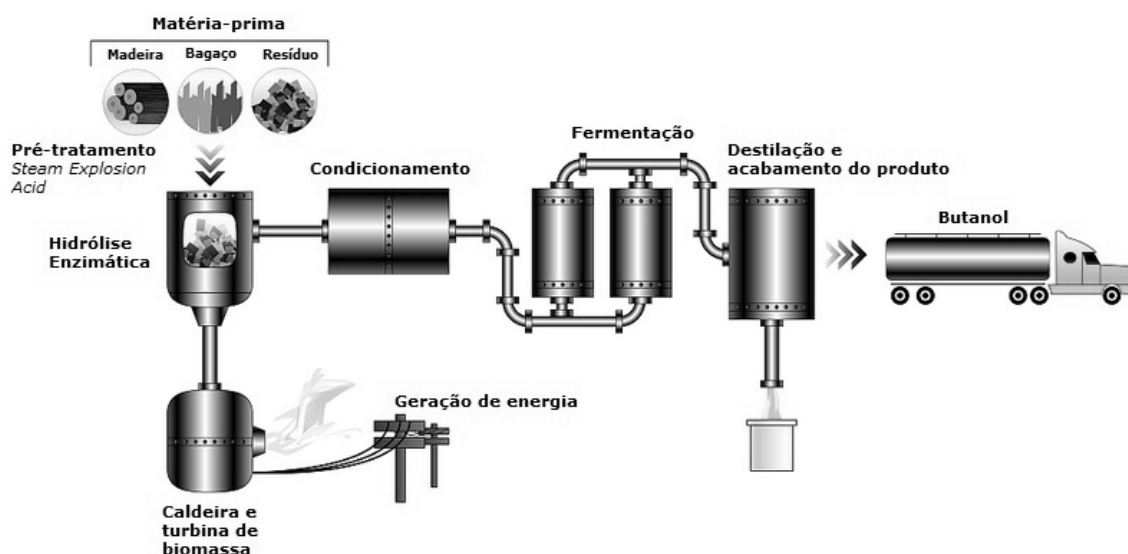


Figura 3. Processo de produção do biobutanol. Adaptada da referência 61.

A celulose, hemicelulose e lignina são os principais constituintes da lignocelulose. A celulose, o principal componente da estrutura vegetal, consiste de uma longa cadeia de moléculas de glicose unidas por ligações glicosídias $\beta(1-4)$. A hemicelulose, segunda mais abundante, não é um composto quimicamente bem definido, mas uma família de polissacarídeos, composta de unidades de monossacarídeos C_5 e C_6 que liga as fibras da celulose em microfibrilas e ligações cruzadas com a lignina, oferecendo resistência à estrutura. Finalmente a lignina, um polímero tridimensional de unidades fenilpropanóides, pode ser considerado como uma cola celular, fornecendo rigidez à parede celular e resistência à estrutura da planta⁶⁴.

A fermentação ABE, a partir de espécies de bactérias anaeróbias pertencente ao gênero *Clostridium*, é um complicado processo multiestágios, controlado tanto por fluxo de carbono quanto de elétron⁶⁵ e com uma série de reações consecutivas e paralelas influenciadas por fatores tecnológicos e controladas por processos redox intracelulares. As fases específicas do metabolismo no processo ABE foram descritas por Tashiro *et al.*,⁶⁵ em um artigo de revisão sobre os recentes avanços e os prospectos futuros para aumento da produção do butanol por fermentação. O metabolismo das bactérias *Clostridium* é muito específico e dividido em duas fases distintas: acidogênese, no qual vários ácidos orgânicos são produzidos e solventogênese, em que solventes são produzidos a partir da reutilização concomitante dos ácidos orgânicos sintetizados⁶⁶ (Figura 4).

1ª Fase: Acidogênese

A glicose é transformada em ácido butírico, CO_2 e H_2 . Concentrando-se no fluxo de carbono, as células crescem rapidamente usando a energia obtida pela formação de ácidos

orgânicos na acidogênese, que são, principalmente, acetato e butirato derivado do acetil-CoA e butiril-CoA, respectivamente. Estes ácidos orgânicos reduzem o pH do caldo da cultura.

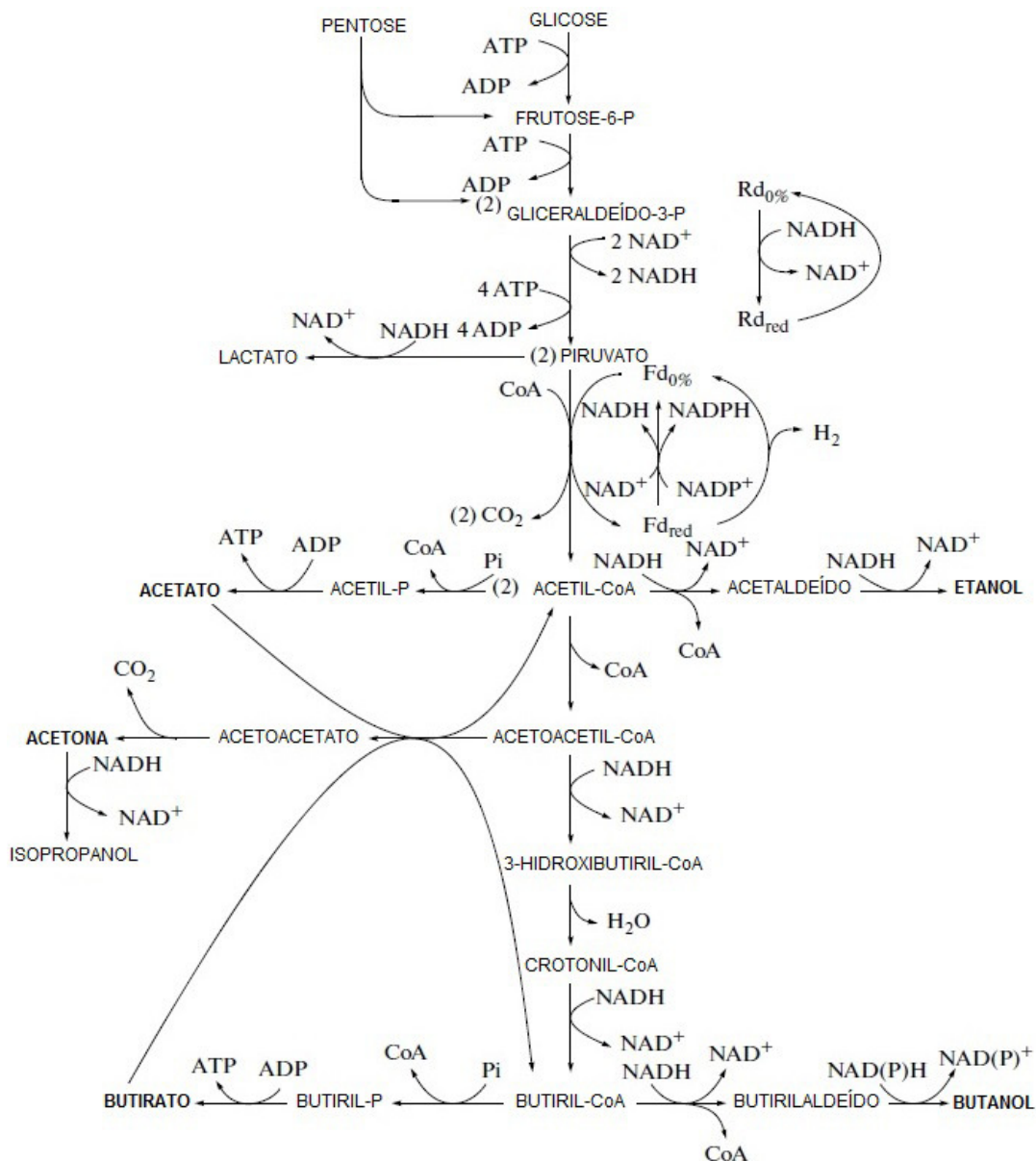


Figura 4. Mecanismo da acidogênese por Clostridium. Adaptada da referência 63.

2ª Fase: Solventogênese

Formação de solventes (etanol, butanol e acetona). A fase de acidogênese é geralmente seguida pela solventogênese, na qual o crescimento da célula entra em uma fase estacionária e o acetato e butirato são convertidos a acetil-CoA e butiril-CoA via transferase CoA ou o caminho reverso de cada produção do ácido orgânico. Como resultado, o pH do

caldo da cultura aumenta, devido a diminuição da concentração de ácidos orgânicos. Finalmente, acetil CoA e butiril-CoA seriam reduzidos a etanol e butanol respectivamente, por desidrogenases específicas. Concentrando-se no fluxo de elétrons, a proteína ferredoxina atua em um importante papel, como carreador de elétrons. Na acidogênese, a ferredoxina reduzida é oxidada por hidrogenase, e após isso, os excessos de elétrons são transmitidos para átomos de hidrogênio para gerar moléculas de hidrogênio. Na solventogênese, esta reação seria diminuída drasticamente; em vez disso, o excesso de dinucleótido de nicotinamida e adenina é gerado e usado como um forte redutor para produzir o etanol e butanol, a partir do acetil-CoA e butiril-CoA, respectivamente.

A recuperação do butanol pode ser realizada por destilação, o que implica em elevados custos em termos de energia, uma vez que este solvente tem um ponto de ebulição bastante elevado. Existem outros métodos que, embora sejam mais atrativos economicamente, não são tão eficientes. Em nível industrial é frequente a opção pela integração de outros métodos além da destilação tais como: extração líquido-líquido, adsorção, *gas-stripping*, osmose reversa, entre outras. Em termos de resíduos produzidos, o hidrogênio pode ser aproveitado para a produção de energia. Parte do CO₂ é recirculado no próprio processo, conseguindo-se minimizar as emissões de CO₂.

A produção do butanol a partir de fontes renováveis, como é o caso da fermentação ABE, ainda enfrenta, hoje, alguns desafios tecnológicos, principalmente em relação à baixa produtividade e concentração do butanol no processo, em razão da inerente toxicidade do butanol para os micro-organismos. Para se ter uma ideia, a produção do etanol via fermentação de leveduras fornece taxas de rendimento cerca de 10 a 30 vezes maior que o correspondente rendimento de obtenção do butanol por fermentação acetona-butanol-etanol (ABE). Isso justifica, em parte, a razão de o etanol ter sido escolhido como fonte alternativa, preferencialmente ao butanol, durante a crise de petróleo nos anos 1970 e 1980. O recente desenvolvimento dos processos fermentativos tem aprimorado o rendimento na produção do butanol, explicando o crescente número de estudos e do interesse do setor sobre o tema^{39,60,67}. A empresa chinesa Cathay Industrial Biotech tem despontado como uma das principais produtoras do biobutanol por fermentação ABE. As empresas Gevo, Butamax, Cobalt e Green Biologics têm investido na expansão de suas instalações para a produção do biobutanol em escala comercial. A Gevo e a Butamax tem o 2-metil-1-propanol como principal produto, enquanto a Cobalt e a Green Biologics, o 1-butanol⁶⁸.

2.2.3. Conversão catalítica

Outra rota de particular interesse industrial e potencialmente viável para a produção do butanol é a conversão catalítica, a qual consiste na condensação catalítica de um substrato

alcoólico leve para obtenção de um álcool de cadeia mais longa (mais pesado), como, por exemplo, a conversão do etanol a 1-butanol⁶⁹.

Duas reações têm sido propostas na literatura para a formação do 1-butanol a partir do etanol: a primeira seria um processo de condensação bimolecular, na qual uma molécula de etanol com sua ligação C-H na posição β é ativada em sítios básicos e condensada com outra molécula de etanol por desidratação; a segunda, mostrada na Figura 5, seria a denominada reação Guerbet, envolvendo três reações sequenciais 1) desidrogenação do etanol a acetaldeído, 2) condensação aldólica do acetaldeído para formar o crotonaldeído e 3) a hidrogenação do crotonaldeído para formar o 1-butanol⁷⁰⁻⁷².

Uma grande variedade de catalisadores a base de rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, níquel, entre outros, tem sido estudada para as reações Guerbet⁷³. Entretanto, a conversão catalítica tem o inconveniente de o etanol ser um substrato especificamente complicado para este tipo de transformação, primeiro porque o etanol é particularmente difícil de desidrogenar e segundo porque a condensação aldólica do acetaldeído é notoriamente difícil de controlar e geralmente leva a misturas de produtos oligoméricos e poliméricos. Estes fatores combinados tornam a seletividade de conversão do etanol a butanol um grande desafio⁷⁰. Alguns progressos têm sido relatados na literatura com seletividade de transformação a 1-butanol superior a 94 % com boa taxa de conversão, a depender das condições de reação.

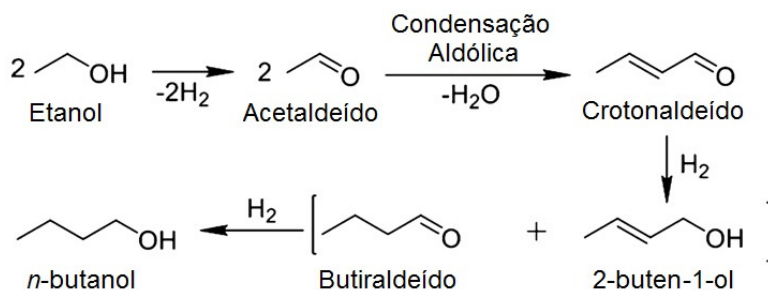


Figura 5. Reação de conversão catalítica do etanol a 1-butanol. Adaptada da referência 72.

Uma das vantagens desta tecnologia, ainda não desenvolvida em escala industrial, é que a planta de butanol pode ser construída próxima da planta de etanol, permitindo a produção do butanol sem interrupção do processo de produção do etanol, ou seja, a conversão não é irreversível como ocorre com outras soluções técnicas. Algumas importantes empresas no mundo, como a Abengoa, Butamax (*joint venture* entre British Petroleum e Dupont) e Gevo têm investido nesta tecnologia.

2.3. Efeitos dos oxigenados nas propriedades combustíveis

2.3.1. Equilíbrio de fases álcool - hidrocarbonetos

Um sistema formado por dois ou mais líquidos pode ou não ser homogêneo, a depender de fatores como concentração de cada componente, natureza molecular, temperatura, pressão, entre outros. Uma mistura líquido-líquido sempre busca a formação mais estável, ou seja, aquela em que há o equilíbrio termodinâmico, de menor energia livre de Gibbs. Essa energia, por sua vez, é matematicamente definida pela expressão $G=H-TS$, e seu diferencial, dG , aplicado a misturas de substâncias, relaciona o diferencial de energia entre a solução e os compostos puros. Logo, se dG for menor que zero, uma mistura monofásica e homogênea é formada, enquanto se for positivo, uma mistura com duas ou mais fases será preferencialmente formada⁷⁴.

O estudo de fases de oxigenados em misturas combustíveis líquidas são temas amplamente abordados na literatura. Letcher *et al.*,⁷⁵ determinaram o diagrama de fases de misturas ternárias álcool-água-gasolina para diferentes tipos de álcoois (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol) em temperaturas variando entre 2 e 40 °C. Os resultados indicaram que o grau de miscibilidade do álcool em água, bem como a composição da fase aquosa resultante da mistura, é fortemente dependente do tipo (natureza) do álcool e da temperatura. O metanol e o etanol mostraram maior miscibilidade em água, enquanto o 1-propanol e o 1-butanol em gasolina.

Em estudo similar, Rajan *et al.*⁷⁶ investigaram o comportamento de misturas ternárias água-etanol-gasolina destinados ao uso em motores de ignição por centelha. Experimentos indicaram que, em temperatura ambiente, até 6 % em volume de água no etanol não comprometem a qualidade da mistura e não ocasiona perda de potência do motor em relação a uma gasolina pura, o que significaria um menor custo com o uso dessas misturas hidratadas. Os autores concluem, porém, que estudos adicionais são necessários para avaliar a influência corrosiva da água na mistura, quando utilizada em longos prazos. Kyriakides *et al.*⁷⁷ testaram a estabilidade de fases de misturas ternárias gasolina-etanol-água e os impactos dessas em termos de emissão de compostos de exaustão, potência e consumo de combustível.

A solubilidade em água e estabilidade de fases de misturas etanol-gasolina foram investigadas por Muziková *et al.*⁷⁸ a partir de testes específicos (*Ince and Kirlsbar*) e de extração com água, respectivamente. Os efeitos da composição de hidrocarbonetos (alcenos e aromáticos) da gasolina e o uso de co-solventes (ETBE) na quantidade de etanol extraído foram avaliados. Três extrações sucessivas com água a 1 % em volume foram suficientes para reduzir o teor de etanol na fase orgânica da mistura a cerca de 30 % do valor original,

confirmando a grande afinidade do etanol pela água. O uso do ETBE foi capaz de minimizar as perdas do etanol para a fase aquosa por co-solvência com a gasolina.

O equilíbrio de fases de misturas entre o etanol e combustíveis hidrocarbonetos foi extensivamente avaliado por French *et al.*⁷⁹. De acordo com os autores, esse tipo de mistura, fortemente não-ideal, possui impacto dramático no comportamento das fases, com consequências na produção, armazenamento, distribuição e uso como combustível. Modelos termodinâmicos, revisão de dados existentes e o estado da arte sobre os efeitos dessas misturas são discutidos.

Estudos em misturas álcool-diesel são também relatados na literatura, como no trabalho de Gerdes *et al.*,⁸⁰ em que misturas do etanol com oito tipos de diesel tiveram a miscibilidade testada. O comportamento das fases foi avaliado a partir da composição e dados de destilação do diesel, que permitiram identificar o aumento da solubilidade do etanol em diesel com a redução da temperatura de 35 % recuperados da destilação (T35) e com o aumento do teor de aromáticos. O estudo aponta que a seleção de um diesel com maior composição de aromáticos pode minimizar problemas de inter-solubilidade com o etanol.

A estabilidade de misturas etanol-diesel foi uma das características abordadas no estudo de revisão de Hansen *et al.*⁸¹. O estudo cita que a temperatura e o teor de água são os dois principais fatores que definem o grau de solubilidade do etanol no diesel e que a prevenção na separação de fases pode ser obtida com o uso de emulsificantes, o qual age suspendendo as pequenas gotículas de etanol para mistura com o diesel ou pela adição de co-solventes, que agem como um agente de ligação para permitir maior compatibilidade molecular e gerar uma mistura homogênea.

Chandra *et al.*⁸² propuseram o uso de microemulsões etanol-acetato de etila-diesel para uso em motores de ignição por compressão, os quais se mostraram estáveis sob uma ampla faixa de temperatura, variando entre 5 e 45 °C. O acetato de etila, utilizado como emulsificante, foi capaz de facilitar a solubilidade entre o etanol e o diesel, podendo suplementar entre 19 e 49 % da composição do diesel, sem qualquer problema observado.

2.3.2. Densidade e fluidez

A densidade absoluta (d) ou massa específica (ρ) de um corpo homogêneo é a razão entre a sua massa e seu volume e pode ser expressa em quilograma por metro cúbico (kg m^{-3}) ou grama por centímetro cúbico (g cm^{-3}). Conceitualmente, o termo "densidade" se aplica a corpos heterogêneos (ocos ou maciços), ou seja, com massa desigualmente distribuída ao longo de sua extensão, ao passo que "massa específica" expressa a propriedade inerente de uma substância ou líquido, em que a distribuição de massa é uniforme em todos os pontos do corpo, caso dos combustíveis líquidos.

No motor automotivo, é uma propriedade que afeta o desempenho, ou mais especificamente, a bomba de injeção, que mede, em volume, o combustível fornecido ao sistema. Por essa razão, tem relação direta com a massa de combustível injetada no interior da câmara de combustão⁸³⁻⁸⁵. É uma grandeza frequentemente considerada em cálculos de correção de volumes na comercialização de combustíveis, tendo como base sua mudança com a temperatura.

Para os fabricantes de veículos, o conhecimento da massa específica de um combustível é um importante fator a ser considerado no projeto de desenvolvimento do sistema de injeção, para aprimorar a combustão e o consumo. Para o consumidor, abastecer o veículo com um combustível mais "denso" significa obter maior massa a cada tanque completado⁸³, o que não necessariamente representa maior economicidade, pois o rendimento é um fator que também depende da composição química e poder calorífico do combustível. A ANP define limites de massa específica para o óleo diesel tipo A e B, enquanto que para a gasolina, somente exige que o valor seja anotado, quando for do tipo A.

A viscosidade mede a resistência que um fluido apresenta ao escoamento, sendo essa resistência definida como o atrito resultante do movimento de uma camada de fluido em relação à outra. Pode ser usada para medir a fricção interna do combustível líquido em um estado de fluxo⁸⁶. A viscosidade cinemática ν_t ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) pode ser calculada pela seguinte equação (1):

$$\nu_t = C \tau_t \quad (1)$$

onde C é a constante de viscosidade em $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ e τ_t refere-se ao tempo médio de fluxo da amostra em segundos.

No motor, a viscosidade tem forte relação com a qualidade de atomização, o tamanho da gota e a penetração do jato de combustível no sistema de injeção, influenciando o sincronismo e a qualidade de combustão. Uma viscosidade muito elevada torna o fluxo de combustível mais "sólido" e menos pulverizado, o que prejudica sua distribuição e mistura com o ar na câmara durante a combustão (aumenta a razão ar-combustível), com consequente perda de potência. Por outro lado, quando muito baixa, resulta em fraca pulverização e penetração do combustível na câmara de combustão, além de aumentar as chances de vazamentos nos elementos de bombeamento da injeção, principalmente em baixas velocidades⁸³.

Como a viscosidade é uma característica termo-dependente, um elevado valor da propriedade em baixa temperatura reduz a taxa de fluidez do combustível e pode ocasionar um preenchimento incompleto da câmara de dosagem em alguns tipos de equipamentos de injeção. Isso pode resultar em um menor volume de combustível injetado e a possibilidade de

distorções no bombeamento devido ao calor gerado no cisalhamento através de pequenos orifícios do sistema de injeção.

Outra relação da viscosidade é com a lubrificidade, ou seja, do poder de lubrificação de um combustível. Os motores do ciclo diesel exigem que o óleo diesel tenha essa propriedade, evitando a fricção e o desgaste entre peças metálicas quando em movimento e sob carga⁸⁷. Em geral, compostos polares (sulfurados, nitrogenados e oxigenados) proporcionam boas características lubrificantes ao produto, porém o processo de hidrorrefino para a obtenção de produtos com baixo enxofre como o diesel S10, tende a reduzir também a maioria desses compostos.

Muziková *et al.*,⁸⁴ avaliaram a massa específica e viscosidade em misturas contendo de 0 a 100 %, em volume, de *1-butanol* em gasolina. No estudo, constataram que a massa específica da mistura aumentava linearmente e a viscosidade exponencialmente com o aumento no teor de butanol, de acordo com as equações 2 e 3:

$$\rho = 0,628 \times c + d \quad (2)$$

$$\nu = 0,3743 \times \exp^{(0,0247 \times c)} \quad (3)$$

onde ρ é a massa específica a 15 °C (kg m^{-3}), c é o teor percentual de *1-butanol* na gasolina, em volume, e d é uma constante de valor igual a massa específica da gasolina pura testada. Na equação 3, ν é a viscosidade cinemática a 40 °C ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$).

Coefficientes de determinação (R^2) igual a 0,999 para a massa específica e 0,998 para a viscosidade foram obtidos. A massa específica e viscosidade do butanol são maiores que as da gasolina e afetam, portanto, estes parâmetros quando misturados. A maior viscosidade do butanol pode afetar negativamente o sistema de injeção do motor em temperaturas mais baixas, devido à maior resistência para fluir, ou influenciar na homogeneização do combustível com o ar⁸⁴.

Christensen *et al.*,⁴⁵ avaliaram os efeitos de diferentes oxigenados nas propriedades da gasolina, entre eles o *1-butanol*, *2-butanol* e o *2-metil-1-propanol*, os quais foram misturados a três tipos de gasolina com diferentes composições - uma delas Premium - em teores de até 3,7 % em massa.

As propriedades das misturas foram avaliadas e comparadas com os requisitos da Norma ASTM D4814, que especifica a qualidade de combustíveis automotivos para motores de ignição por centelha. As massas específicas de todas as misturas apresentaram-se dentro da faixa aceitável e comparável ao de uma gasolina padrão. No caso da viscosidade, foi também observada uma tendência de aumento após a adição dos oxigenados, porém, como não há um limite especificado, o estudo não afirma em quais valores a viscosidade poderia se tornar

problemática para os veículos. Entretanto, o autor afirma que a mesma pode ser necessária para confirmar o apropriado funcionamento dos dispositivos de alimentação de combustível com misturas de maior viscosidade e que o efeito dos oxigenados nas misturas em baixas temperaturas pode ser mais relevante para o desempenho do veículo.

A massa específica e viscosidade de misturas contendo entre 10 a 90 % de 2-metil-1-propanol em gasolina foram também investigadas e testadas por Li *et al.*⁸⁶. Apesar da extensa faixa de misturas, não foi verificado separação de fase e os valores de massa específica mostraram-se adequados ao uso em motores a gasolina, razão pela qual o estudo conclui que o 2-metil-1-propanol e a gasolina podem ser misturados em qualquer proporção.

Por outro lado, a viscosidade cinemática medida para o 2-metil-1-propanol foi nove vezes maior do que aquela da gasolina e, portanto, o estudo sugere que, a depender da proporção, o uso de misturas 2-metil-1-propanol-gasolina em motores não seria recomendável em condições de baixas temperaturas. A massa específica e a viscosidade a 40 °C de misturas ternárias diesel/biodiesel/butanol foram testadas por S. Imtenan *et al.*,⁸⁸ sendo observado a redução gradual de ambas as características com o incremento 5 e 10 % de 1-butanol na mistura. A massa específica foi reduzida de 837,0 kg m⁻³ na mistura diesel-biodiesel para 834,0 kg m⁻³ quando da adição de 5 % do 1-butanol e para 831,0 kg m⁻³ quando da adição de 10 % do 1-butanol. Já a viscosidade para as mesmas misturas decresceu de 3,60 mm² s⁻¹, seguindo para 3,29 mm² s⁻¹ e 3,18 mm² s⁻¹, respectivamente.

Lapuerta *et al.*,⁸⁹ testaram a viscosidade de diferentes misturas de álcoois C₁ a C₅ com o diesel nas proporções de 1; 2,5; 7,7; 17,0; 50,0; 75,0 e 90,0 %. No que diz respeito à Norma EN 590, que especifica a qualidade do diesel na Europa, todas as misturas testadas atenderiam à viscosidade cinemática mínima, superior a 2,0 cSt, com exceção das misturas com mais de 22 % em volume de etanol e aquelas com mais de 45 % em volume de propanol. Os resultados mostraram que os álcoois de cadeia curta resultaram em baixa viscosidade das misturas, principalmente para as concentrações de etanol e propanol acima mencionadas.

Por outro lado, um efeito sinérgico foi observado na viscosidade quando concentrações moderadas do butanol e, especialmente do pentanol, foram misturadas ao diesel; as misturas de concentração intermediária têm viscosidade menor do que aquela apresentada pelos componentes puros, o que poderia ser usado para aprimorar as características de injeção dos motores diesel⁸⁷. O estudo conclui que, em termos de viscosidade, o butanol e o pentanol poderiam ser adicionados à mistura com o diesel em qualquer proporção. A Figura 6 mostra as curvas de viscosidade obtidas para cada tipo de álcool.

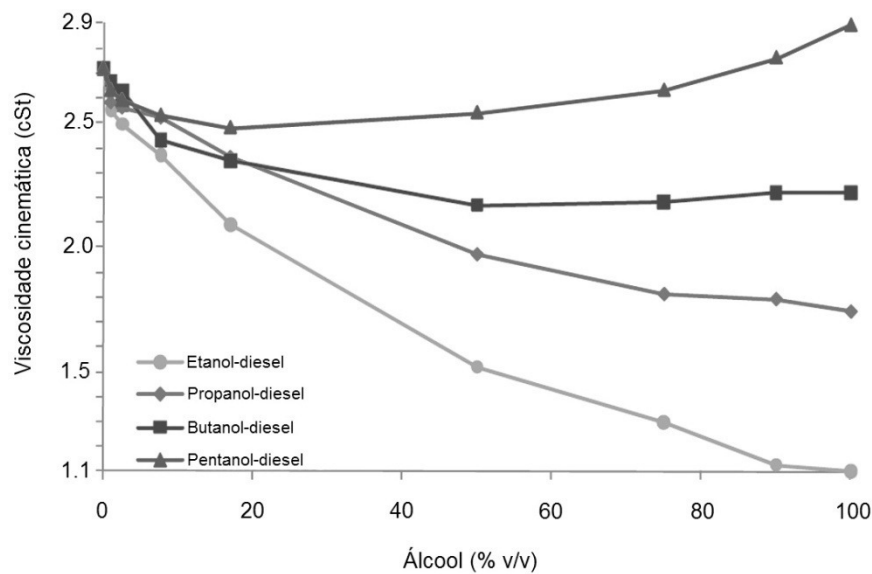


Figura 6. Viscosidade cinemática medida para as diferentes misturas álcool-diesel. Adaptada da referência 89.

De acordo com o estudo, a viscosidade absoluta da mistura, μ , segue a equação de Grunberg-Nissan para misturas binárias. Nessa equação (4), o teor de cada componente é quantificado por sua fração molar (x_d para o diesel e x_i para os álcoois, com $i = 1, 2, 3, 4$ e 5).

$$\ln \mu = x_d \ln \mu_d + x_i \ln \mu_i + x_d x_i G_{di} \quad (4)$$

onde G é o coeficiente de interação de Grunberg-Nissan, os quais podem ser ajustados conforme a seguinte equação (5) (com n_i sendo o número de átomos de carbono na molécula do álcool):

$$G_{di} = 0,11n_i^2 - 1,242n_i + 2,897 \quad (5)$$

Uma vez que a massa específica da mistura, ρ , tem sido provado variar linearmente com a fração de volume (z_i), a viscosidade cinemática, ν , responde à equação (6):

$$\nu = \frac{\exp(x_d \ln \rho_d \nu_d + x_i \ln \rho_i \nu_i + x_d x_i G_{di})}{z_d \rho_d + z_i \rho_i} \quad (6)$$

2.3.3. Densidade de energia

Em um conceito mais amplo, define a quantidade de energia (térmica, pressão, cinética, entre outras) armazenada em um dado sistema ou região do espaço, por unidade de volume ou massa. O poder calorífico (ou calor de combustão) é a característica que define mais especificamente a densidade de energia de um combustível, possuindo relação direta

com o rendimento ou a economicidade do combustível em termos de quilometragem por litro. Não se trata, porém, de uma característica especificada pela legislação brasileira para a gasolina ou para o óleo diesel comerciais.

O poder calorífico fornece a energia térmica liberada durante uma reação de combustão, usualmente expressa em MJ Kg^{-1} ou MJ L^{-1} . Pode ser descrito como 1) poder calorífico superior (PCS), em que os gases de descarga são resfriados e o calor latente de vaporização da água é levado em conta nos produtos da combustão ou 2) inferior (PCI), em que todos os produtos de combustão são gasosos e o calor latente de vaporização da água nos produtos não é recuperada⁹⁰⁻⁹¹.

Tabelas com valores típicos de poder calorífico para o butanol, gasolina e óleo diesel puros são amplamente fornecidos em diversos estudos na literatura⁹²⁻⁹⁵, porém não para misturas do butanol com a gasolina ou diesel. De um modo geral, é possível observar que a gasolina e o óleo diesel possuem energia levemente superior ao butanol, ainda que existam pequenas divergências no valor da propriedade de uma fonte para outra.

O poder calorífico superior de misturas etanol-gasolina na faixa entre 10 a 35 % de etanol (E10 a E35), bem como outras propriedades, foram determinadas experimentalmente por Kheiralla *et al.*⁹⁶ O calor de combustão foi medido em uma bomba calorimétrica Parr 1266, de acordo com a Norma ASTM D240. Os valores médios de PCS foram reduzidos linearmente com o aumento do percentual de etanol na mistura, partindo de um valor de $34,84 \text{ MJ Kg}^{-1}$ para a gasolina pura até $30,92 \text{ MJ Kg}^{-1}$ para a mistura E35, o que, segundo o autor, corresponde a um decréscimo de aproximadamente $0,1069 \text{ MJ Kg}^{-1}$ para cada 1 % de etanol adicionado na mistura.

De acordo com Geng *et al.*,⁹¹ a medida do poder calorífico em uma bomba calorimétrica, é caro e consome muito tempo, razão pela qual muitas vezes a energia de combustão é estimada a partir de outras propriedades comumente medidas em laboratório. Em seu estudo, o poder calorífico de misturas comerciais de etanol-gasolina coletadas de fornecedores nos EUA (E10 e E85) e Brasil (E20 e E100) foi estimado a partir de propriedades combustíveis comumente medidas. Entretanto, inconsistências em alguns valores foram relatadas, razão pela qual o autor cita que a estimativa dessa propriedade pode se tornar um desafio quando aplicada em misturas. No estudo, novas equações empíricas foram propostas para a análise do poder calorífico de misturas etanol-gasolina.

O poder calorífico de diferentes alcoóis combustíveis (de cadeia C1 a C5) bem como de misturas desses alcoóis com querosene, foram testados e comparados por Okoro *et al.*⁹⁷ em um calorímetro de vidro e em uma bomba calorimétrica. Os autores constataram que o poder calorífico dos alcoóis puros determinado no calorímetro de vidro foi muito menor do que o correspondente valor obtido com a bomba calorimétrica, pois no primeiro houve maior perda de calor para a vizinhança, resultando em um menor ganho de calor pela água e menor valor de energia em MJ Kg^{-1} . O poder calorífico dos alcoóis foi aumentado com o aumento da cadeia

carbônica do álcool ou, por outro ponto de vista, com a redução percentual de oxigênio na molécula. Nas misturas, o poder calorífico foi aumentado com o aumento percentual do álcool, porém quando o álcool excedeu o percentual de querosene, o poder calorífico começou a reduzir.

Laza T *et al.*⁹⁸ investigaram o poder calorífico de misturas de óleo vegetal de colza com álcoois superiores como o 1-butanol e o 2-metil-1-propanol em teores de 10 e 20 % em volume, determinado em uma bomba calorimétrica automática IKA C2000 adiabática. Foi observada tendência de redução no poder calorífico das misturas com o aumento na concentração dos álcoois. O estudo se aproxima com o que poderia ser esperado para a densidade de energia das misturas butanol-diesel.

2.3.4. Volatilidade

A volatilidade mede a tendência de um combustível em vaporizar-se sob uma dada condição. É uma característica de primordial importância para qualquer combustível líquido, pois tem estreita relação com o desempenho do motor em termos da partida a frio, aceleração e potência. Combustíveis que vaporizam muito rapidamente em bombas, linhas, carburadores ou injetores podem formar bolhas de vapor no combustível líquido, provocando uma diminuição ou interrupção do seu fluxo no motor, resultando em dificuldade de partida, mau funcionamento ou a total parada. Por outro lado, combustíveis que não vaporizam suficientemente rápido podem causar aquecimento insuficiente do motor com consequentes problemas de partida a frio e aceleração, além de distribuição desigual do combustível pelos cilindros individuais⁸³.

A partida a frio consiste na primeira partida do motor após um longo período de repouso, estágio em que há um equilíbrio térmico entre os componentes metálicos do motor, óleo lubrificante, combustível e ambiente. Nessa condição, é necessário que a mistura ar:combustível esteja em proporção e quantidade adequadas nas proximidades da vela para permitir a ignição pela centelha⁹⁹.

A destilação é um dos mais importantes índices de qualidade para avaliação da taxa de evaporação de um combustível líquido em diferentes temperaturas, sendo útil para determinar a faixa de ebulição do combustível e determinar o conteúdo de componentes leves e pesados⁸⁶. A faixa de ebulição fornece informações sobre a composição, propriedades e o comportamento do combustível durante a armazenagem e uso no motor. O método ASTM D86¹⁰⁰ é tradicionalmente adotado para a destilação atmosférica de produtos de petróleo e o gráfico de resultados, comumente denominado de "curva de destilação" é utilizado para caracterizar a volatilidade de um combustível. As temperaturas máximas para evaporação de 10, 50 e 90 por cento do produto são comumente especificadas para a gasolina, como, por exemplo, no Brasil.

Os 10 % evaporados (T10) tem o objetivo de garantir uma fração suficiente de leves na gasolina que se vaporize e queime, na temperatura de partida a frio do motor. Porém, uma vez o motor aquecido, essas frações leves podem conduzir ao bloqueio de vapor ou aumento na formação de vapor no tanque, carburador ou injetor. Portanto, um balanço apropriado da pressão de vapor e dos 10 % evaporados deve ser mantido e sazonalmente ajustado para um bom desempenho global.

A temperatura de destilação na qual 50 % do combustível é evaporado é um indicador do tempo para o aquecimento do motor e desempenho de aceleração em condições de partida a frio, além da economicidade no consumo do combustível. Os 90 % evaporados e o ponto final de evaporação indicam a quantidade de componentes com alto ponto de ebulição. Uma maior temperatura de 90 % evaporados pode contribuir com um menor consumo de combustível e maior resistência à detonação. Se muito elevada, porém, pode conduzir à formação de depósitos na câmara de combustão e nas velas de ignição^{83,100-101}.

Andersen *et al.*,¹⁰² avaliaram o comportamento das curvas de destilação de diversas misturas álcool-gasolina na faixa de 5 a 85 % em volume do álcool. Foram testados o metanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol e o 2-metil-2-propanol. No estudo observou-se a formação de misturas com comportamento próximo a azeótropos durante a destilação, o que ocasionava o achatamento das curvas de destilação. Sugerem ainda no estudo, que o uso de dois tipos de álcoois na mistura pode reduzir os efeitos na curva de destilação.

Em estudo similar, mas com foco no butanol, Bruno *et al.*,¹⁰³ forneceram medidas da volatilidade de misturas da gasolina com o butanol utilizando a técnica de análise das curvas de destilação por metrologia avançada, considerada um avanço do método tradicional. Foram testadas misturas com proporções de 10, 20 e 30 %, em volume, de butanol.

Li *et al.*,⁸⁶ observaram que, com o aumento na proporção de 2-metil-1-propanol na gasolina, as temperaturas do ponto inicial de ebulição e da fração 10 % evaporados aumentavam gradualmente, enquanto a fração 50 e 90 % evaporados e o ponto final de ebulição apresentaram tendência oposta, de redução.

A volatilidade de misturas álcool-diesel tem sido também apresentada em alguns estudos na literatura. Matuszewska *et al.*,¹⁰⁴ avaliaram o comportamento da curva de destilação em misturas etanol-diesel. Observaram que o etanol é o primeiro componente da mistura a evaporar, alterando o curso da curva de destilação do diesel em razão do aumento do volume da fração de leves. O ponto de ebulição do etanol (78 °C) é bem inferior ao ponto inicial de ebulição típico de um diesel comercial (> 150 °C), razão pela qual são notadas duas inflexões características na curva de destilação (Figura 7), a primeira atribuída à evaporação do etanol e a segunda à evaporação das frações do diesel. Segundo os autores, a deformação nas curvas seria devido à formação de azeótropos positivos consistindo de etanol e os hidrocarbonetos do diesel.

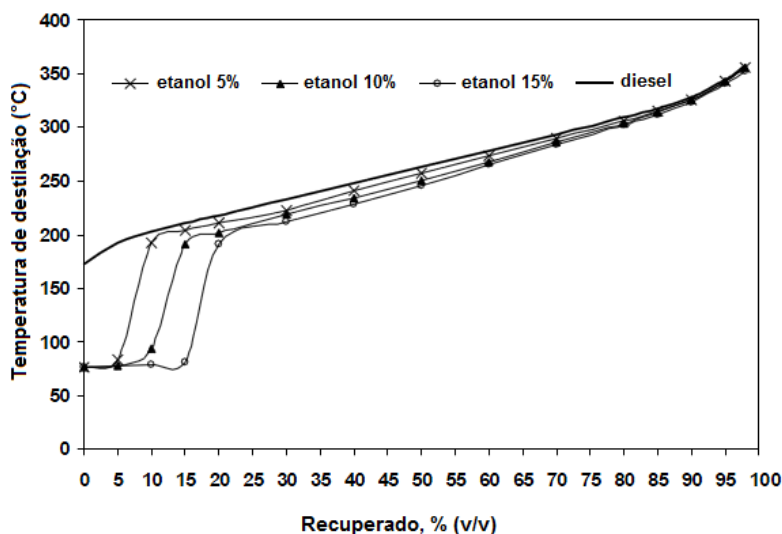


Figura 7. Comparação das curvas de destilação do diesel e das misturas etanol-diesel. Adaptada da referência 104.

A adição de 5 % de co-solventes às misturas etanol-diesel, entre eles o 2-butanol, não afetou o comportamento das curvas de destilação, como mostrado na Figura 8.

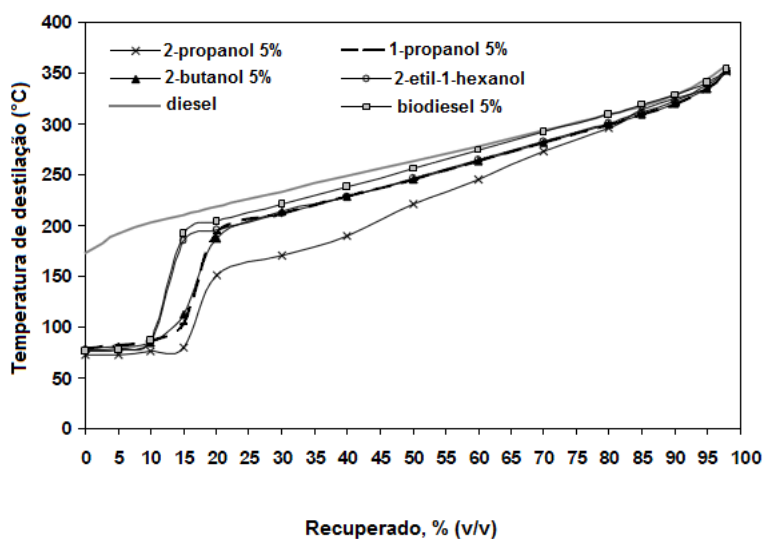


Figura 8. Comparação das curvas de destilação do diesel com 10 %, em volume, de etanol e 5 %, em volume, de co-solventes. Adaptada da referência 104.

A pressão de vapor é outra importante propriedade utilizada para a medida da tendência de vaporização de combustíveis leves como a gasolina. A pressão de vapor Reid (PVR), a mais comumente reportada, é medida a uma temperatura de 37,8 °C em uma câmara com ar e um combustível líquido na razão de 4:1 (ASTM D323). Entretanto, este método não pode ser usado para misturas álcool-gasolina porque os traços de água no aparato podem extrair o álcool da mistura, levando a resultados incorretos. Avanços na instrumentação têm

conduzido ao desenvolvimento de outros métodos que operam em condições secas e permitem a análise de misturas gasolina-oxigenados^{83,105}.

A pressão de vapor de uma mistura ideal pode ser expressa pela Lei de Raoult (equação 7), onde P é a pressão de vapor da mistura, P_i é a pressão de vapor do composto i e x_i é a fração molar do composto i .

$$P = \sum P_i x_i \quad (7)$$

Quando um álcool é misturado à gasolina, especialmente os alcoóis de cadeia curta como o metanol e etanol, as misturas exibem uma redução nas temperaturas de destilação e não se comportam como uma mistura ideal, por causa da formação de algo próximo a uma mistura azeotrópica. Essas misturas não-ideais também têm maior pressão de vapor do que seria previsto pela Lei de Raoult. Este efeito é particularmente perceptível quando uma pequena quantidade de álcool (um pequeno volume percentual) é misturada à gasolina, porque a mistura tem uma pressão de vapor maior que a gasolina e maior que o álcool puro. Este efeito é frequentemente representado pelo uso de coeficientes de atividade não unitários para cada componente, γ_i , como mostrado na equação 8.

$$P = \sum \gamma_i P_i x_i \quad (8)$$

Como observado pelos autores (Figura 9), a adição do butanol resulta em uma redução na pressão de vapor com o aumento da concentração de butanol, consistente com a menor pressão de vapor dos isômeros do butanol quando comparado à gasolina.

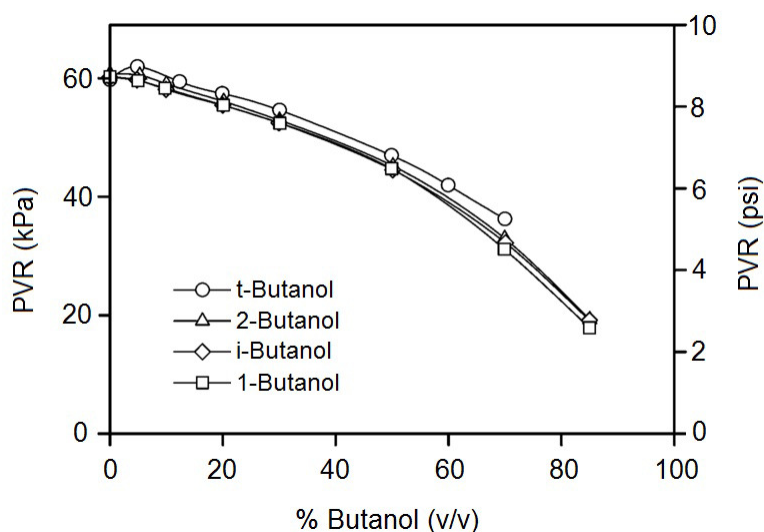


Figura 9. Pressão de vapor (DVPE previsto) de misturas dos isômeros do butanol com a gasolina. Adaptada da referência 105.

A pressão de vapor de um combustível líquido pode ser relacionada à sua entalpia de vaporização, de acordo com a equação de Clausius-Clapeyron¹⁰⁶ (9).

$$\ln \frac{P_{\text{vap}}}{P^0} = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H}{R} \frac{1}{T} + \text{cte} \quad (9)$$

onde P_{vap} representa a pressão de vapor do composto, P^0 é a pressão padrão, $\Delta_{\text{vap}}H$ é a entalpia de vaporização, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta do sistema.

A entalpia de vaporização corresponde ao calor de vaporização à pressão constante, que, por sua vez, mede a quantidade de energia necessária para que, em estado de equilíbrio, as moléculas de uma substância sejam completamente vaporizadas. O valor de $\Delta_{\text{vap}}H$ tem valor sempre positivo, já que a mudança do estado líquido para o vapor envolve a absorção de calor (processo endotérmico).

De acordo com Christensen *et al.*,⁴⁵ dentre os diferentes oxigenados testados, todas as misturas que continham os isômeros do butanol, resultaram em uma curva de destilação dentro dos limites padrão aceitáveis, nos níveis testados. De uma forma geral, os isômeros do butanol resultaram em um decréscimo na pressão de vapor das misturas em todas as concentrações testadas. Segundo os autores, este fato pode indicar um benefício, pois elimina a necessidade de remover componentes mais leves, visando o atendimento ao limite máximo especificado. Por outro lado, podem resultar em problemas de partida a frio e dirigibilidade caso a pressão de vapor seja muito baixa.

No caso dos combustíveis médios e pesados, como o óleo diesel, a volatilidade é tipicamente descrita em termos da destilação e do ponto de fulgor. O ponto de fulgor, muitas vezes denominado como o limite mínimo de inflamabilidade, é definido como a mais baixa temperatura na qual a pressão de vapor de um líquido é suficiente para produzir uma mistura inflamável com o ar, dada uma fonte de ignição. É uma característica relacionada à inflamabilidade¹⁰⁷ e que se traduz no grau de segurança para o manuseio, transporte e armazenamento do produto¹⁰⁸. Os limites de inflamabilidade são definidos como a mínima e máxima concentração de vapor de combustível no ar que propagará uma chama após fornecida uma energia de ignição suficiente¹⁰⁹.

De acordo com o texto da Norma Regulamentadora 20 do Ministério do Trabalho e Emprego¹¹⁰, que estabelece os requisitos mínimos para a gestão da segurança e saúde no trabalho com inflamáveis e combustíveis, todo o produto que possua ponto de fulgor inferior ou igual a 60 °C é classificado como líquido "inflamável" e todo produto que possua ponto de fulgor igual ou superior a 60 °C e inferior a 93 °C é classificado como líquido "combustível".

O ponto de fulgor de misturas etanol-diesel foi testado por V. Pirozfar *et al.*¹¹¹ No estudo, observaram que a adição do etanol, um produto classificado pela NFPA (*National Fire*

Protection Association) como pertencente à classe A (produtos com inflamabilidade abaixo de 37,7 °C), reduzia o ponto de fulgor do diesel, o que poderia alterar a classificação do diesel, da classe B para a classe A exigindo, desta forma, requisitos de segurança mais rigorosos para armazenamento destas misturas.

2.3.5. Combustão em ciclo Otto

Em um ciclo de combustão normal de um combustível em um motor de ignição por centelha, uma frente de chama viaja suavemente do ponto de ignição na vela em direção às paredes do cilindro. O poder antidetonante, é relacionado à capacidade de um composto resistir às condições de pré-chama sem se decompor em espécies que podem se auto-inflamar antes da frente de chama chegar¹¹².

O número de octano ou octanagem é uma medida padrão da qualidade de um combustível que, no motor, se traduz em sua capacidade de resistir à compressão sem detonar. Um combustível com elevado número de octano melhora a eficiência energética em um motor, fornecendo maiores taxas de compressão, o que representa ganhos em termos de economia de combustível, força e torque do motor. Por outro lado, um combustível com baixo número de octano tem maior propensão a sofrer pré-ignição (fenômeno popularmente conhecido como batida de pino), em que o combustível se auto-inflama antes do momento pré-determinado para a queima, podendo ocasionar danos ao motor.

Há dois métodos de teste reconhecidos para avaliar a qualidade antidetonante de combustíveis: o método RON, de pesquisa e o método MON, motor. O RON é, geralmente, o melhor indicador da qualidade antidetonante em motores operando sob condições brandas de carga (aceleração plena e baixa rotação), enquanto o MON, o melhor indicador para condições severas de operação (aceleração plena/alta rotação ou aceleração parcial/alta e baixa rotação)^{83,113-115}. O teste MON no motor CFR especifica a temperatura de entrada do ar a 38 °C e da mistura ar-combustível (149 °C), enquanto o teste RON especifica uma maior temperatura de entrada do ar (52 °C) e não especifica uma temperatura para a mistura ar-combustível¹¹⁶. O denominado Índice Antidetonante (IAD) - uma média dos valores de RON e MON $(R+M/2)$ - é um método atualmente aceito para avaliar o real desempenho antidetonante de veículos.

O ensaio é determinado em um motor padrão monocilíndrico com taxa de compressão variável, desenvolvido pela *Cooperative Fuel Research Committee* – CFR^{117,113}. Consiste na comparação da intensidade de detonação de um determinado combustível com aquela de uma mistura padrão de 2,2,4-trimetilpentano (iso-octano), ao qual foi atribuído número de octano igual a cem e *n*-heptano, de número de octano igual a zero¹¹⁸. O número de octanagem é a porcentagem em volume do iso-octano na mistura que corresponde a do combustível sendo testado.

A auto-ignição é um fenômeno causado por um aumento da temperatura e pressão no cilindro, que resulta da combustão normal do combustível. Álcoois e outros oxigenados retardam o progresso da reação de auto-ignição em razão da formação de espécies radicais e produção de hidrocarbonetos insaturados. Em geral, os valores de MON e RON de hidrocarbonetos puros reduzem na ordem: aromáticos, isoparafinas, olefinas, naftenos e parafinas. As ramificações, redução do peso molecular e presença de insaturações tendem a aumentar o número de octano.

Os álcoois possuem maior calor latente de vaporização do que a gasolina, o que resulta em um adicional resfriamento da câmara de combustão, fornecido pela evaporação dos álcoois. Como resultado, a temperatura de admissão da mistura ar-combustível diminui com o aumento do teor de álcool, no caso do RON, porém se mantém constante no caso do MON. Esse fato justifica, em parte, o maior aumento do RON do que do MON quando um álcool é adicionado à gasolina¹¹⁶.

Os efeitos dos álcoois no poder antidetonante da gasolina vêm sendo extensivamente estudados ao longo das últimas décadas. O aprimoramento dos indicadores MON e RON de uma gasolina foram relatados no estudo de Soheil *et al.*,¹¹² após o teste com diferentes oxigenados que incluíam álcoois e éteres, adicionados em proporções entre 2,5 e 20 % em volume. Anderson *et al.*¹¹⁶ sugeriram que o número de octano, principalmente de RON, em misturas álcool-gasolina podem ser melhor estimados a partir da composição molar, por interpolação linear entre os números de octano da gasolina e álcool puros.

Yates *et al.*,¹¹⁹ desenvolveram um modelo cinético para caracterizar o comportamento de auto-ignição de misturas álcool-gasolina, o qual foi posteriormente combinado com uma simulação de um motor CFR para explorar as causas subjacentes ao valor de número de octano exibido pelos álcoois. Outro modelo, baseado em redes neurais artificiais (ANN), foi desenvolvido por Psadakis *et al.*,¹²⁰ para determinar o número de octano pesquisa (RON) em misturas com a gasolina.

Os efeitos de vários oxigenados (álcoois, levulinatos e furanos) em misturas com a gasolina foram testados por Christensen *et al.*,⁴⁵ em termos do número de octano. Todos os oxigenados elevaram o poder antidetonante das misturas. Em gasolina comum, salvo as exceções (etanol e 2-propanol, na maior concentração testada, de 3,7 %), todas as misturas falharam no alcance do índice antidetonante (IAD) de 87, exigida na especificação da ASTM. Quando preparadas em gasolina Premium, de octanagem maior, todas as misturas atenderam ao limite de 87, o que mostra, segundo o autor, que, sob as condições testadas, a gasolina base usada para produzir a mistura com os álcoois superiores deveria apresentar uma octanagem inicial superior a que seria exigida caso o oxigenado fosse, por exemplo, o etanol.

No estudo de Li *et al.*,⁸⁶ o número de octano de cada mistura 2-metil-1-propanol/gasolina foi calculado pela equação (10) e medido experimentalmente pelo método da

constante dielétrica, com o equipamento FDR-3601, fornecendo boa aproximação dos resultados.

$$ON_{mix} = \frac{\sum V_i \times ON_i}{100} = \frac{V_g \times ON_i + V_b \times ON_i}{100} \quad (10)$$

onde ON_{mix} é o número de octano da mistura combustível, V_i é o teor percentual de 2-metil-1-propanol ou gasolina, em volume e ON_i é o número de octano do 2-metil-1-propanol ou gasolina.

No estudo, os autores concluem que a adição do 2-metil-1-propanol é útil na redução da detonação em motores a gasolina, pois a potência de saída e a eficiência de combustão do motor podem ser melhoradas pelo ajuste da taxa de compressão do motor utilizando misturas do tipo 2-metil-1-propanol/gasolina.

2.3.6. Auto-ignição em ciclo Diesel

A qualidade de ignição de um combustível pode ser definida como a temperatura mínima em que uma combustão ocorre sem uma fonte de ignição. A combustão em um motor diesel compreende tanto processos físicos de transporte do combustível para a câmara de combustão, e sua mistura com o ar, como os processos químicos de auto-ignição e reação de queima propriamente dita. O ar de admissão presente no interior da câmara é comprimido a elevadas pressões, o que eleva consideravelmente a temperatura local (540 a 650 °C). O diesel atomizado é injetado na câmara pouco antes do final da compressão, momento em que as gotículas de combustível se misturam com o ar comprimido, absorvem calor, vaporizam, sofrem auto-ignição e queimam completamente.

Portanto, o desempenho de motores diesel é uma função de fatores como o projeto do motor, taxa de compressão, razão de mistura ar/combustível, grau de atomização e, principalmente, composição do combustível, os quais afetam diretamente o tempo entre a injeção e a ignição. Em geral, compostos parafinados de cadeia linear entram em ignição prontamente sob compressão enquanto aqueles de cadeia ramificada ou aromáticos reagem mais lentamente.

A qualidade de ignição do diesel é comumente representada pelo número de cetano (NC), medida por uma escala que utiliza dois combustíveis primários de referência: o n-hexadecano (n-cetano) que tem excelente qualidade de ignição e, conseqüentemente, um atraso de ignição muito curto, sendo arbitrariamente atribuído um número de cetano de 100 e o heptametilnonano, de qualidade de ignição mais pobre, ao qual foi atribuído um número de

cetano de 15. Desta forma, a escala de número de cetano é definida pela seguinte equação (11) para misturas volumétricas de dois materiais primários de referência:

$$NC = \% \text{ n-cetano} + 0,15 \% \text{ heptametilnonano} \quad (11)$$

O número de cetano é uma das mais importantes características do diesel e sua redução pode ocasionar prejuízo na eficiência de combustão e produção de energia, aumentar o nível de ruído da combustão, dificultar a partida do motor e ainda aumentar os níveis de emissão de poluentes. Por outro lado, combustíveis com maior número de cetano proporcionam maior eficiência do motor e produção de energia, com conseqüente redução no desgaste dos pistões e no ruído da combustão, além de uma partida mais fácil (especialmente a baixas temperaturas), menor consumo e menor produção de emissões oriundas do escapamento⁸³.

Em geral, os álcoois exibem baixo número de cetano, não sendo recomendados para o uso direto em motores, a menos que sejam misturados com o diesel⁸⁷. Modelos cinéticos indicam que o etanol e radicais OH combinam-se através de reações de absorção do hidrogênio, reduzindo o número de radicais OH durante o período de oxidação de baixa temperatura. Isso pode atrasar na oxidação em baixa temperatura e, conseqüentemente, na oxidação em alta temperatura.

Álcoois de cadeia longa possuem maior número de cetano que aqueles de menor cadeia. O baixo número de cetano do etanol, por exemplo, representa um dos principais entraves ao seu uso em misturas com o diesel, em razão do retardo no tempo de ignição ocasionado em motores diesel. O butanol possui um número de cetano equivalente a 25, três a cinco vezes maior que o do etanol, porém ainda abaixo do valor correspondente ao diesel (40-55), o que significa que uma mistura de butanol-diesel apresentaria, ainda que menor, algum atraso no tempo de ignição no motor em relação ao de um diesel puro.

Muitos autores afirmam que o baixo número de cetano dos álcoois, juntamente com a estabilidade desses para a mistura com o diesel é a maior limitação para o uso de álcoois de cadeia curta em concentrações intermediárias⁸⁴. Nestes casos, o uso de aditivos melhoradores de número de cetano como o nitrito de isoamila tem sido relatado para minimizar este efeito¹⁰⁷. No estudo de revisão de Danilov, outras classes de compostos de alquil-nitratos e peróxidos são também considerados como promotores de ignição¹²¹. Outros vários autores têm proposto o uso de misturas butanol/diesel/biodiesel como uma forma de minimizar os efeitos do butanol sobre o número de cetano, já que essas composições teriam a presença dos ésteres de ácidos graxos.

F. Lujaji *et al.*,¹²² avaliaram o número de cetano e propriedades térmicas de misturas óleos vegetais/1-butanol/diesel na proporção percentual de 10:10:80, as quais foram investigadas experimentalmente. Concluíram que o número de cetano, as propriedades

térmicas e também a massa específica e viscosidade das misturas propostas foram muito mais comparáveis àquelas do diesel do que os ésteres metílicos.

Segundo artigo publicado em 2010 pela *SAE International*¹²³, algumas propriedades combustíveis do diesel como o número de cetano e a lubricidade são piorados quando o butanol, um composto com menor número de cetano, é usado como componente alternativo de mistura, o que pode ser atribuído ao menor número de cetano do butanol. Cita ainda que, em altas proporções do butanol (ex: 20 % em volume), nem mesmo a adição de 2000 partes por milhão (ppm) de um aditivo melhorador de cetano seria capaz de compensar o atraso de ignição.

Em outro material da IEA (*International Energy Agency*)¹²⁴ que trata do uso de oxigenados em misturas com o diesel, os autores afirmam que a cada 1 % do butanol adicionado ao diesel, o número de cetano da mistura reduz em 0,5 unidades.

Nitrocompostos orgânicos produzidos a partir da funcionalização de instaurações e grupamentos terminais reativos de ésteres de ácidos graxos foram testados na função de melhoradores do número de cetano em amostras de diesel dopadas com diferentes tipos de biodiesel testados, na proporção de 7% em volume. Os compostos obtidos a partir do biodiesel de soja e submetidos à abertura do epóxido via metoxilação e hidroxilação foram capazes de reduzir satisfatoriamente o atraso de ignição¹²⁵.

2.4. Análise exploratória

2.4.1. Ferramentas de classificação

Atualmente, muitos pesquisadores têm descoberto os benefícios oferecidos pela quimiometria e sua capacidade de proporcionar um melhor delineamento experimental e aumento da extração de informações, seja em uma pesquisa básica ou aplicada¹²⁶. Diferentes ferramentas têm sido propostas para o desenvolvimento de metodologias multivariadas, sendo a aplicabilidade de cada metodologia dependente do conjunto de dados (informação experimental) submetidos à análise¹²⁷. Nesse sentido, as linhas de pesquisa e aplicação têm sido empregadas nos mais diversos tipos de estudo, tais como¹²⁸:

- Processamento de sinais analíticos;
- Planejamento e aperfeiçoamento de experimentos;
- Reconhecimento de padrões e classificação de dados;
- Construção de modelos de calibração;
- Desenvolvimento e aplicação de métodos de Inteligência Artificial.

As técnicas de reconhecimento de padrões e classificação de dados foram introduzidas na química na década de 70 e, desde então, são usadas para identificar semelhanças e diferenças em amostras, a partir de técnicas bem estabelecidas como a Análise de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*), Agrupamento Hierárquico (HCA - *Hierarchical Cluster Analysis*), Classificação por Vizinho mais Próximo (KNN - *K-Nearest Neighbor*), Análise Discriminante Linear (LDA - *Linear Discriminant Analysis*), Redes Neurais Artificiais (ANN - *Artificial Neural Network*), entre outras¹²⁸.

2.4.2. Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) pode ser considerada como uma das mais importantes ferramentas da análise multivariada, inclusive por constituir a base em que se fundamentam a maioria dos outros métodos multivariados de análise de dados. Por seu cunho exploratório, a PCA permite revelar a existência ou não de amostras anômalas, de relações entre as variáveis medidas e de relações ou agrupamentos entre amostras. Outros métodos eficientes de classificação, como a modelagem independente para analogia de classes (SIMCA - *Soft Independent Modelling by Class Analogy*) e de calibração, como a regressão em componentes principais (PCR - *Principal Component Regression*) ou a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS - *Partial Least Squares*), são derivados da PCA¹²⁹.

A técnica de PCA permite sumarizar dados com muitas variáveis em um conjunto menor de variáveis derivadas do conjunto original, na forma de eixos não correlacionados. Em outras palavras, a PCA consiste em decompor uma matriz original "X" de dados correlacionados (redundantes) em vários produtos de vetores denominados escores "scores" (t_h) e pesos "loadings" (p_h), os quais podem ser calculados par a par por um processo iterativo, como mostrado na equação (12) e Figura 10:

$$X = t_1 p'_1 + t_2 p'_2 + \dots + t_h p'_h \quad (12)$$

Esse processo reduz a dimensionalidade dos dados, eliminando redundâncias. Isso revela várias componentes subjacentes de novas variáveis, as denominadas componentes principais. Os escores são os valores das componentes e os pesos representam os coeficientes de correlação entre as variáveis originais e as componentes principais¹³⁰. A primeira componente principal (PC1 - *Principal Component 1*) conta para o máximo da variância total, enquanto a segunda (PC2) não se relaciona à primeira e conta para o máximo da variância residual e assim por diante. Em geral, poucas componentes são suficientes para explicar uma grande percentagem da variância total. As variâncias residuais são as informações contidas no conjunto original e que não estão presentes no conjunto derivado menor.

$$\begin{matrix} m \\ \boxed{X} \\ n \end{matrix} = \begin{matrix} 1 \\ \boxed{t_1} \\ r \end{matrix} \begin{matrix} m \\ \boxed{p'_1} \\ 1 \end{matrix} + \begin{matrix} 1 \\ \boxed{t_2} \\ r \end{matrix} \begin{matrix} m \\ \boxed{p'_2} \\ 1 \end{matrix} + \dots + \begin{matrix} 1 \\ \boxed{t_r} \\ r \end{matrix} \begin{matrix} m \\ \boxed{p'_r} \\ 1 \end{matrix}$$

Figura 10. Representação da matriz de dados X decomposta em produto de vetores de escores "scores" e pesos "loadings".

2.4.3. Aplicações da PCA no estudo de combustíveis

A PCA foi aplicada por Carvalho *et al.*,¹³¹ para explorar a relação entre amostras e variáveis em um estudo da qualidade e composição de amostras de gasolina tipo A, a partir de dados obtidos em análises por cromatografia gasosa e ensaios de cor, aspecto, massa específica, destilação e octanagem (MON, RON e IAD). As três primeiras componentes principais do modelo proposto foram suficientes para explicar 94,7 % da variância total dos dados originais (56,2 % PC1, 28,4 % PC2 e 10,1 % PC3). A comparação dos gráficos de escores com os gráficos de pesos, obtidos da combinação PC1 x PC2, permitiu separar as 24 amostras em 4 grupos e identificar as variáveis mais significativas para a separação, no caso T50 %, T90 %, PFE, isoparafinas, parafinas, naftenos e olefinas, conforme mostrado na Figura 11 e Figura 12.

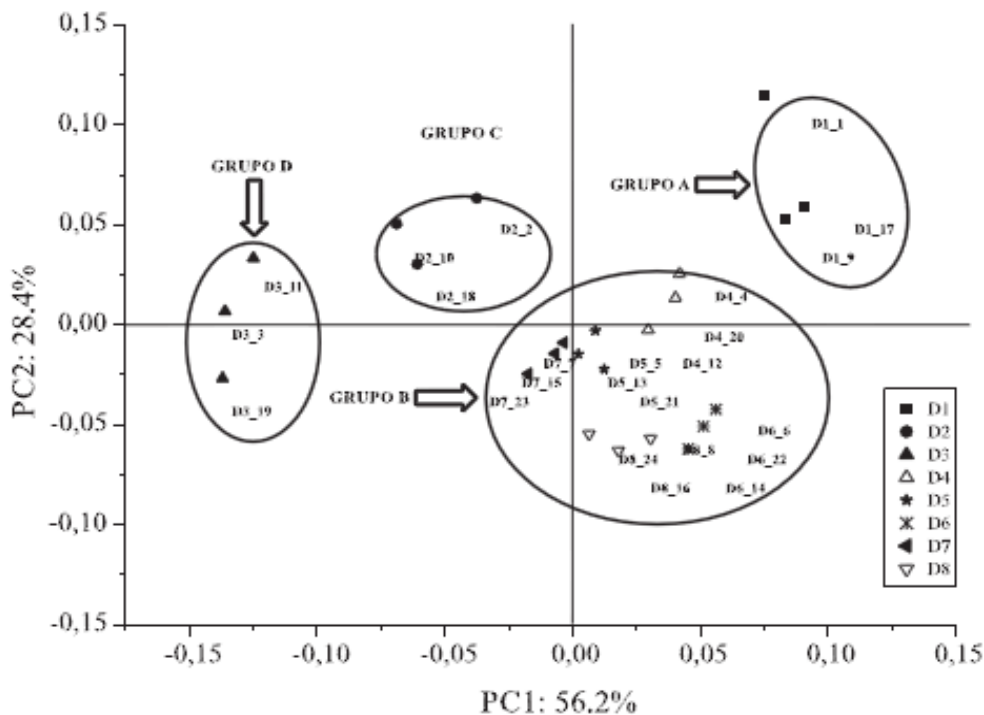


Figura 11. Gráfico de escores PC1 x PC2. Adaptada da referência 131.

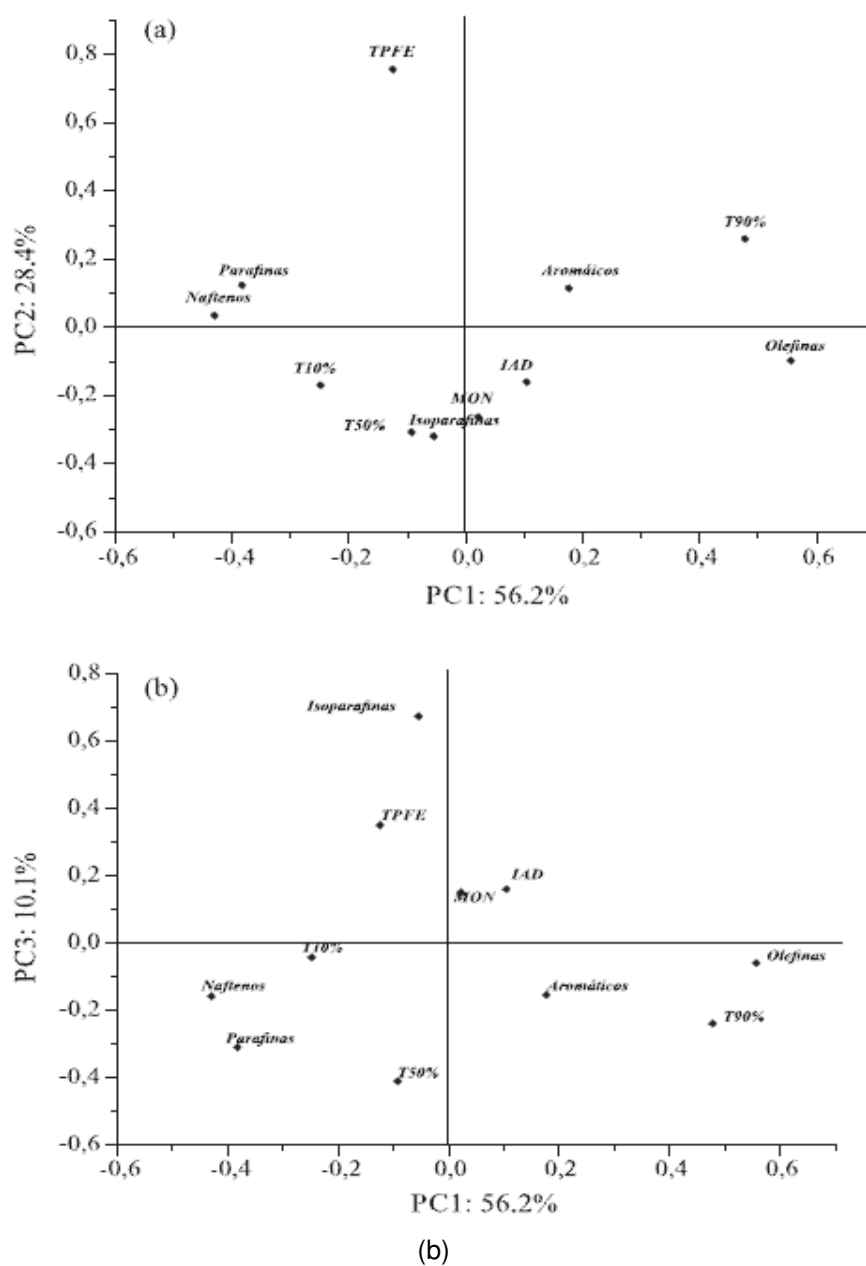
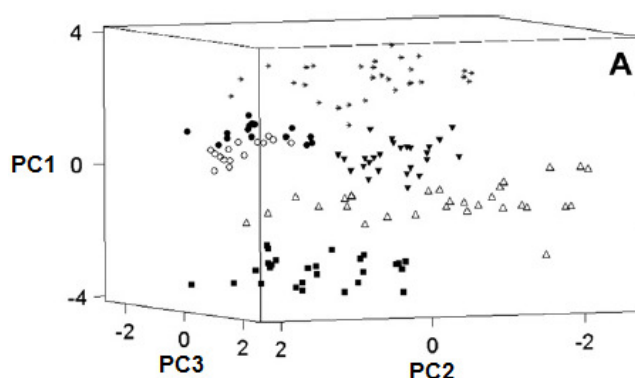


Figura 12. Gráfico de (a) escores PC1 x PC2 e (b) pesos (PC1 x PC2 e PC1 x PC3). Adaptada da referência 131.

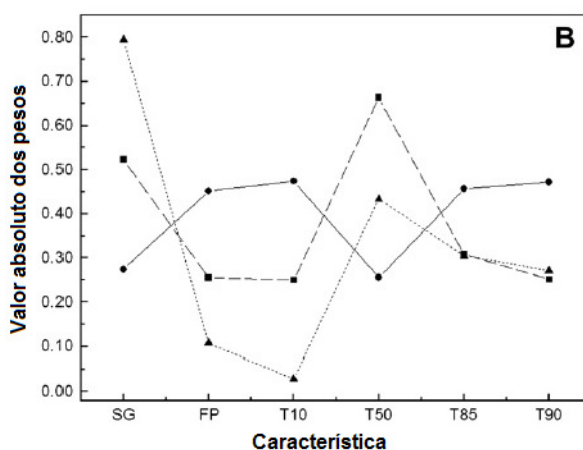
No estudo de Honorato *et al.*,¹³² valores de erros de previsão (RMSEP - *Root Mean Square Error of Prediction*) originados de diferentes modelos multivariados foram submetidos à análise PCA para a seleção da combinação mais adequada de faixa espectral do infravermelho (médio ou próximo), algoritmo de calibração (derivativo, suavização ou seleção de variáveis) e técnica de pré-processamento (regressão por componente principal, mínimos quadrados parciais ou regressão linear múltipla) para a determinação simultânea de 13 características da gasolina. Um conjunto de 160 amostras de gasolina, coletadas em postos revendedores de 5

diferentes estados brasileiros, foi avaliado quanto à massa específica, destilação, octanagem e composição.

Aleme *et al.*,¹³³ aplicaram a PCA para a construção de dois modelos de predição e classificação de amostras de óleo diesel, com base em seus tipos e origens (Figura 13). Os dados foram obtidos a partir de ensaios físico-químicos de massa específica, ponto de fulgor e curvas de destilação em dois tipos de diesel distintos, um de uso metropolitano e outro de uso interior. Três componentes principais foram usadas, sendo obtida uma variância explicada de 96 % (64 % PC1, 23,4 % PC2 e 8,6 % PC3) e 99,1 % (61,5 % PC1, 36,4 % PC2 e 1,2 % PC3) para cada um dos dois modelos testados, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 13. Gráfico (a) dos escores das três primeiras componentes e (b) dos pesos das características analisadas para o diesel. Adaptada da referência 133.

O estudo de Ruschel *et al.*,¹³⁴ exemplifica bem o uso da PCA para classificação de misturas combustíveis. Nesse caso, a PCA, juntamente com a HCA (análise hierárquica), foi usada para classificar misturas do diesel S500 com diferentes tipos de biodiesel, a partir de dados espectroscópicos de infravermelho por reflectância total atenuada.

Foram consideradas 4 componentes principais que, somadas, corresponderam a uma variância total dos dados de 99,63 %. No gráfico de escores PC1 x PC2, a PC1 explicou o aumento do percentual de biodiesel nas misturas, enquanto a PC2 diferenciou as misturas contendo biodiesel metílico daquelas contendo o etílico. No gráfico PC1 x PC3, a PC3 diferenciou as misturas produzidas com biodiesel de gordura vegetal hidrogenada daquelas produzidas com óleo de soja e óleo residual de fritura. Por fim, no gráfico PC1 x PC4, a PC4 foi capaz de separar as misturas de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada na produção do biodiesel que as compõem.

3. Materiais e métodos

3.1. Preparação das misturas com o butanol

Para esta etapa foram necessários os seguintes materiais e reagentes: béqueres de vidro de 100 mL, provetas de vidro graduadas de 250 e 500 mL, frascos de vidro âmbar de 500 mL, balança semi-analítica com resolução de 0,01g (Bel, modelo S4202), padrões de 1-butanol e 2-metil-1-propanol grau analítico, gasolina e óleo diesel tipo A comerciais, instrumentação analítica (ver item 3.2).

Os padrões de butanol foram adquiridos de fornecedores comerciais: Vetec, Merck, Impex e Química Moderna. A pureza dos padrões foi previamente confirmada por cromatografia a gás com detecção de ionização por chama (CG-FID Agilent 6890) e titulação coulométrica (Karl Fischer Metrohm 831), pois a água ou eventuais impurezas poderiam afetar os resultados. A marca, lote e dosagem mínima de cada padrão são mostrados na Tabela 2. As condições de análise, memória de cálculo da pureza dos padrões e cromatogramas podem ser consultados nas Tabela A1 a Tabela A5 e Figura A1 a Figura A8 no APÊNDICE A.

Tabela 2. Padrões comerciais de butanol.

Padrão	Marca/Lote	Dosagem mínima (%)
1-butanol	Impex/010113	99,8
2-metil-1-propanol	Química Moderna/12320	99,7
1-butanol	Vetec/1205448	99,9
2-metil-1-propanol	Merck/010097	99,9

Os combustíveis foram doados pela Total Distribuidora S.A nos seguintes volumes: 20 L de gasolina tipo A, 20 L de diesel tipo A S10 e 20 L de diesel tipo A S500, coletados em galões novos de polietileno de alta densidade no próprio terminal da Total, dos tanques 601, 101 e 701, respectivamente.

Os volumes calculados de butanol e do combustível foram individualmente medidos nas provetas de vidro graduadas e transferidos para um frasco de vidro de 500 mL, posicionado sobre a balança semi-analítica, permitindo assim obter os teores de butanol tanto em percentual em volume como em massa, garantindo um maior controle analítico. Nas tabelas e gráficos da seção 4 as misturas serão identificadas pelo percentual em massa. Os correspondentes valores em massa ou volume em cada mistura podem ser consultados na

Tabela A6 a Tabela A11 do APÊNDICE B. Ao término da preparação, todas as amostras foram estocadas a uma temperatura controlada de aproximadamente 4 °C.

No total, 72 misturas foram preparadas em proporções de butanol variando entre 0,0 % e 30,0 % em volume. Este intervalo foi definido considerando as concentrações típicas de oxigenados utilizadas no Brasil (Portaria MAPA N° 75/2015¹³⁵), EUA (ASTM D7862) e Europa (EN 228) para uso em misturas comerciais, fornecendo, assim, melhores parâmetros de comparação. As misturas foram classificadas em seis grupos de 12, de acordo com a composição mostrada na Tabela 3, sendo assim identificadas ao longo de todo o texto. Um lote complementar com mais 6 misturas do grupo 3 foi posteriormente preparado especificamente para testes do número de cetano derivado com o uso de aditivos nitro-derivados sintéticos (ver Tabela A12).

Tabela 3. Composição das misturas de acordo com o grupo.

Grupo	Composição		Total de misturas
	Combustível	Butanol	
1	Gasolina A comum	1-butanol	12
2	Gasolina A comum	2-metil-1-propanol	12
3	Diesel A S10	1-butanol	12
4	Diesel A S10	2-metil-1-propanol	12
5	Diesel A S500	1-butanol	12
6	Diesel A S500	2-metil-1-propanol	12
Total			72

3.1. Testes preliminares de miscibilidade

Considerando que eventuais problemas de miscibilidade entre o butanol e os hidrocarbonetos da gasolina e diesel poderiam afetar a qualidade das misturas em estudo e, conseqüentemente, os resultados das análises laboratoriais, dois testes específicos de proveta foram realizados nas misturas com teores de 30 % em volume de butanol de todos os grupos.

O primeiro teste teve a finalidade de verificar o grau de miscibilidade do butanol com a gasolina e com o óleo diesel, na ausência da água. Cerca de 100 mL da mistura, inicialmente a 5 °C, foi transferida para uma proveta de vidro graduada, e o comportamento monitorado até que a temperatura atingisse 20 °C. O teste foi realizado à pressão atmosférica e a temperatura lida em um termômetro analógico imerso na proveta.

No segundo teste, de extração da mistura com água, 50 mL de cada mistura foi transferida para uma proveta graduada de 100 mL calibrada (com certificado RBC) e o volume completado com igual quantidade de solução aquosa de cloreto de sódio a 10 % m/v, totalizando 100 mL. A proveta foi tampada e agitada com dez inversões sucessivas para

extração da mistura combustível pela água. Após um período de 10 min, o volume final da fase aquosa na proveta foi registrado.

Tendo em vista que o teste de extração em proveta é realizado com um volume de 50 mL da mistura, a conversão dos resultados para percentual em volume requer a multiplicação da leitura na proveta por um fator de 2. Outra questão é que a interação entre um álcool e a água resulta tipicamente na formação de azeótropos, com conseqüente contração de volume, o que deve ser considerado nos cálculos. A literatura aceita que a soma de 1 % no resultado final é capaz de compensar tal efeito.

3.2. Ensaio de caracterização das misturas

A seguinte instrumentação foi necessária para a análise de caracterização das misturas: densímetro automático Anton Paar DMA 4500, calorímetro semi-micro Parr 6725/6772, viscosímetro Cannon CAV 2200, pressão de vapor MINIVAP VPS da Grabner Instruments, destilador automático Normalab NDI 450, analisador portátil PetroSpec, ponto de fulgor Tanaka atg-8 e medidor de ignição (IQT). Foram necessários, também, outros acessórios, consumíveis e materiais de referência certificados (MRC) específicos de cada equipamento. Ainda que não regulamentadas oficialmente pela ANP como combustíveis, as características das misturas butanol/gasolina (grupos 1 e 2) e butanol/diesel (grupos 3 a 6) foram analisadas, em sua maioria, por métodos de ensaio normatizados da ASTM, os mesmos previstos nas Resoluções ANP N° 40/2013, da gasolina e 50/2013, do diesel.

3.2.1. Massa específica a 20 °C

Medida em um densímetro automático Anton Paar DMA 4500 para todas as misturas dos grupos 1 a 6, de acordo com o procedimento da Norma ASTM D4052¹³⁶. O princípio do método consiste em medir a mudança na frequência de oscilação de um tubo de vidro em forma de U, causada por uma variação da massa após a introdução da amostra, o que é comparado com os dados de calibração para a determinação do resultado. Em cada leitura, a frequência de oscilação mecânica (T) do tubo preenchido com a amostra é eletromagneticamente transformada para uma voltagem alternada de mesma frequência, pelo programa do equipamento e relacionada com a massa específica conforme a equação 13:

$$T=2\pi\sqrt{\frac{\rho V_c+m_c}{K}} \quad (13)$$

onde ρ é a massa específica da amostra no tubo, V_c é o volume interno do tubo, m_c é a massa do tubo vazio e K uma constante específica do tubo.

O instrumento foi previamente verificado pela leitura de uma alíquota de água destilada ultrapura, a 20 °C, sendo obtido um valor de 0,9980 g cm⁻³, frente a um valor de referência de 0,9982 g cm⁻³. Após o equilíbrio da temperatura da jaqueta termostaticada que envolve o tubo em U, a 20,00 °C (resolução ± 0,01 °C), cerca de 3 mL de cada amostra foram lentamente injetados no densímetro com uma seringa, até o completo preenchimento do tubo em U, evitando assim a formação de bolhas de ar. Entre cada análise, o tubo foi limpo com acetona PA e homogeneizado com a amostra subsequente. As leituras foram feitas em triplicata.

3.2.2. Calor de combustão

O calor de combustão das misturas dos grupos 1 a 6 (15 e 30 % em volume) e dos padrões de butanol foi determinado individualmente em um calorímetro semi-micro Parr 6725 equipado com uma bomba de oxigênio modelo 1109A (capacidade 22 mL), termômetro eletrônico de alta precisão (Parr 6772, resolução ± 0,0001 °C) e um agitador de 450 rpm, como mostrado na Figura 14.

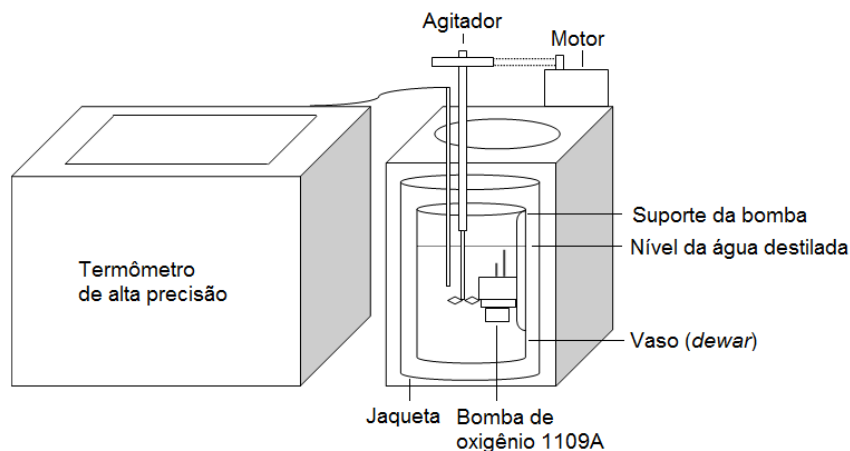
A bomba de oxigênio aplica-se a amostras que liberem até 1200 calorias quando queimadas. O módulo Parr 6772 fornece medições automáticas do calor perdido durante o pré-período (antes da combustão), resultando em uma estimativa da temperatura média das vizinhanças do calorímetro, a qual é usada para correções de perda de calor. No presente estudo, o termo calor de combustão é usado em referência ao poder calorífico superior (PCS).

Tanto a calibração como a análise das amostras consistiu nas seguintes etapas: (1) preencher o *dewar* com 450 g de água destilada, usando uma balança semi-analítica (Bel, resolução ± 0,1 g); (2) cortar 10 cm do fusível de níquel-cromo e entrelaçá-lo entre os 2 terminais elétricos da bomba de oxigênio; (3) pesar a amostra; (4) contatar o fusível com a amostra; (5) carregar a bomba com oxigênio; (6) emergir e apoiar a bomba carregada com a amostra dentro do *dewar*; (7) conectar os terminais elétricos da bomba, inserir o termômetro e o agitador no *dewar*; (8) iniciar a análise; (9) abrir, verificar e limpar a bomba.

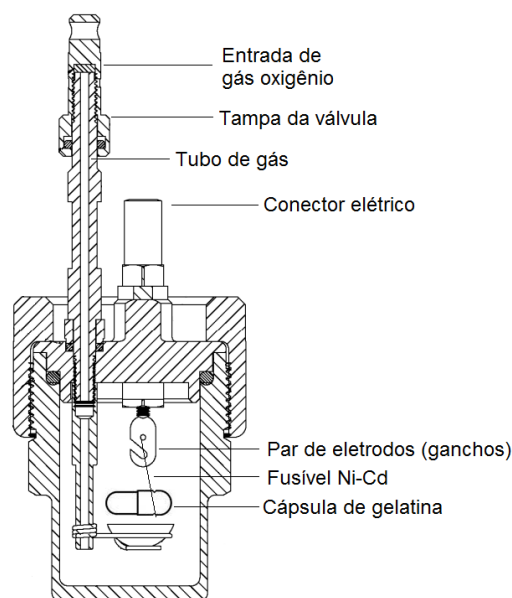
A bomba de oxigênio foi carregada, à temperatura ambiente, com uma pressão de 30 atm de gás oxigênio, fornecido por um cilindro comprimido industrial. Um dispositivo de metal da Parr foi usado para conectar a linha do cilindro de oxigênio diretamente à válvula de entrada da bomba, garantindo uma carga com atmosfera pura de oxigênio. A pressão de oxigênio está diretamente relacionada ao vigor da combustão dentro da bomba e, portanto, essa pressão foi mantida controlada em 30 atm tanto na calibração quanto na análise das amostras. Uma vez pressurizada, a bomba foi cuidadosamente emergida no *dewar* e apoiada a uma distância de aproximadamente 10 cm de suas laterais.

O volume de água destilada no *dewar* foi suficiente para cobrir o pequeno orifício de entrada / saída de gás na válvula de bomba de oxigênio, o que também permitiu verificar que não havia formação de bolhas (vazamento de oxigênio) na água. O aumento da temperatura do banho de água no vaso, após a ignição da amostra, foi monitorado automaticamente, antes

(pré-período), durante e após a combustão (pós-período) e utilizado no cálculo do calor da combustão.



(a)



(b)

Figura 14. Diagrama esquemático do (a) calorímetro semi-micro Parr 6725/6772 e (b) bomba de oxigênio 1109A. Adaptada do manual da Parr.

A calibração do calorímetro foi realizada em 10 análises sucessivas, ao longo de 2 dias, com o ácido benzóico padrão em pastilha (aprox. 0,2 g), o qual possui calor de combustão nominal de 6318,4 cal/g e isento de enxofre, de acordo com seu certificado de referência. Esta etapa foi necessária para determinar o valor de Energia Equivalente do calorímetro (EE), em $\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1}$, que indica a quantidade de energia necessária para variar a temperatura da água em uma unidade de temperatura, em relação à combinação de bomba / *dewar* utilizada: comprimento do fusível (em centímetros / cm), pressão de oxigênio aplicada à

bomba (em atmosfera / atm) e a massa de água destilada no *dewar* (em gramas / g), condições repetidas sistematicamente em todas as análises. Após a calibração, o calorímetro foi testado a partir de duas análises de validação realizadas com o ácido benzóico.

Em virtude da elevada volatilidade das misturas produzidas com o butanol, o uso de cápsulas de gelatina (tamanho 00 e capacidade igual a 0,9 mL), fornecidas pela própria Parr, foi imprescindível para a pesagem precisa das mesmas em balança analítica (Shimadzu AUY 220, resolução $\pm 0,1$ mg). A pesagem das amostras foi realizada considerando os limites de massa definidos para o uso de oxigênio, entre 25 e 200 mg. Uma micropipeta automática foi utilizada para facilitar a transferência das amostras do frasco de origem para as cápsulas de gelatina. Para promover a ignição, o fusível de níquel-cromo foi entrelaçado de forma a manter o contato tanto com os terminais centrais da bomba como com a cápsula contendo a amostra.

Ao final da análise, a bomba de oxigênio foi retirada do *dewar* e lentamente aberta para a liberação da pressão residual do oxigênio, sendo verificadas eventuais formações de fuligem, enquanto o calorímetro retornava à temperatura inicial. O comprimento restante do fusível foi medido com uma régua graduada e considerado para as correções termoquímicas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

O calor de combustão foi calculado a partir dos valores fornecidos pelo calorímetro, de acordo com a seguinte equação, também fornecida pela Norma ASTM D240¹³⁷ (14):

$$Q = (t \times EE - e1 - e2 - e3) \times \frac{4,184}{1000} \quad (14)$$

onde Q é o calor de combustão (MJ Kg^{-1}), t é o aumento corrigido da temperatura da água no *dewar* ($^{\circ}\text{C}$) após a combustão, EE é a Energia Equivalente do calorímetro ($\text{cal } ^{\circ}\text{C}^{-1}$) obtida na calibração e "e1", "e2" e "e3" as correções termoquímicas (cal) associadas à combustão da cápsula de gelatina vazia, do fusível de níquel-cromo (cal) e do enxofre presente (quando o caso), respectivamente. Os termos "e1", "e2" e "e3" foram calculados conforme as equações 15 a 17:

$$e1 = (m_{cv} \times \overline{\text{HHV}}_{cv}) \quad (15)$$

onde " m_{cv} " é a massa de cápsula de gelatina vazia, em gramas e $\overline{\text{HHV}}_{cv}$ o poder calorífico superior médio obtido em 5 análises sucessivas das cápsulas de gelatina vazias ($4274,9 \pm 92,6$) MJ Kg^{-1} .

$$e2 = (10 - F \times 2,3) \quad (16)$$

onde "F" é o comprimento restante do fio do fusível de níquel-cromo após a combustão em centímetros (cm), considerando um comprimento inicial do fio do fusível de 10 cm e uma

energia de 2,3 calorias para cada centímetro de fio de fusível queimado, conforme indicado no manual do fabricante.

No interior da bomba, rica em oxigênio, o enxofre da amostra é oxidado a trióxido de enxofre, o qual combina com o vapor de água para formar ácido sulfúrico, processo que libera calor adicional na combustão. A correção "e3" é necessária para remover esse excesso de calor dos cálculos.

$$e3 = \%S \times m_s \times 10 \times \frac{72,20 \text{ Kcal}}{32,06 \text{ (g)}} \quad (17)$$

onde "%S" é o teor percentual de enxofre na amostra, "ms" é a massa de amostra, em gramas (g) e os valores de -72,20 Kcal e 32,06 g correspondentes ao calor de formação do ácido sulfúrico ($\Delta H^{\circ}f$), sob as condições da bomba, e ao peso molecular do enxofre, respectivamente.

3.2.3. Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática das misturas dos grupos 3 a 6 foi medida em um viscosímetro automático Cannon Instrument Company CAV 2200, de acordo com o procedimento da Norma ASTM D445¹³⁸. O ensaio cobre a determinação da viscosidade cinemática na faixa de 0,2 a 300.000 mm² s⁻¹, em todas as temperaturas e consiste na medida de tempo que um volume de líquido demora a fluir, sob a gravidade, através de um capilar calibrado.

Por se tratarem de misturas produzidas em óleo diesel, o tubo viscosimétrico capilar do equipamento foi ajustado para uma temperatura constante de 40 °C, controlada por um banho termostático externo da marca *Julabo*, contendo água e etilenoglicol a uma temperatura de 18 °C. Cerca de 10 a 20 mL de cada mistura foram transferidos a tubos de vidro do próprio fabricante e, em seguida, dispostos no compartimento de amostras para a leitura, um por vez. As análises foram realizadas em triplicata.

A viscosidade cinemática no CAV 2200 resulta do produto entre o tempo de fluxo medido e uma constante de calibração do viscosímetro, sendo necessárias duas determinações de valores aceitáveis para a emissão do resultado (valor médio). O instrumento foi previamente verificado com 3 padrões de referência certificados pela própria *Cannon* (N2, S3 e S6), com respectivos valores nominais de viscosidade de 1,964, 2,963 e 5,798 mm² s⁻¹ a 40 °C. Valores respectivamente iguais a 1,973, 2,978 e 5,776 mm² s⁻¹ foram obtidos, dentro do intervalo de tolerância aceito pelo certificado.

3.2.4. Pressão de vapor a 37,8 °C

A pressão de vapor das misturas dos grupos 1 e 2 foi determinada em um equipamento Grabner Instruments MINIVAP VPS, que opera de acordo com a Norma ASTM D5191¹³⁹. O método ASTM D5191 aplica-se à determinação da pressão de vapor equivalente em condição seca (DVPE) em amostras com ponto de ebulição acima de 0 °C e que exerçam uma pressão de vapor entre 7 e 130 kPa, a 37,8 °C e a uma razão vapor-líquido de 4:1.

O instrumento foi previamente verificado pela leitura da pressão de vapor VP4 (razão vapor-líquido de 4:1) de um padrão de *n*-pentano da Merck® de pureza ≥ 99,9 %, sendo obtido um valor de 108,1 VP4 frente ao valor de referência de 107,9 ± 1,2. Até que o ensaio fosse realizado, as misturas foram mantidas em geladeira a uma temperatura de 4 °C, para evitar a perda de voláteis por evaporação.

No ensaio, a mistura contida em um frasco de 500 mL foi aspirada e introduzida em uma câmara de teste do equipamento, termostaticamente controlada a 37,8 °C (100 F) e com a razão vapor-líquido mantida em 4:1. As análises foram realizadas em triplicata. A pressão total na câmara, medida por um transdutor, representa a soma da pressão parcial da amostra e a pressão parcial do ar dissolvido. O resultado, expresso em kilopascal (DVPE), foi obtido automaticamente após o cálculo por uma equação (18) disponível na memória interna do equipamento.

$$\text{DVPE (kPa)} = 0,965 P_{\text{tot}} - A \quad (18)$$

onde P_{tot} é a pressão de vapor total medida, em kPa e A é uma constante de valor 3,78 kPa.

3.2.5. Destilação à pressão atmosférica

A volatilidade das misturas dos grupos 1 a 6 foi também avaliada a partir das curvas de destilação obtidas em um destilador automático Normalab NDI 450, de acordo com o procedimento da Norma ASTM D86¹⁰⁰. Este método tem como escopo a destilação à pressão atmosférica de produtos de petróleo, incluindo a gasolina pura ou com oxigenados.

Até o momento do ensaio, as misturas foram mantidas em geladeira a uma temperatura de 4 °C. Um volume exato de 100 mL de cada mistura foi medido em uma proveta de vidro (com graduação certificada pela Normalab) e imediatamente transferido para um balão de destilação. Após esvaziada, a mesma proveta de vidro foi posicionada na saída do tubo condensador. Para prevenir uma agitação vigorosa da mistura durante a evaporação, pérolas de vidro foram adicionadas ao balão. As temperaturas de destilação foram registradas por um termopar tipo PT100, calibrado por laboratório da RBC (Rede Brasileira de Calibração) e

ajustado ao balão conforme orientação da Norma ASTM D86. O balão contendo a mistura foi posicionado no equipamento, com a base apoiada em uma placa de cerâmica (com furo central de 38 ou 50 mm, a depender do combustível) e o braço direcionado à entrada do tubo condensador.

O sistema foi submetido a um aquecimento a uma taxa entre 4 a 5 mL min⁻¹ e o vapor destilado, coletado na proveta graduada. Uma vez concluída a destilação, o resíduo de destilação, remanescente no balão, foi medido em uma proveta de vidro de 5 mL e o valor registrado na tela do equipamento para o cálculo das correções e de perda. Ao final de cada análise o tubo destilador foi limpo, em toda a extensão, para retirar resíduos e evitar a contaminação da amostra subsequente. O mesmo procedimento foi repetido para cada uma das misturas.

3.2.6. Número de octano e índice antidetonante

O poder antidetonante das misturas dos grupos 1 e 2 foi estimada a partir do número de octano motor (MON), número de octano pesquisa (RON) e índice antidetonante (IAD), determinados em um analisador portátil Petrospec GS-1000 plus VOC, que atende à determinação da composição e predição de propriedades em vários tipos de gasolina, incluindo aquelas contendo éteres (MTBE, ETBE, TAME) e alcoóis (metanol, etanol e butanol).

A análise no GS-1000 foi realizada na região espectral do infravermelho médio (400-4000 cm⁻¹) associado a um modelo matemático de regressão linear múltipla (RLM). O espectro infravermelho de cada mistura butanol-gasolina foi comparado a espectros de referência contidos em um banco de dados fornecido de fábrica pelo GS-1000 (*Factory Reference*). Os dados de MON, RON e IAD que compõem o banco de calibração são obtidos em motores CFR, o método primário. As análises no GS-1000 demandam menor tempo de análise e quantidade de amostra e fornecem resultados muito próximos àqueles obtidos pelas normas ASTM D2700¹⁴⁰ e ASTM D2699¹⁴¹.

Na leitura, um feixe duplo de luz passa por um conjunto de filtros ópticos com comprimentos de ondas específicos, que geram os dados e os correlacionam com os parâmetros de MON, RON e IAD pela análise multivariada. Amostras com valores atípicos "*outliers*" são identificadas com base em suas distâncias de Mahalanobis (critério estatístico para determinar similaridade entre uma amostra conhecida e outra desconhecida) em relação ao conjunto de calibração e indicadas por um alarme sonoro.

Antes da análise, foi necessário o pré-aquecimento (*warm-up*) da fonte de infravermelho do GS1000. Cerca de 50 mL de cada mistura foi transferida para o frasco de amostragem, o qual foi acoplado ao braço do equipamento. O sistema pressurizado realiza o bombeamento do combustível, a purga e o preenchimento da célula com cerca de 10 mL da

amostra, para então proceder à leitura. O procedimento foi repetido em triplicata para cada mistura.

3.2.7. Ponto de fulgor Tag

O ponto de fulgor das misturas dos grupos 3 a 6 foi testado em um equipamento Tanaka atg-8 de vaso fechado Tag, de acordo com a Norma ASTM D56¹⁴². O método cobre a determinação do ponto de fulgor de líquidos com viscosidade abaixo de $5,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ou abaixo de $9,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e um ponto de fulgor abaixo de $93,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

As amostras submetidas ao ensaio foram mantidas em geladeira a uma temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$, a fim de evitar eventuais perdas de componentes voláteis. Um volume de 50 mL de cada amostra foi medido em uma proveta graduada e transferido para o copo de teste do equipamento. O dispositivo de ignição (chama piloto), direcionado ao vaso contendo a amostra, foi iniciado a partir de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ abaixo da temperatura esperada até o limite máximo de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ acima, em intervalos regulares. Entre uma e outra análise, o sistema foi submetido a um resfriamento por circulação de água.

3.2.8. Número de cetano derivado

A qualidade de ignição das misturas dos grupos 3 a 6 com teores de butanol de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 % em volume foi determinada em um instrumento IQT-LM (*Ignition Quality Tester - Laboratory Model*) da *Advanced Engine Technology Ltd.*, de acordo com a Norma ASTM D6890¹⁴³.

O IQT (Figura 15) consiste de (a) câmara de combustão de ignição por compressão, de volume constante, equipada com elementos de aquecimento elétrico, isolamento e válvulas de admissão e exaustão pneumáticas, (b) sistema pneumático de injeção de combustível equipado com bomba, agulha de injeção e integrado a um reservatório de combustível, (c) sistema de resfriamento (trocaador de calor) e válvulas de controle de fluxo, (d) termopares, reguladores de pressão de gases e sensores¹⁴⁴.

Um prévio aquecimento (*warm-up*) foi necessário para a estabilização do sistema e a pressão dos gases nitrogênio e ar sintético (em *psi*), necessários ao controle das pressões de injeção e de carga da câmara de combustão foram devidamente verificados. A calibração do sistema foi verificada e confirmada pela análise de um padrão de heptano grau mín. 99,8 %. Para o ensaio, uma alíquota de aproximadamente 100 mL de cada amostra foi previamente filtrada para eliminar eventuais impurezas, utilizando-se uma seringa de vidro de 25 mL acoplada a um filtro hidrofílico de fluoreto de polivinilideno *millipore millex-HV* de $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ em sua extremidade. O volume de 100 mL foi suficiente para realizar tanto a purga do sistema

como a análise. Em seguida, a amostra foi transferida para o reservatório de combustível e pressurizada a 50 ± 1 psi de gás nitrogênio para 1) purga e 2) alimentação de todo o sistema com a amostra. A câmara de combustão foi preenchida com ar sintético a uma pressão de 310 ± 1 psi.

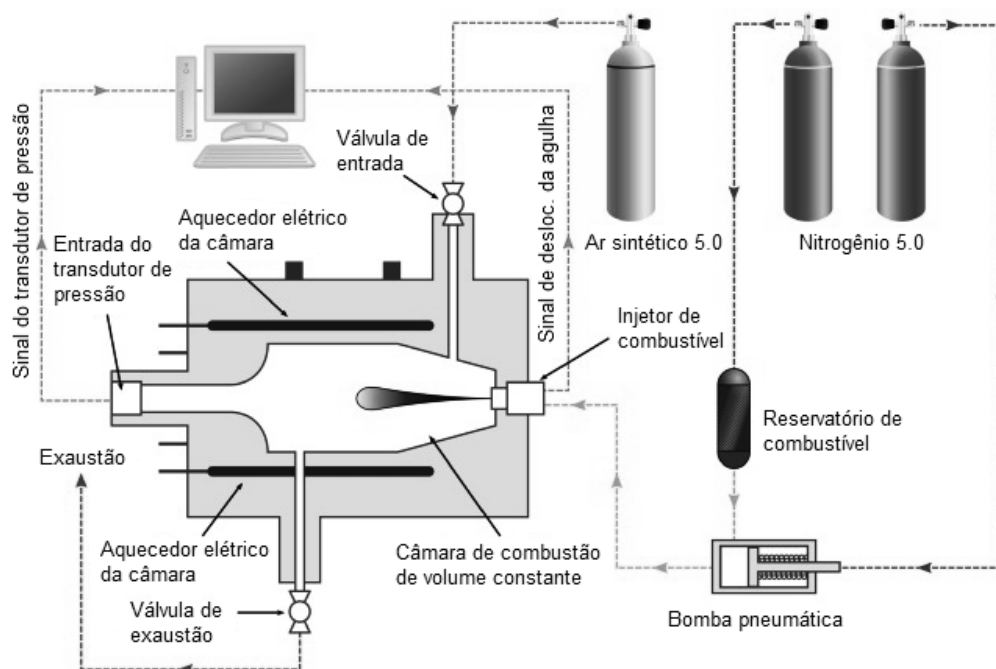


Figura 15. Diagrama esquemático do IQT (*Ignition Quality Tester*). Adaptado da referência 144.

Após atendidas as condições instrumentais, o ensaio foi iniciado. O atraso de ignição (ms) foi medido a partir de sensores que detectam o intervalo de tempo entre a injeção da amostra (deslocamento da agulha do injetor) e o aumento da pressão na câmara de combustão, associado à ignição da amostra. A sequência de análise compreende ciclos de 15 pré-injeções e 32 injeções, a partir dos quais foi obtido o correspondente valor médio e desvio-padrão. O número de cetano derivado (NCD) foi calculado a partir dos valores de atraso de ignição, conforme equação (19):

$$\text{NCD} = 4,460 + \frac{186,6}{\text{ID}} \quad (19)$$

onde NCD é o número de cetano derivado e ID (*Ignition Delay*) é o atraso de ignição médio obtido ao final dos ciclos de análise no IQT.

Em uma segunda etapa, misturas do grupo 3 foram selecionadas para testes adicionais no IQT, desta vez aditivadas com compostos nitro-derivados sintéticos fornecidos por

pesquisadores do Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília¹²⁵, adicionados às misturas em teor de 5000 $\mu\text{L L}^{-1}$ (0,5 % em volume), conforme o limite máximo de aditivção estabelecido pela RANP 01/2014¹⁴⁵. Os esquemas das reações de obtenção dos nitro-derivados podem ser consultados nas Figura A9 a Figura A12, no ANEXO.

3.1. Análise de componentes principais (PCA)

Tendo em vista o quantitativo de técnicas adotadas e de variáveis medidas nos ensaios de caracterização das amostras, julgou-se conveniente o uso de uma ferramenta quimiométrica para a melhor interpretação dos dados experimentais, permitindo a identificação das variáveis com maior importância e tendência em cada grupo de amostras, nem sempre observáveis pela simples análise de cada característica isoladamente. O princípio da análise de componentes principais (PCA) se mostrou conveniente para relacionar e mensurar variáveis medidas em diferentes unidades, sendo a ferramenta selecionada. A PCA foi aplicada na comparação dos grupos de misturas com mesma matriz, nos seguintes pares: grupo 1 x grupo 2 (gasolina A), grupo 3 x grupo 4 (diesel A S10) e grupo 5 x grupo 6 (diesel A S500).

A triplicata de resultados de cada combustível puro foi duplamente associada com cada grupo para melhor comparação. Portanto, nos gráficos de PCA, dois conjuntos de triplicatas com legendas diferentes referem-se a um mesmo combustível puro. Para a construção dos modelos, as misturas foram tomadas como observações (linhas) e as características como variáveis (colunas) em representações matriciais (Tabela 4).

Tabela 4. Dimensões das matrizes de dados ($n \times p$) para cada grupo.

Grupo	Misturas (n) x Variáveis (p)
1	39x19
2	39x19
3	33x27
4	39x27
5	39x26
6	30x26

As dimensões não simétricas entre as matrizes dos grupos 3 e 4 e grupos 5 e 6 são atribuídas aos ensaios de destilação à pressão atmosférica, que não foram concluídos pelo destilador nas misturas com elevados teores de butanol, o que será discutido mais detalhadamente na seção 4.3.4. Portanto, para a PCA, dados de 2 misturas, em triplicata, somam 6 dados faltantes na matriz do grupo 3 e dados de 3 misturas, em triplicata, somam 9 dados faltantes na matriz do grupo 6.

Os dados foram pré-processados por autoescalamamento (*autoscale*), um recurso em que os dados são centrados na média e divididos pelo desvio-padrão para que todas as variáveis tenham o mesmo peso. Esse procedimento é necessário quando diferentes unidades de medida são processadas ao mesmo tempo, como é o caso. Após a entrada dos dados, os gráficos de pesos e escores PCA para cada grupo de misturas foram gerados no programa *MatLab® 2012b*, utilizando a ferramenta *PLS-Toolbox* versão 7.0.3, do fabricante *Eigenvector Research Incorporated*.

4. Resultados e discussão

4.1. Miscibilidade butanol-hidrocarbonetos

Os testes de miscibilidade mostram que a mistura do butanol com a gasolina e o diesel resultaram na formação de sistemas visualmente homogêneos e estáveis na faixa de temperatura compreendida entre 5 e 20 °C, em concentrações de até 30 % em volume de butanol. Não foram observadas distinções de miscibilidade na comparação entre os isômeros 1-butanol e 2-metil-1-propanol nos sistemas em estudo.

No segundo teste, de extração das misturas com solução aquosa de cloreto de sódio a 10 % m/v, apenas uma pequena parcela do butanol presente na proveta foi migrada para a fase aquosa, permanecendo majoritariamente na fase orgânica (95 a 97 %). Esse resultado demonstra a afinidade extremamente baixa do butanol pela água, apesar do grupo OH fortemente polar constituinte de sua estrutura. No presente teste, foi possível identificar que o isômero ramificado demonstra afinidade levemente maior pela água em relação ao isômero linear, o que pode ser justificado pela menor área superficial da porção apolar da molécula comparado ao 1-butanol. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos no teste de extração para cada grupo de misturas.

Tabela 5. Resultados dos testes de extração em água

Mistura*	Leitura da fase aquosa na proveta (mL)	% butanol _{aq}	% butanol _{org}
Grupo 1	51,0	3,0	97,0
Grupo 2	51,5	4,0	96,0
Grupo 3	51,5	4,0	96,0
Grupo 4	52,0	5,0	95,0
Grupo 5	51,5	4,0	96,0
Grupo 6	52,0	5,0	95,0

* Teor de butanol 30 % em volume.

Na Tabela 5 é possível observar, também, que a afinidade do butanol foi levemente inferior nas misturas em diesel (grupos 3 a 6) quando comparado àquela em gasolina (grupos 1 e 2), o que pode ser justificado pela maior cadeia carbônica e, portanto, maior caráter apolar dos hidrocarbonetos do diesel quando comparado àsquelas da gasolina.

Os resultados apresentados nesta seção mostram o efeito típico de neutralização da carga negativa do grupo OH, em que a deslocalização no dipolo magnético ocasionado pelo grupo hidroxila (OH), de carga negativa (δ^-) é parcialmente compensado pela contribuição

apolar da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos, com distribuição da carga positiva (δ^+). No caso do butanol, a compensação promovida pelos 4 carbonos de sua cadeia molecular enfraquece as forças de polaridade de van der Waals, facilitando a interação entre as moléculas do butanol e os hidrocarbonetos.

4.2. Características dos grupos 1 e 2

4.2.1. Massa específica

A Tabela 6 apresenta os valores médios de massa específica obtidos para as misturas dos grupos 1 e 2, em que é possível observar um aumento da propriedade proporcionalmente ao teor de butanol. Os valores máximos atingidos para os grupos 1 e 2 correspondem a respectivos aumentos percentuais de 3,1 % e 2,6 % em relação ao valor original da gasolina A.

Entretanto, somente o aumento do teor de butanol nas misturas não justificaria as diferenças de valores identificadas na Tabela 6. Dessa forma, outros três fatores foram considerados determinantes para a definição da massa específica dos grupos 1 e 2, relacionadas às interações entre butanol e hidrocarbonetos: (a) estrutura linear ou ramificada do butanol, (b) forças de London ou ligações hidrogênio e (c) composição de hidrocarbonetos do combustível.

Tabela 6. Massa específica dos grupos 1 e 2.

Grupo 1 (%massa)	ME (kg m ⁻³) $\bar{X} \pm dp^*$	Grupo 2 (%massa)	ME (kg m ⁻³) $\bar{X} \pm dp^*$
Gasolina A	728,1 ± 0,1	-	-
2,55	728,4 ± 0,2	2,61	728,1 ± 0,2
5,17	729,6 ± 0,2	5,16	728,6 ± 0,2
7,87	731,6 ± 0,2	7,91	730,3 ± 0,2
10,67	733,4 ± 0,1	10,51	731,8 ± 0,2
13,42	735,8 ± 0,1	13,13	733,7 ± 0,2
16,11	738,0 ± 0,2	15,91	736,0 ± 0,2
18,83	739,5 ± 0,1	18,57	737,3 ± 0,2
21,46	741,9 ± 0,1	21,23	738,9 ± 0,2
24,08	744,2 ± 0,2	23,96	741,6 ± 0,2
26,90	746,1 ± 0,2	26,54	743,1 ± 0,2
29,52	748,5 ± 0,2	29,27	745,1 ± 0,2
32,14	750,7 ± 0,2	31,78	746,9 ± 0,1

*dp = desvio-padrão absoluto

A estrutura do butanol mostra estreita relação com a capacidade de empacotamento das moléculas, entre si e com os hidrocarbonetos. As ligações hidrogênio, mais fortes, agem com tendência de união das moléculas e conseqüente aumento da massa específica, entretanto dependem do teor de butanol na mistura. Entre os hidrocarbonetos atuam as forças de London, mais fracas e com pouca atuação sobre o valor final da propriedade. O tamanho, estrutura e proporção dos hidrocarbonetos da matriz bem como a presença de heteroátomos mostram contribuição direta sobre a massa específica e, indiretamente, pela solvatação dos grupos OH do butanol, minimizando as forças das ligações hidrogênio nas misturas.

A Figura 16 mostra o gráfico de massa específica para os grupos 1 e 2, gerado a partir dos valores da Tabela 6. A região inicial da curva apresenta um aumento pouco perceptível da propriedade, o que demonstra que o efeito sinérgico das ligações hidrogênio nas misturas com baixo teor de butanol teve pouca contribuição, afetando a linearidade da curva. As curvas da Figura 16 foram melhor ajustadas a funções polinomiais de segunda ordem, sendo obtidos coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,994. A maior inclinação da curva do grupo 1 está associada a maior capacidade de empacotamento da estrutura linear do 1-butanol. É possível observar a intensificação das diferenças entre as misturas do grupo 1 e 2, em razão do efeito de empacotamento, refletindo no distanciamento entre as curvas.

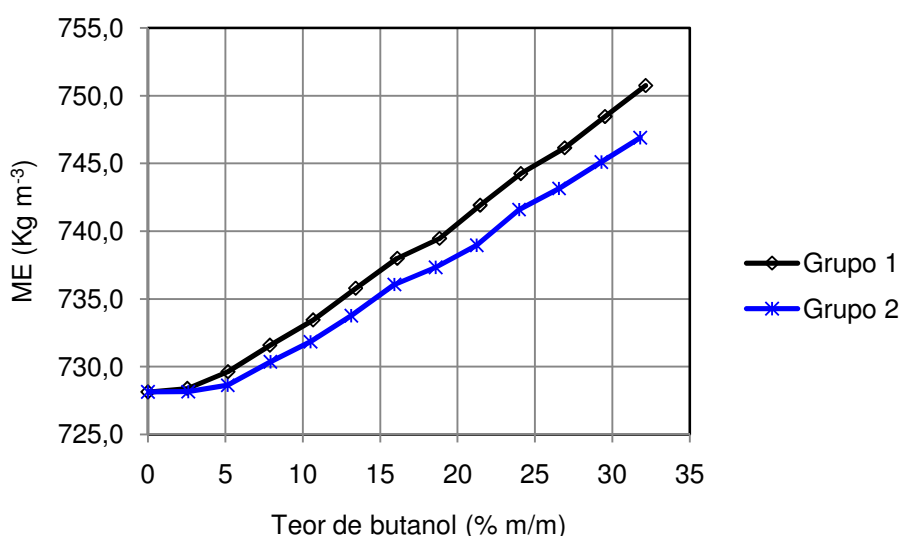


Figura 16. Massa específica das misturas dos grupos 1 e 2 em função do teor de butanol. A ANP não define limite de massa específica para a gasolina tipo C comercial.

4.2.2. Poder calorífico superior

A Tabela 7 e a Tabela 8 apresentam os resultados da calibração do calorímetro e os valores de poder calorífico superior (PCS) das misturas dos grupos 1 e 2 em MJ Kg⁻¹,

respectivamente. O valor médio da Energia Equivalente (EE), de 525,8529 cal °C⁻¹ foi tomado como referência em todos os cálculos de calor de combustão. Os valores de poder calorífico superior para o 1-butanol e 2-metil-1-propanol foram muito próximos entre si, revelando que as diferenças estruturais não tiveram contribuição significativa para a densidade de energia envolvida na combustão. Quando comparado à gasolina A, o poder calorífico superior dos isômeros linear e ramificado foi aproximadamente 22 a 25 % inferior, respectivamente, o que justificou a redução energética também nas misturas dos grupos 1 e 2.

Tabela 7. Calibração do calorímetro Parr 6725/6772.

Medida	Massa ácido benzóico (g)	Energia Equivalente (EE) (cal °C ⁻¹)
1	0,1808	545,3869
2	0,2056	539,3476
3	0,1976	529,0733
4	0,2026	532,9040
5	0,1968	530,0111
6	0,1966	514,0858
7	0,1989	520,9910
8	0,1989	507,4997
9	0,1959	512,5679
10	0,2004	526,6613

Tabela 8. Poder calorífico superior dos grupos 1 e 2.

Amostra	PCS (MJ/kg)	PCS (DPR %)
Gasolina A	46.1 ± 0.7	1.6
Grupo 1 ^a	44.0 ± 0.7	1.7
Grupo 1 ^b	42.2 ± 0.3	0.8
Grupo 2 ^a	44.2 ± 0.8	1.8
Grupo 2 ^b	42.2 ± 1.0	2.4
1-butanol	35.9 ± 0.7	2.0

^a teor de butanol = 15 %volume, ^b teor de butanol = 30 %volume.

Nos grupos 1 e 2, a redução do poder calorífico superior foi linear e proporcional ao aumento do teor de butanol nas misturas. Entretanto, a substituição parcial dos hidrocarbonetos da gasolina pelo butanol não afetou significativamente a densidade de energia dos combustíveis, nas proporções de misturas testadas, já que valores correspondentes a 91,5 % e 95,8 % da energia total fornecida pela gasolina tipo A foram obtidos. As diferenças

energéticas entre a gasolina A, as misturas dos grupos 1 e 2 e os padrões de butanol puros foram também representados em gráficos de barras, conforme Figura 17 e Figura 18. Os erros "e1" e "e2" obtidos em cada análise podem ser consultados na Tabela A23, no APÊNDICE C.

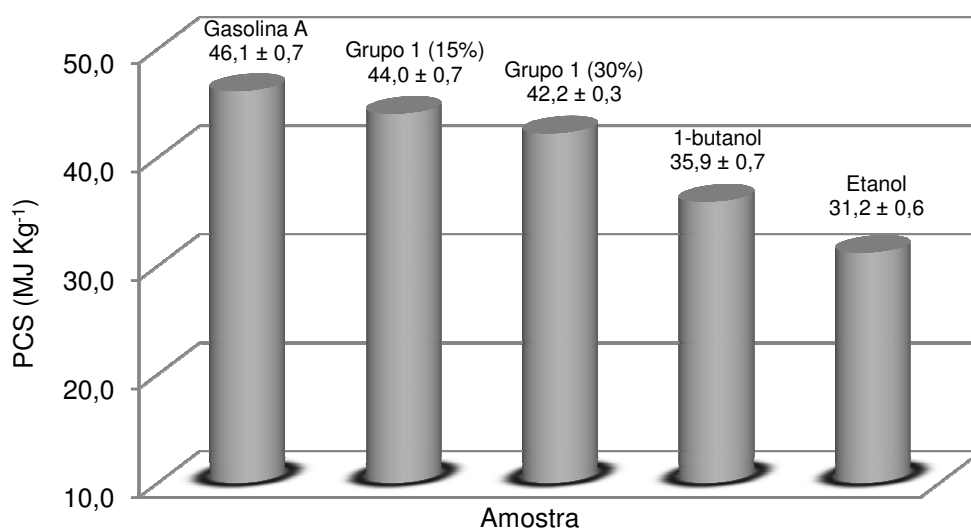


Figura 17. Poder calorífico superior do grupo 1 em relação ao da gasolina A e dos padrões de 1-butanol e etanol.

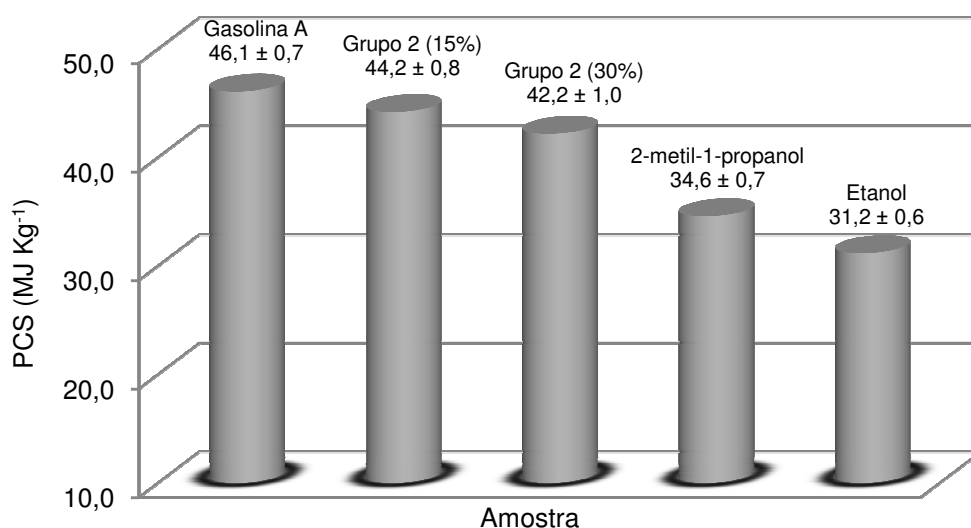


Figura 18. Poder calorífico superior do grupo 2 em relação ao da gasolina A e dos padrões de 2-metil-1-propanol e etanol.

Apesar do átomo de oxigênio contribuir para aumentar a massa específica dos grupos 1 e 2, o mesmo diminui o poder calorífico das misturas dos grupos 1 e 2 pois não produz

energia na queima. A redução no poder calorífico foi tanto maior quanto maior o percentual do butanol na mistura.

Esse fato demonstra que o aumento de massa disponível para a combustão não implica em ganho energético, então, ainda que a massa específica tenha aumentado nas misturas com o butanol, a perda de energia por volume em relação à gasolina tipo A da Total foi comprovado, porém não foi significativa. Na gasolina A, podemos assumir que praticamente toda a densidade de energia encontra-se armazenada nas ligações entre os átomos de carbono e hidrogênio (C-C, C=C, C≡C e C-H) dos hidrocarbonetos que a compõem. Nas misturas dos grupos 1 e 2, essa energia encontra-se fracionada entre as ligações das moléculas de hidrocarbonetos e as ligações das moléculas do butanol, que incluem aquelas com o átomo de oxigênio (C-O e O-H), de menor poder energético.

4.2.3. Volatilidade

A Tabela 9 mostra os resultados de pressão de vapor equivalente (DVPE) obtidos para as misturas dos grupos 1 e 2. A pressão de vapor medida para a gasolina tipo A foi de 50,1 kPa, consideravelmente superior aos valores dos padrões de 1-butanol e 2-metil-1-propanol, de 0,9 e 2,0 kPa, respectivamente.

Tabela 9. Pressão de vapor equivalente dos grupos 1 e 2.

Grupo 1 (%massa)	DVPE (kPa)	Grupo 2 (%massa)	DVPE (kPa)
	$\bar{X} \pm dp^*$		$\bar{X} \pm dp^*$
Gasolina A	50,1 ± 0,2	-	-
2,55	48,4 ± 0,2	2,61	48,8 ± 0,2
5,17	47,1 ± 0,1	5,16	47,9 ± 0,1
7,87	46,7 ± 0,3	7,91	47,2 ± 0,1
10,67	46,4 ± 0,2	10,51	46,6 ± 0,2
13,42	45,7 ± 0,2	13,13	46,1 ± 0,2
16,11	45,0 ± 0,2	15,91	45,5 ± 0,2
18,83	44,6 ± 0,4	18,57	44,5 ± 0,2
21,46	43,4 ± 0,2	21,23	43,4 ± 0,1
24,08	42,4 ± 0,2	23,96	43,0 ± 0,1
26,90	41,8 ± 0,4	26,54	42,6 ± 0,1
29,52	41,6 ± 0,2	29,27	42,4 ± 0,1
32,14	41,0 ± 0,3	31,78	41,8 ± 0,1

*dp = desvio-padrão absoluto

Tais diferenças de volatilidade podem ser atribuídas principalmente aos fortes efeitos das ligações hidrogênio do butanol, estendidos também às misturas. A pressão de vapor das misturas foi reduzida em até 18,1 % e com mais intensidade para as misturas do grupo 2, em

razão do menor empacotamento das estruturas ramificadas do 2-metil-1-propanol, que resultam em uma maior volatilidade.

De toda forma, todas as misturas apresentaram valores de DVPE bem inferiores ao limite máximo de 69,0 kPa especificado pela ANP para uma gasolina tipo C comercial, conforme mostrado na Figura 19.

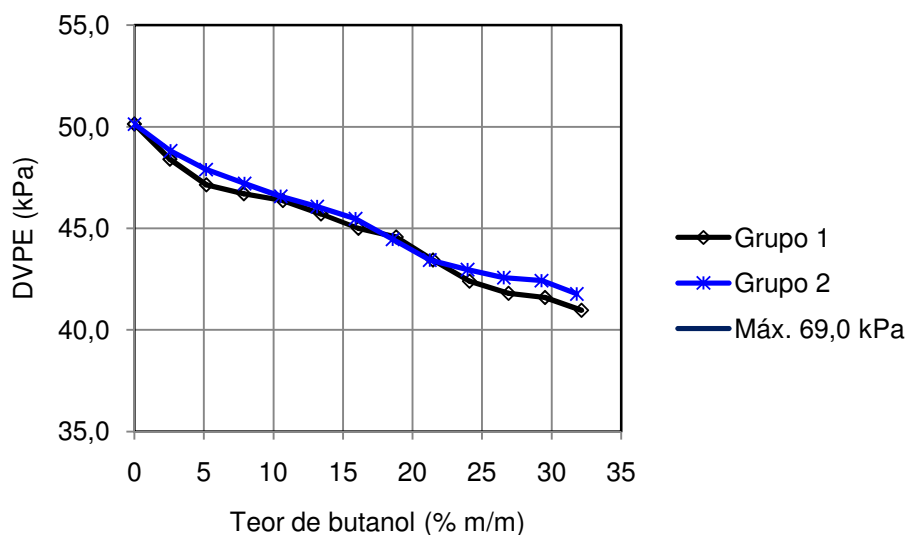


Figura 19. Pressão de vapor equivalente (DVPE) das misturas dos grupos 1 e 2 em função do teor de butanol. A ANP especifica um limite máximo de 69,0 kPa para a gasolina tipo C comum.

No ensaio de destilação à pressão atmosférica, a volatilidade das misturas dos grupos 1 e 2 foi avaliada a partir de dois tipos de gráficos: o primeiro, na Figura 20 e Figura 21, relaciona o volume percentual evaporado da mistura em função da temperatura, o que fornece um perfil da curva de destilação. A curva da gasolina tipo A (linha preta), adotada como referência, foi replicada nos três gráficos de cada Figura para facilitar a comparação com as curvas das misturas (linha vermelha). Basicamente, três intervalos importantes puderam ser observados nas curvas de destilação: 1) inicial, que antecede a destilação do butanol, 2) transição, em que o butanol é destilado do balão e 3) final, em que hidrocarbonetos remanescentes são, então, destilados.

A temperatura de destilação correspondente a um volume X % evaporado (TX) de uma gasolina é uma função direta de sua composição química. Uma vez que o butanol é adicionado à gasolina, a composição original é alterada e todas as classes de hidrocarbonetos originalmente presentes são igualmente afetadas pelo butanol. Uma gasolina que possua, por exemplo, 30 % de parafínicos leves, 50 % de naftênicos intermediários e 20 % de aromáticos pesados resultará, após a adição de 30 % de butanol, em uma gasolina com 21 % de parafínicos leves, 35 % naftênicos intermediários e 14 % de aromáticos pesados, além dos 30 % de butanol, que integralizam os 100 % da composição final.

As Figura 20 e Figura 21 mostram um aumento das temperaturas de destilação entre T10 a T40 (T50 ou T60, a depender do teor de butanol das misturas) em relação àquelas registradas na curva da gasolina tipo A, o que sugere uma fração TX com composição mais pesada. De fato, a maior massa específica do butanol em relação à gasolina tipo A aumenta a relação massa/volume e reduz a volatilidade das misturas.

Na destilação, isso significa uma maior temperatura necessária para evaporar um dado volume percentual da mistura, representada nos gráficos pela elevação das curvas das misturas em relação à curva da gasolina A. Nas misturas com teor de 10 % de butanol, a elevação da curva se mostra bastante discreta. Já em teor de 30 %, essa elevação se estendeu até próximo do ponto T60 e T50, para os grupos 1 e 2, respectivamente, o que demonstra que tanto as frações leves como intermediárias da gasolina foram alteradas pelo butanol. Já em outros pontos TX mais avançados da destilação, ocorre o inverso, ou seja, a temperatura de destilação da mistura foi reduzida em relação ao que foi observado na curva da gasolina tipo A.

O tipo de desvio observado nas curvas das misturas, em relação ao da gasolina tipo A, aponta para a formação de um platô na região central da curva de destilação, fenômeno que pode ser atribuído à capacidade do butanol de formar um quase azeótropo com alguns componentes da gasolina, se comportando, portanto, de maneira mais próxima a uma substância pura em relação à ebulição. No caso da gasolina tipo A, a variação da temperatura entre os 40 e 80 % evaporados (T40 a T80) foi de 45 °C, enquanto que nas misturas com 30 % em volume de butanol essa variação, no mesmo intervalo, foi de apenas 15 °C, o que demonstra que os desvios de azeotropia respondem de forma proporcional ao percentual de butanol na mistura.

No transcorrer da destilação, a composição da mistura foi variando e os hidrocarbonetos mais leves da gasolina foram sendo destilados do balão, resultando em uma mistura progressivamente mais pesada e menos volátil. Essa situação evolui até o momento em que a mistura passa a ter uma composição tão leve (ou tão pesada) quanto à da gasolina A. Esse ponto da destilação é identificado pelo cruzamento (*crossover*) das curvas nos gráficos e tem relação direta com o ponto de ebulição do butanol. Os cruzamentos em diferentes pontos nas curvas das misturas 1 e 2 podem ser justificados pelos diferentes pontos de ebulição de um e outro isômero, de forma que maiores pontos de ebulição resultam em cruzamentos mais tardios das curvas.

Em um dado momento da destilação, a mistura alcança a composição e temperatura azeotrópicas. Neste ponto, o achatamento da curva se mostra mais pronunciado na região central e a temperatura se mantém pouco alterada, até que todo o “quase azeótropo” seja destilado do balão. Um rápido aumento do volume percentual evaporado, porém, foi observado, que se estendeu até o T70, T80 e T90 para as misturas com 10, 20 e 30 % de butanol, respectivamente.

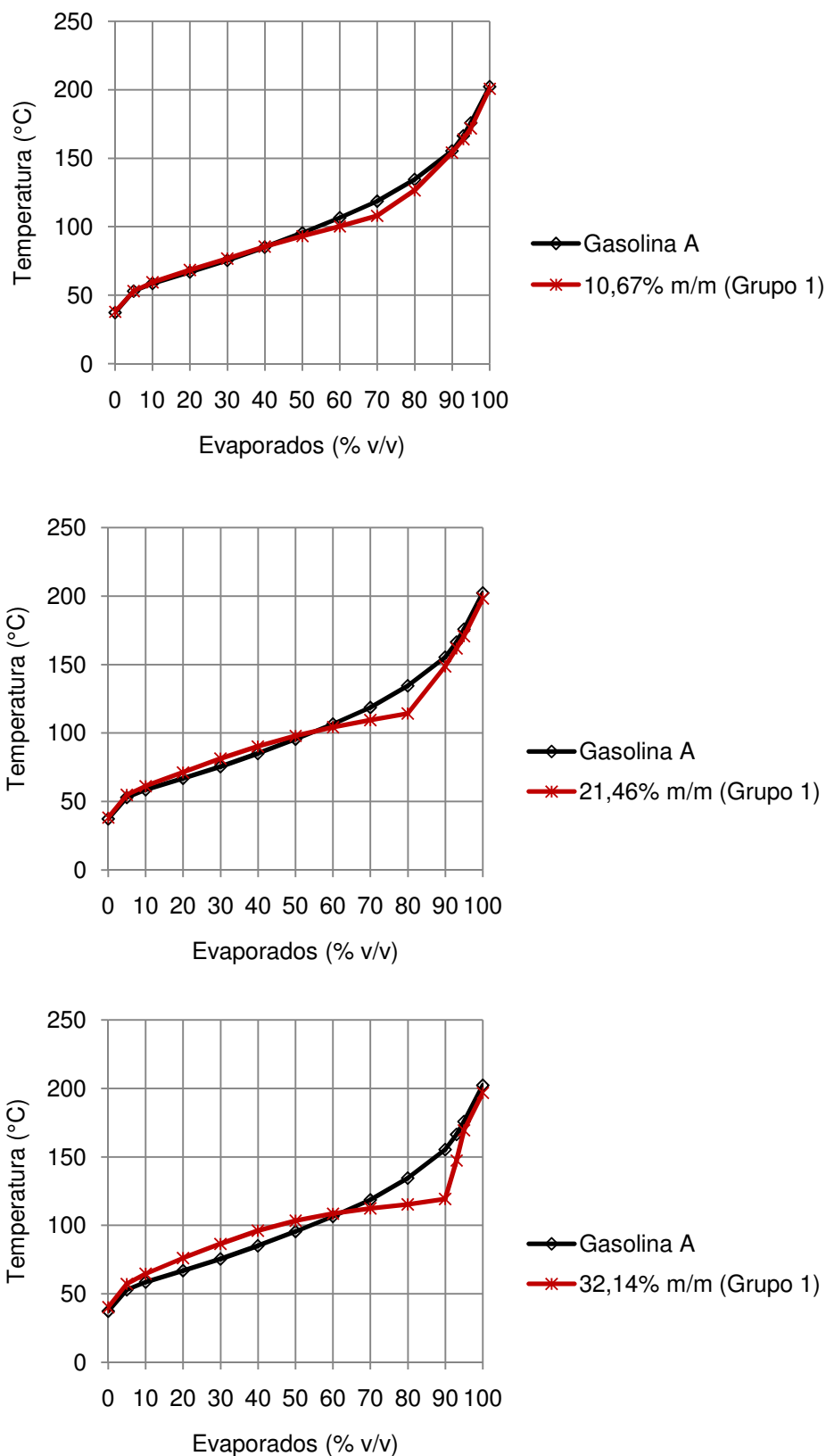


Figura 20. Comparação das curvas de destilação da gasolina A (linha preta) com a de misturas com aprox. 10, 20 e 30 %, em volume, de 1-butanol (linha vermelha).

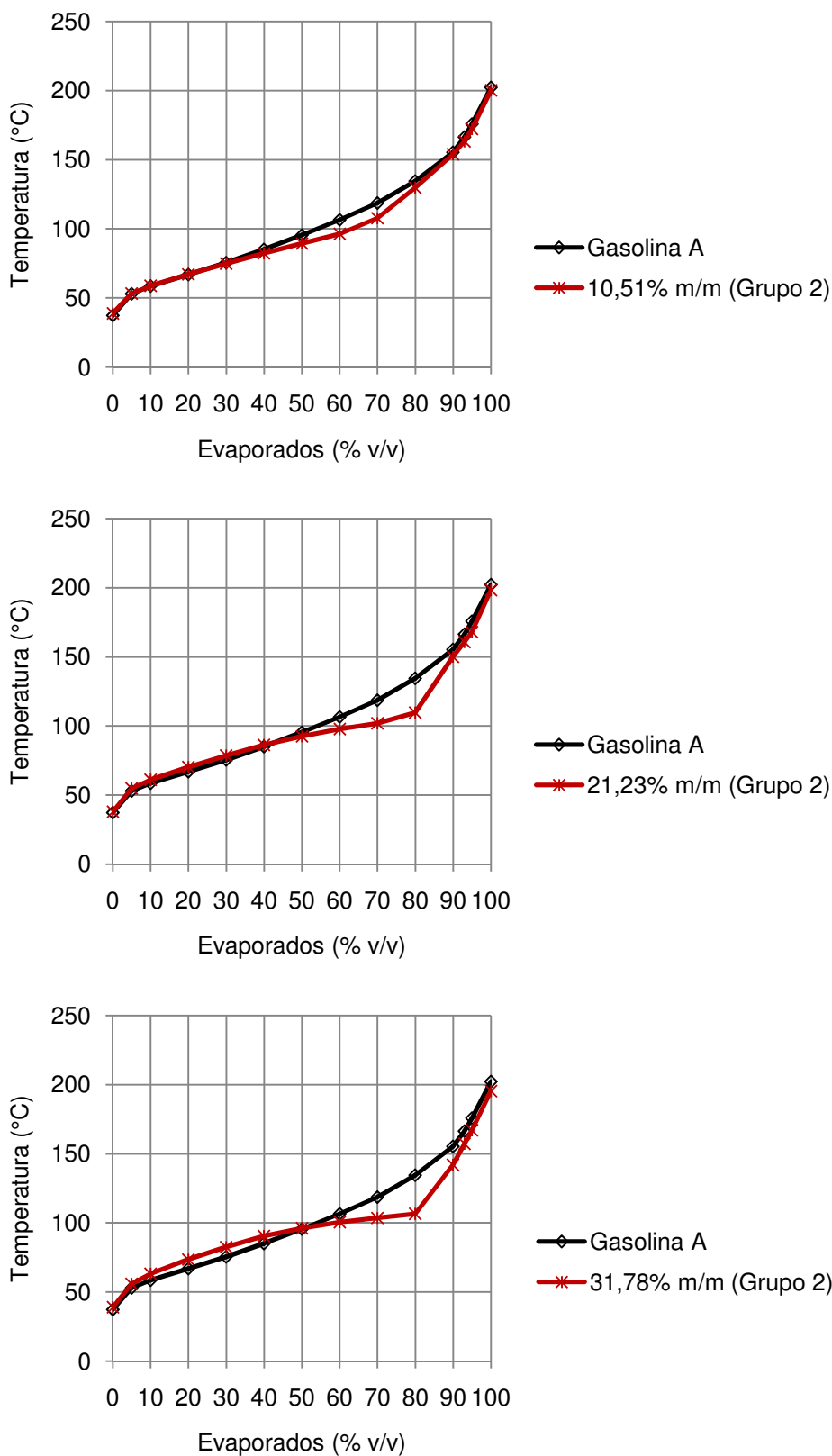


Figura 21. Comparação das curvas de destilação da gasolina A (linha preta) com a de misturas com aprox. 10, 20 e 30 %, em volume, de 2-metil-1-propanol (linha vermelha).

Uma vez que o azeótropo foi completamente evaporado do sistema, os hidrocarbonetos da gasolina, remanescentes no balão, evaporam em seus respectivos pontos de ebulição, o que pôde ser observado no gráfico como uma região de transição, em que há um súbito aumento (inflexão) de temperatura na curva de destilação. Esse aumento da temperatura (redução da taxa de evaporação da mistura), ocorre em razão da menor volatilidade dos hidrocarbonetos pesados destilados nessa faixa, em relação ao azeótropo. As misturas com maior proporção de butanol apresentaram uma inflexão mais abrupta e um maior reflexo na porção final da curva, após os 90 % evaporados.

No caso da gasolina tipo A ou C, a ANP especifica as temperaturas de 10, 50 e 90 % evaporados (T10, T50, T90), o ponto final de ebulição (PFE) e o resíduo. Nenhuma alteração significativa foi observada nesses pontos para as misturas com 10 % em volume de butanol. Já nas misturas com 20 e 30 %, todos os pontos especificados foram afetados em maior grau, com tendência geral de aumento do T10 e T50 e redução do T90 e PFE. As temperaturas registradas para as misturas dos grupos 1 e 2 em cada um dos pontos especificados pela ANP são apresentadas na Tabela 10 e Tabela 11, respectivamente. A comparação das temperaturas de destilação em ambas as Tabelas permite distinguir os diferentes comportamentos dos isômeros linear e ramificado do butanol em cada um dos pontos especificados pela ANP, principalmente o T50 e T90. Como se observa, para o grupo 1 as alterações foram muito mais significativas nessas regiões de destilação.

Tabela 10. Temperaturas de destilação do grupo 1.

Grupo 1 (%massa)	PI (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	PFE (°C)	Resíduo (mL)
Gasolina A	37,4	58,6	95,5	155,2	202,2	1,1
2,55	37,3	59,2	94,1	155,9	202,5	1,2
5,17	36,1	59,0	92,7	155,3	201,6	1,1
7,87	37,5	59,1	92,7	154,9	200,9	1,1
10,67	38,0	59,3	93,2	154,0	200,8	1,1
13,42	37,4	60,2	94,8	153,8	201,3	1,1
16,11	38,4	61,2	96,4	153,4	200,2	1,1
18,83	38,7	60,9	96,9	151,0	197,9	1,2
21,46	38,4	61,3	98,0	148,6	198,2	1,1
24,08	37,9	62,2	99,7	140,6	198,5	1,1
26,90	39,2	62,1	100,6	122,7	197,4	1,1
29,52	38,4	62,7	101,7	119,7	197,5	1,2
32,14	40,1	64,6	103,3	119,1	196,8	1,3

Tabela 11. Temperaturas de destilação do grupo 2.

Grupo 2 (%massa)	PI (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	PFE (°C)	Resíduo (mL)
Gasolina A	37,4	58,6	95,5	155,2	202,2	1,1
2,61	37,1	59,0	92,9	155,2	201,1	1,1
5,16	36,6	58,5	90,6	155,4	201,5	1,1
7,91	38,1	58,8	89,2	153,7	200,2	1,1
10,51	38,8	58,7	89,5	153,8	200,1	1,1
13,13	37,3	59,5	90,4	152,9	199,9	1,1
15,91	38,3	60,2	91,1	151,9	200,2	1,1
18,57	38,4	60,4	91,7	151,1	198,0	1,3
21,23	37,9	61,0	92,6	150,2	198,2	1,1
23,96	37,3	61,1	93,7	148,5	196,9	1,1
26,54	38,4	61,7	94,3	145,7	196,3	1,2
29,27	39,5	62,9	95,2	145,8	196,5	1,2
31,78	38,9	63,2	96,1	141,9	195,2	1,1

O segundo modelo de gráfico, apresentado nas Figura 22 a Figura 25, relaciona o teor de butanol na mistura em função da temperatura de destilação e foram obtidos com a finalidade de avaliar a magnitude com que os pontos T10, T50, T90 e PFE foram afetados pela adição do butanol, comparado aos limites estabelecidos pela ANP. Todas as misturas apresentaram resíduo menor que o máximo de 2 % em volume.

Como mostrado na Figura 22, a temperatura dos 10 % evaporados (T10) mostrou uma tendência de aumento ao longo da série de misturas dos grupos 1 e 2, partindo de 58,6 °C para a gasolina A, até o valor de 64,6 °C e 63,2 °C, respectivamente. É importante ressaltar que juntamente com a pressão de vapor, o T10 é um importante parâmetro de destilação pois está relacionado à evaporação dos componentes leves da mistura combustível. Uma evaporação insuficiente pode ocasionar a má distribuição do vapor nas válvulas de admissão ou prejudicar a proporção ar:combustível ideal para a ignição, dificultando a partida a frio do motor. Entretanto, em nenhum caso houve extrapolação do limite de 65,0 °C especificado pela ANP para o T10.

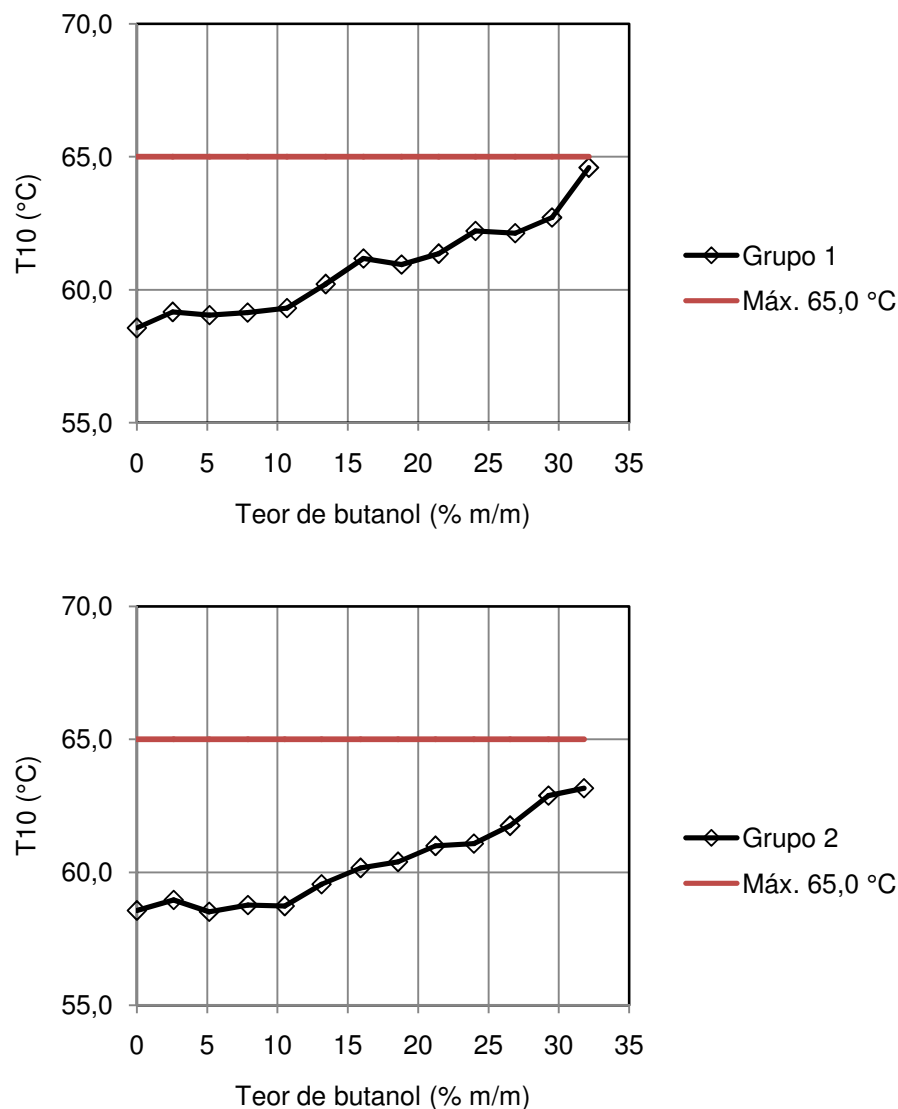


Figura 22. Temperatura dos 10 % evaporados (T10) em função do teor de butanol em gasolina A. Linha vermelha contínua indica o limite da especificação ANP (máx. 65,0 °C) para as gasolinas tipo A e C.

Na Figura 23 vemos que a temperatura dos 50 % evaporados (T50) também foi aumentada, partindo de 95,5 °C para a gasolina A, até 103,3 °C e 96,1 °C para as misturas dos grupos 1 e 2, respectivamente. Isso demonstra que os efeitos do butanol foram intensos nas frações intermediárias da gasolina, sendo o T50 mais pronunciado nas misturas com o isômero normal. De toda forma, a curva de T50 para as misturas dos grupos 1 e 2 ainda ficam bem abaixo do valor máximo de 80,0 °C especificada pela ANP para uma gasolina tipo C comercial. O T50 também possui parcela de contribuição com a partida a frio do motor (menor que T10) e com o tempo para o aquecimento pleno do motor.

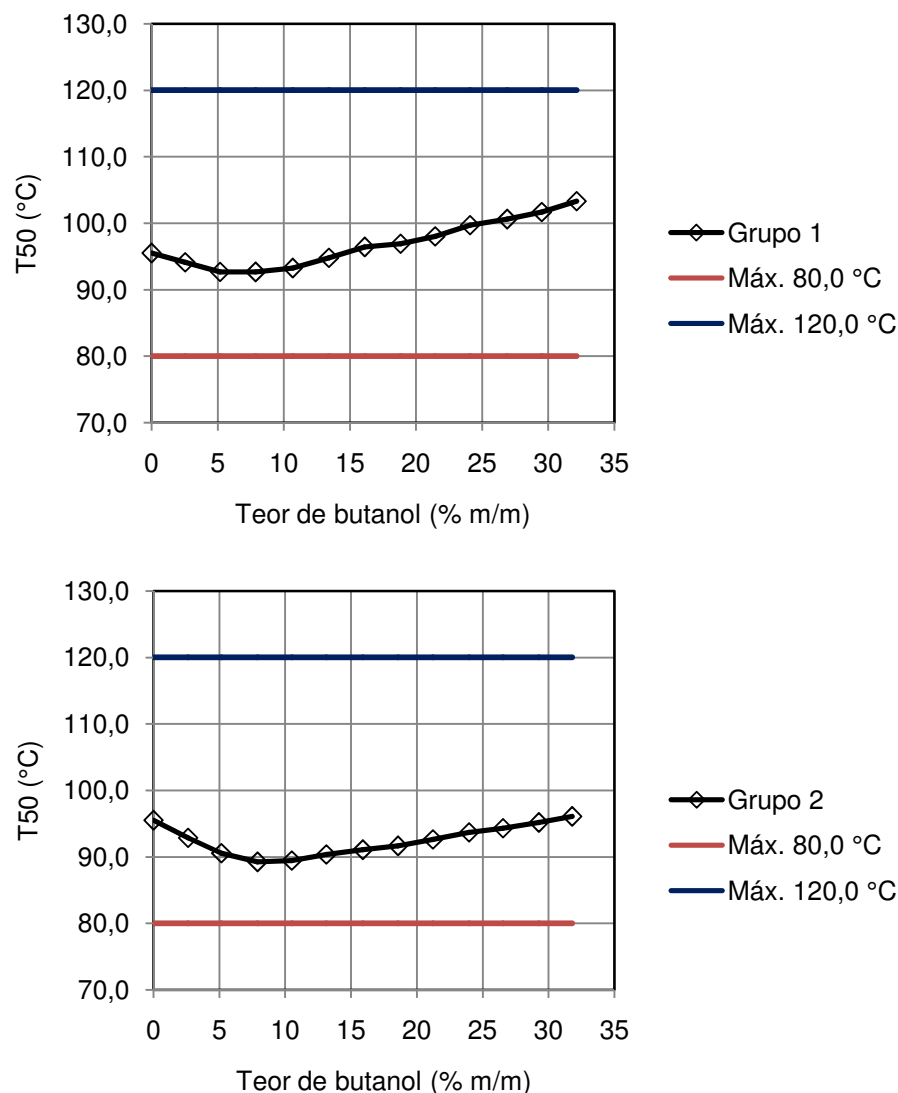


Figura 23. Temperatura dos 50 % evaporados (T50) em função do teor de butanol em gasolina A. Linha vermelha contínua indica o limite da especificação ANP (máx. 80,0 °C) para a gasolina tipo C e a linha contínua azul o limite (máx. 120,0 °C) para a gasolina tipo A.

De forma oposta, tanto as temperaturas da fração de 90 % evaporados (T90) como as do ponto final de ebulição (PFE), que são um indicativo da quantidade de compostos com alto ponto de ebulição, foram reduzidas pelo butanol, conforme mostrado nas Figura 24 e Figura 25. No caso dos 90 % evaporados (T90), a temperatura de destilação foi reduzida de 155,2 °C no caso da gasolina A para até 119,1 °C e 141,9 °C para as misturas dos grupos 1 e 2, respectivamente. Apesar da queda, a ANP somente define um limite máximo de 190,0 °C e, por isso, as alterações em T90 não poderiam ser consideradas críticas quando comparadas à especificação. O valor de T90 mantém relação estreita com a resistência à detonação, desempenho (aceleração, potência) e consumo de combustível.

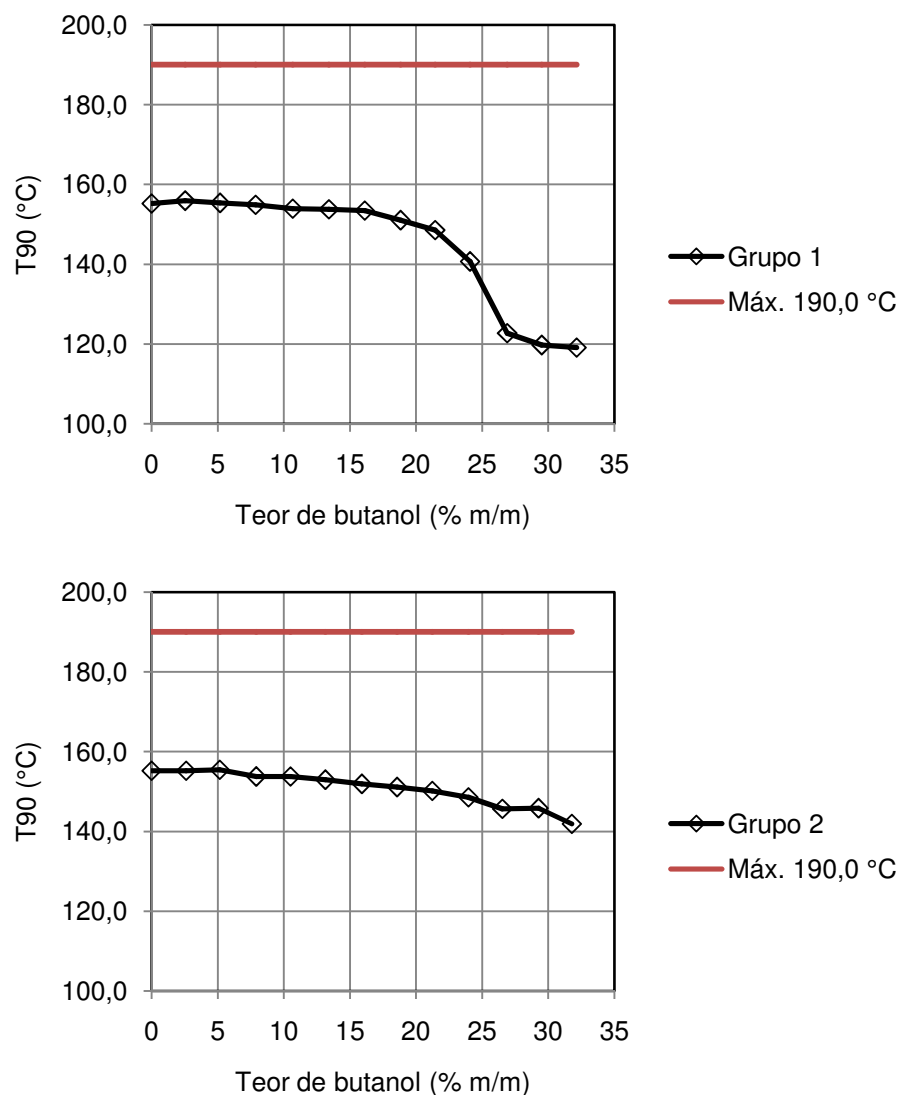


Figura 24. Temperatura dos 90 % evaporados (T90) em função do teor de butanol em gasolina A. Linha vermelha contínua indica o limite da especificação ANP (máx. 190,0 °C) para as gasolinas tipo A e C.

O ponto final de ebulição (PFE) foi reduzido de 202,2 °C para a gasolina tipo A até 196,8 °C e 195,2 °C para as misturas dos grupos 1 e 2, respectivamente. A redução foi pouco significativa e para o PFE a especificação também define somente um limite máximo de 215,0 °C. Os menores valores de T90 e PFE em relação à gasolina tipo A demonstram a menor quantidade de compostos com elevado ponto de ebulição nas misturas em relação à gasolina tipo A. O PFE é considerado um importante indicativo da tendência da mistura combustível em formar depósitos no motor, principalmente na câmara de combustão e velas de ignição.

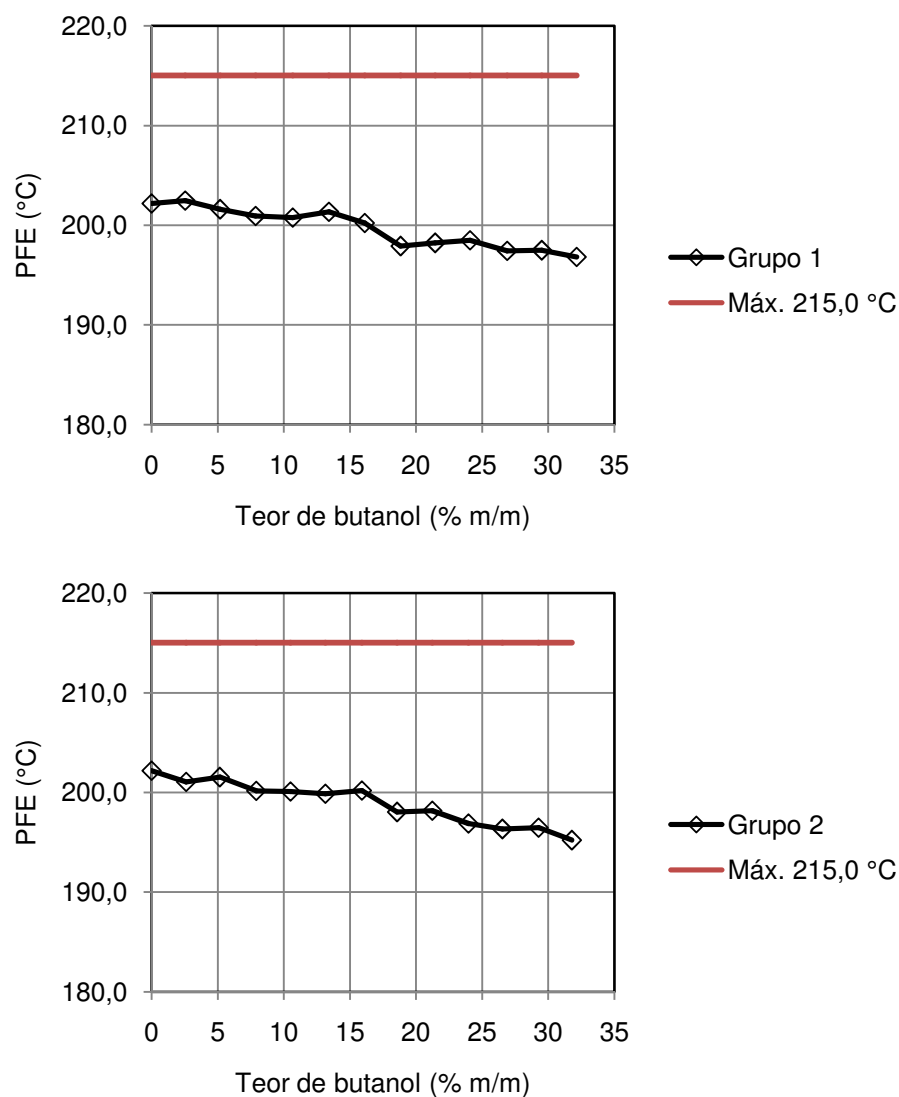


Figura 25. Temperatura do ponto final de ebulição (PFE) em função do teor de butanol em gasolina A. Linha vermelha contínua indica o limite da especificação ANP (máx. 215,0 °C) para as gasolinas tipo A e C.

4.2.4. Poder antidetonante

Os valores médios de MON, RON e IAD obtidos para ambos os grupos são apresentados na Tabela 12 e Tabela 13. Como observado, todas as misturas apresentaram maior poder antidetonante quando comparado à gasolina tipo A, com maior IAD nas misturas preparadas com o isômero ramificado 2-metil1-propanol.

Tabela 12. Octanagem (MON, RON e IAD) do grupo 1.

Grupo 1 (%massa)	MON	RON	IAD
	$\bar{X} \pm dp^*$		
Gasolina A	81,5 ± 0,1	89,6 ± 0,1	85,5 ± 0,2
2,55	81,7 ± 0,1	90,7 ± 0,1	86,2 ± 0,1
5,17	81,9 ± 0,1	92,0 ± 0,1	86,9 ± 0,1
7,87	82,1 ± 0,1	93,3 ± 0,2	87,7 ± 0,1
10,67	82,3 ± 0,1	94,2 ± 0,1	88,3 ± 0,1
13,42	82,4 ± 0,1	94,9 ± 0,1	88,7 ± 0,1
16,11	82,6 ± 0,1	95,7 ± 0,1	89,1 ± 0,1
18,83	82,7 ± 0,1	96,1 ± 0,1	89,4 ± 0,1
21,46	82,9 ± 0,1	96,3 ± 0,1	89,6 ± 0,1
24,08	82,9 ± 0,1	96,4 ± 0,2	89,7 ± 0,1
26,90	83,1 ± 0,1	96,4 ± 0,1	89,7 ± 0,1
29,52	83,3 ± 0,1	96,2 ± 0,1	89,8 ± 0,2
32,14	83,5 ± 0,1	95,8 ± 0,1	89,6 ± 0,1

*dp = desvio-padrão absoluto

Tabela 13. Octanagem (MON, RON e IAD) do grupo 2.

Grupo 2 (%massa)	MON	RON	IAD
	$\bar{X} \pm dp^*$		
Gasolina A	81,5 ± 0,2	89,6 ± 0,1	85,5 ± 0,2
2,61	82,9 ± 0,1	91,6 ± 0,0	87,2 ± 0,1
5,16	84,0 ± 0,2	92,7 ± 0,3	88,4 ± 0,1
7,91	85,1 ± 0,1	93,7 ± 0,2	89,4 ± 0,2
10,51	85,9 ± 0,1	94,3 ± 0,1	90,0 ± 0,1
13,13	86,8 ± 0,2	94,7 ± 0,1	90,7 ± 0,1
15,91	87,3 ± 0,1	95,1 ± 0,2	91,2 ± 0,1
18,57	87,9 ± 0,1	95,3 ± 0,1	91,6 ± 0,1
21,23	88,3 ± 0,0	95,3 ± 0,1	91,8 ± 0,1
23,96	88,9 ± 0,2	95,0 ± 0,2	91,9 ± 0,1
26,54	89,0 ± 0,1	94,8 ± 0,1	91,9 ± 0,1
29,27	89,1 ± 0,0	94,3 ± 0,2	91,7 ± 0,1
31,78	89,3 ± 0,1	93,8 ± 0,2	91,5 ± 0,1

*dp = desvio-padrão absoluto

A Figura 26 mostra o comportamento MON das misturas em função do teor de butanol. Os valores de MON aumentaram de forma aproximadamente linear para o grupo 1, ao passo

que para o grupo 2, o aumento foi bastante intenso, seguindo um padrão parabólico. Para se ter ideia, um percentual de 2,5 % em volume do 2-metil-1-propanol na mistura foi suficiente para produzir um incremento no MON de 1,4 octanas contra apenas 0,2 octanas com a adição do mesmo percentual do 1-butanol.

O padrão da curva de MON resulta de um somatório de fatores inibidores da combustão. Os fortes efeitos estereoquímicos das cadeias carbônicas ramificadas do butanol dificultam a interação com o oxigênio e, conseqüentemente, tornam a reação de combustão menos favorável quando comparado aos correspondentes isômeros lineares. Ainda em termos da estrutura ramificada devem ser considerados os efeitos de estabilização mencionados por Schobert⁴⁵ pela possibilidade de formação de radicais no carbono terciário do 2-metil-1-propanol.

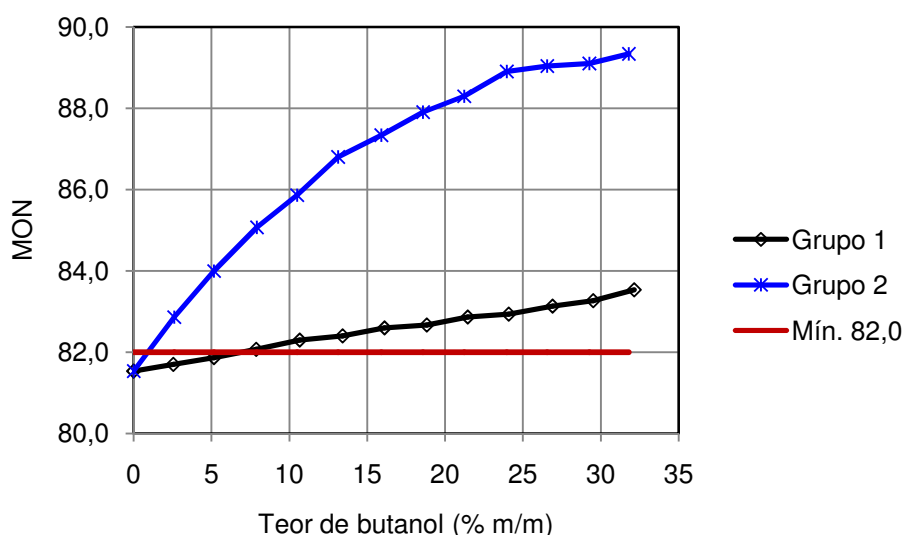


Figura 26. Número de octano motor (MON) em função do teor de butanol em gasolina A. Linha vermelha contínua indica o limite da especificação ANP (mín. 82,0) para a gasolina tipo C comum.

É importante também considerar os efeitos sinérgicos entre os grupos OH do butanol, os quais demandam maior calor da câmara de combustão para a vaporização das misturas, tornando-as menos favorável à combustão. Esses efeitos foram predominantes nas misturas com teor de 2-metil-1-propanol até teores próximo de 22,5 % em volume, a partir do qual pouco ganho foi observado para o MON em proporções superiores do 2-metil-1-propanol. A partir desse ponto, é possível que os efeitos citados deixem de afetar tão significativamente a cinética da reação de combustão, ainda que a proporção de butanol na mistura seja aumentada.

Nas misturas do grupo 1, o aumento do MON pode ser associado quase que exclusivamente às interações entre os grupos OH do butanol, já que, na estrutura linear o

impedimento estérico não é tão restritivo e a formação de radicais terciários na reação de combustão é limitada. Nesse caso, por responderem diretamente ao conteúdo de oxigênio, os valores de MON crescem de forma moderada e linear ao percentual de butanol nas misturas.

As curvas do número de octano pesquisa (RON) na Figura 27 apresentam um padrão não linear e próximo ao de uma função polinomial com valores relativamente próximos entre ambos os grupos 1 e 2. Nota-se que para o RON, as misturas do grupo 2 não apresentaram o mesmo ganho observado para o MON.

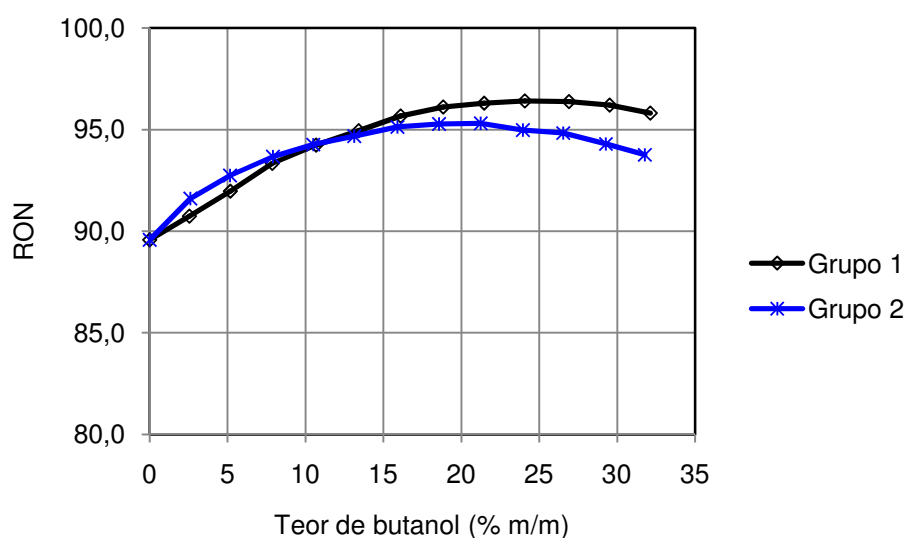


Figura 27. Número de octano pesquisa (RON) em função do teor de butanol em gasolina A. Não especificado pela ANP.

As misturas do grupo 2 apresentam maior ganho de RON na região inicial da curva, demonstrando que o somatório de efeitos ocasionados pelo 2-metil-1-propanol ainda se sobrepõem ao do 1-butanol. Porém, conforme o teor do butanol na mistura aumenta, as ligações hidrogênio parecem se tornar mais fortes e prevalentes entre as cadeias lineares - mais desbloqueadas - do 1-butanol, progredindo até o cruzamento das curvas em teor próximo de 10 %, de butanol.

O índice antidetonante (IAD) foi maior para a série de misturas do grupo 2, em consequência do extraordinário aumento do indicador MON, como visto na Figura 28. Por ser um índice dependente do MON e RON (média aritmética), a curva do IAD também apresentou uma região de estabilização seguida de leve queda da curva nas misturas com teores de butanol acima de 22,5 % em volume.

Praticamente todas as misturas dos grupos 1 e 2 tiveram valores de octanagem e IAD aumentados pelo butanol e superiores aos limites definidos pela ANP para uma gasolina tipo C comum, com exceção de duas misturas produzidas com o 1-butanol. Ganhos de octanagem

compatíveis com o de gasolinas tipo *Premium* foram observados nas misturas com o 2-metil-1-propanol, demonstrando seu potencial como intensificador (*booster*) de octanagem.

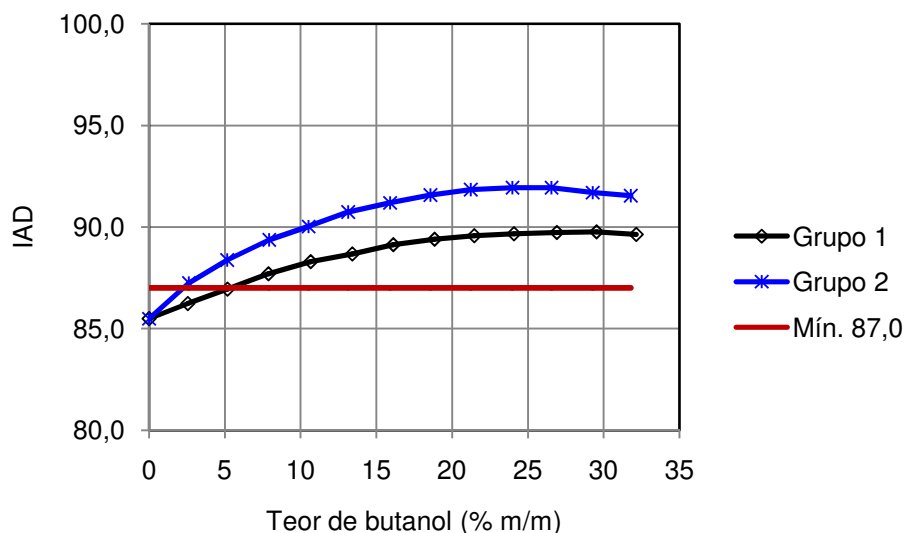


Figura 28. Índice antidetonante (IAD) em função do teor de butanol em gasolina A. Linha vermelha contínua indica o limite da especificação ANP (mín. 87,0) para a gasolina tipo C comum.

4.3. Características dos grupos 3 a 6

4.3.1. Massa específica

A série de misturas dos grupos 3 a 6 produzidas com o óleo diesel tiveram a massa específica reduzida pelo butanol. Nesse caso, o menor tamanho da cadeia carbônica do butanol em relação àquelas dos hidrocarbonetos do diesel ($\geq C_{12}$) tiveram um efeito contrário ao que foi observado na seção 4.2.1, ou seja, o valor da propriedade medida para os padrões de 1-butanol ($809,8 \text{ kg m}^{-3}$) e 2-metil-1-propanol ($802,4 \text{ kg m}^{-3}$) foi menor que os correspondentes valores registrados para o óleo diesel A S10 ($834,8 \text{ kg m}^{-3}$) e S500 ($847,1 \text{ kg m}^{-3}$).

No caso das misturas do grupo 3 a 6, os hidrocarbonetos maiores e mais pesados do diesel contribuem de forma mais significativa para o valor de massa específica. Isso implica, também, em uma maior capacidade dos hidrocarbonetos de minimizar os efeitos das forças de ligação hidrogênio entre os grupos OH do butanol pelo efeito de solvatação/blindagem já discutidos na seção 4.2.1, mantendo-os ainda mais afastados entre si. Os valores médios obtidos para os grupos 3 a 6 são apresentados na Tabela 14 e Tabela 15. A propriedade foi

reduzida em até 1,06 e 1,36 %, para os grupos 3 e 4 e em torno de 2 % para as misturas de ambos os grupos 5 e 6, respectivamente.

Tabela 14. Massa específica dos grupos 3 e 4.

Grupo 3 (%massa)	ME (kg m ⁻³)	Grupo 4 (%massa)	ME (kg m ⁻³)
	$\bar{X} \pm dp^*$		$\bar{X} \pm dp^*$
Diesel A S10	834,8 ± 0,0	-	-
2,38	833,7 ± 0,1	2,29	833,5 ± 0,0
4,77	832,9 ± 0,0	4,75	832,4 ± 0,0
7,23	832,1 ± 0,0	7,10	831,4 ± 0,0
9,63	831,3 ± 0,1	9,52	830,4 ± 0,0
12,07	830,6 ± 0,0	11,94	829,5 ± 0,0
14,51	829,9 ± 0,0	14,42	828,5 ± 0,0
16,98	829,2 ± 0,0	16,84	827,6 ± 0,1
19,41	828,5 ± 0,0	19,27	826,8 ± 0,0
21,89	827,8 ± 0,1	21,74	825,9 ± 0,0
24,38	827,2 ± 0,0	24,26	825,0 ± 0,0
26,72	826,6 ± 0,0	26,58	824,2 ± 0,0
29,30	825,9 ± 0,0	29,05	823,4 ± 0,0

*dp = desvio-padrão absoluto

Tabela 15. Massa específica dos grupos 5 e 6.

Grupo 5 (%massa)	ME (kg m ⁻³)	Grupo 6 (%massa)	ME (kg m ⁻³)
	$\bar{X} \pm dp^*$		$\bar{X} \pm dp^*$
Diesel A S500	847,1 ± 0,0	-	-
2,27	845,7 ± 0,0	2,25	845,5 ± 0,0
4,53	844,6 ± 0,1	4,44	844,2 ± 0,0
6,87	843,6 ± 0,0	6,80	842,9 ± 0,0
9,26	842,5 ± 0,1	9,19	841,7 ± 0,0
11,62	841,6 ± 0,0	11,58	840,4 ± 0,0
14,06	840,5 ± 0,0	13,93	839,2 ± 0,0
16,58	839,5 ± 0,0	16,54	837,9 ± 0,0
19,04	838,5 ± 0,0	18,81	836,8 ± 0,0
21,41	837,6 ± 0,0	21,22	835,6 ± 0,1
23,79	836,6 ± 0,0	23,67	834,5 ± 0,0
26,27	835,6 ± 0,0	26,07	833,4 ± 0,0
28,73	834,7 ± 0,0	28,48	832,3 ± 0,0

*dp = desvio-padrão absoluto

Na comparação da Tabela 14 e Tabela 15 vemos que a amplitude de redução da massa específica na série de misturas dos grupos 5 e 6 foi maior que aquela observada para os grupos 3 e 4, o que mostra que os efeitos de redução do butanol nas misturas são também dependentes da composição do diesel. Compostos de enxofre comumente presentes no diesel tais como mercaptanas (radicais R-S-H), dissulfetos (radicais R-S-R) ou compostos heterocíclicos, de massa molecular geralmente mais elevada que os hidrocarbonetos, podem contribuir com o aumento de massa específica. Também por ser um átomo mais eletronegativo que o carbono, o enxofre é capaz de atrair mais fortemente a nuvem de elétrons na formação das ligações químicas, tornando-as mais polarizadas (dipolo-dipolo) e mais unidas. De toda forma, os resultados mostram que a contribuição do enxofre não chega a ser um fator crítico em termos dos limites de especificação da ANP tomados como referência.

A Figura 29 mostra que as misturas dos grupos 3 a 6 tiveram a massa específica linearmente reduzida em relação ao aumento do teor de butanol nas misturas, de forma que uma função linear dos dados foi suficiente para gerar coeficientes iguais ou maiores a 0,995. As funções podem ser aplicadas a uma estimativa da massa específica em misturas com maiores teores de butanol.

Também nesse caso, foi possível observar os diferentes graus de empacotamento da cadeia linear e ramificada de um e outro isômero, o que contribui para o progressivo distanciamento das curvas. Como se observa, os valores de massa específica dos grupos 3 a 6 estão localizados a uma considerável margem dos limites estabelecidos pela ANP para um diesel comercial, indicando que teores ainda maiores do butanol poderiam ser acrescidos sem extrapolar os referidos limites.

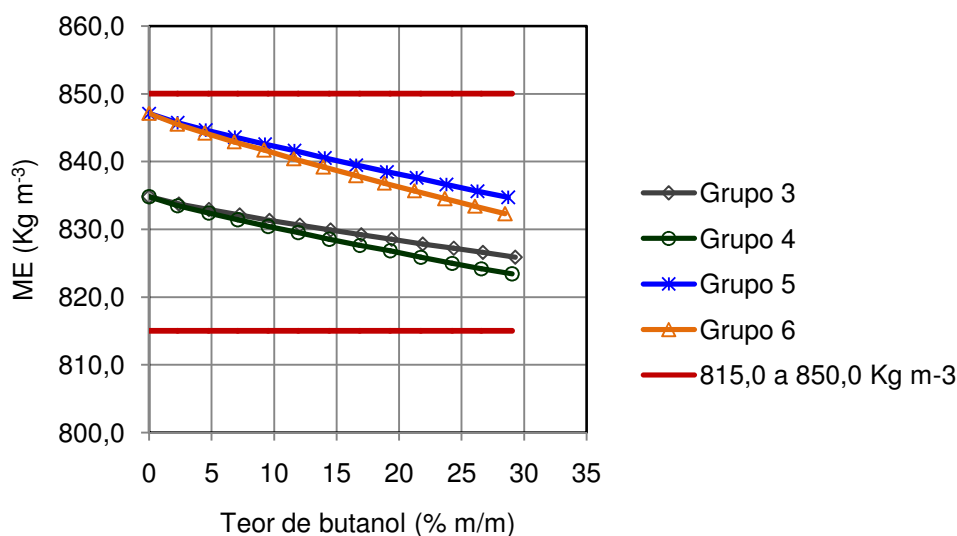


Figura 29. Massa específica das misturas dos grupos 3 a 6 em função do teor de butanol. Linhas vermelhas contínuas indicam os limites de especificação (815,0 a 850,0 kg m⁻³) estabelecidos pela ANP para um diesel B comercial.

Considerando a intersecção das equações de reta no valor de $815,0 \text{ kg m}^{-3}$ no eixo y, é possível estimar que o limite inferior da especificação da ANP somente seria alcançado em teores de butanol na mistura próximos de 62 %, 48 %, 72 % e 59 % para os grupos 3 a 6 respectivamente.

4.3.2. Poder calorífico superior

Da mesma forma que na seção 4.2.2, as misturas dos grupos 3 a 6 apresentaram leve redução do poder calorífico superior em comparação ao diesel A, porém pouco significativa. A Tabela 16 mostra que o poder calorífico superior das referidas misturas representam aproximadamente 92,7 % a 98,4 % do teor energético original do diesel. As densidades de energia dos grupos 3 a 6 são também apresentados como gráficos de barras (Figura 30 e Figura 31).

Tabela 16. Poder calorífico superior dos grupos 3 a 6.

Amostra	PCS (MJ/kg)	PCS (DPR %)
Diesel S10	45,3	1,6
Diesel S500	44,9	2,0
Grupo 3 ^a	43,8	1,9
Grupo 3 ^b	42,0	2,3
Grupo 4 ^a	44,3	0,8
Grupo 4 ^b	42,1	3,0
Grupo 5 ^a	44,1	1,4
Grupo 5 ^b	42,2	1,7
Grupo 6 ^a	43,9	2,2
Grupo 6 ^b	42,4	1,5

^a teor de butanol = 15 %volume, ^b teor de butanol = 30 %volume.

É importante ressaltar que, embora o enxofre presente no diesel tenha naturalmente menor conteúdo energético que os átomos de carbono e hidrogênio, o que, em teoria, contribui para uma redução da densidade de energia do combustível, não foi observada contribuição significativa do enxofre no valor do poder calorífico superior nas misturas com o diesel S10 e S500. O valor calculado para a correção "e3" foi cerca de 7×10^{-7} a 1×10^{-6} calorias para as misturas dos grupos 3 e 4 e cerca de 2 a 4×10^{-3} para as misturas dos grupos 5 e 6. Esses valores são absolutamente negligenciáveis se comparado à magnitude dos resultados obtidos e repetibilidade experimental do calorímetro. Os valores dos erros "e3" podem ser consultados na Tabela A24 no APÊNDICE C.

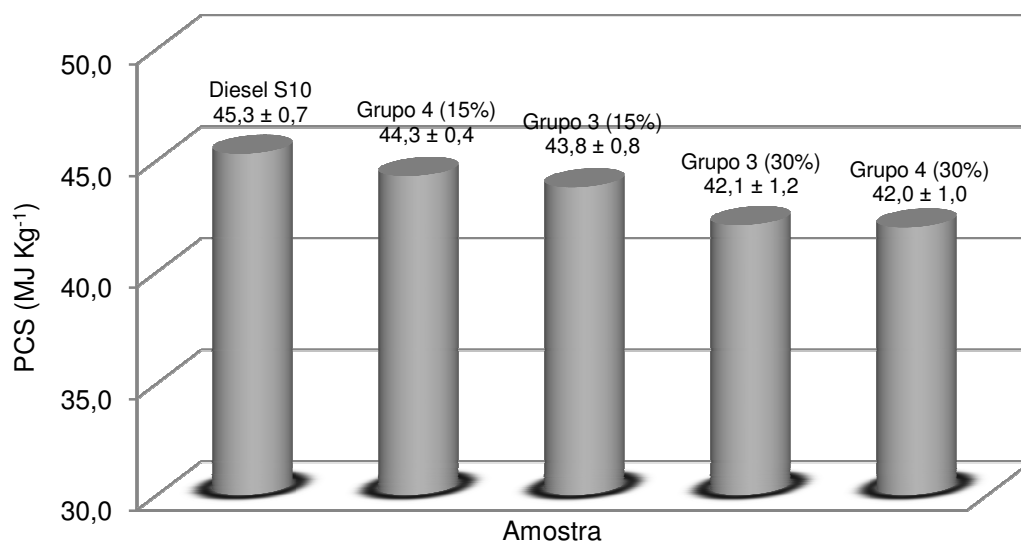


Figura 30. Poder calorífico superior dos grupos 3 e 4 em relação ao do óleo diesel A S10.

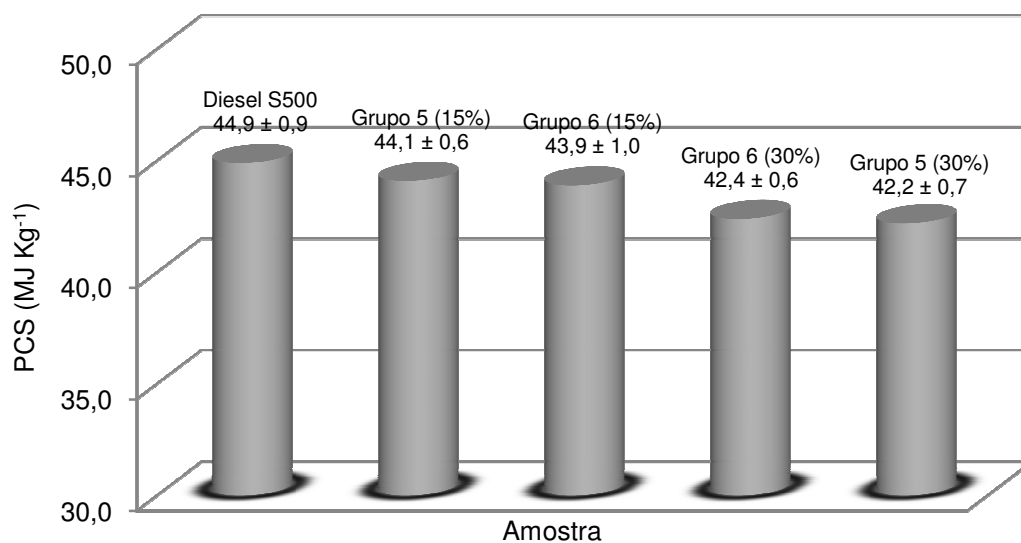


Figura 31. Poder calorífico superior dos grupos 5 e 6 em relação ao do óleo diesel A S500.

4.3.3. Viscosidade

A viscosidade cinemática das misturas dos grupos 3 a 6 também foi reduzida com o aumento do teor de butanol, em percentuais de até 21 % em relação ao valor original do diesel, o que permite concluir que o impacto do butanol sobre a viscosidade cinemática do diesel é maior do que na massa específica. Os resultados de viscosidade são apresentados na Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 17. Viscosidade cinemática dos grupos 3 e 4.

Grupo 3 (%massa)	VC (mm ² s ⁻¹)	Grupo 4 (%massa)	VC (mm ² s ⁻¹)
	$\bar{X} \pm dp^*$		$\bar{X} \pm dp^*$
Diesel A S10	2,673 ± 0,002	-	-
2,38	2,500 ± 0,004	2,29	2,519 ± 0,005
4,77	2,438 ± 0,005	4,75	2,465 ± 0,003
7,23	2,389 ± 0,003	7,10	2,423 ± 0,005
9,63	2,351 ± 0,002	9,52	2,393 ± 0,001
12,07	2,328 ± 0,009	11,94	2,367 ± 0,004
14,51	2,292 ± 0,004	14,42	2,347 ± 0,003
16,98	2,269 ± 0,006	16,84	2,335 ± 0,009
19,41	2,243 ± 0,006	19,27	2,319 ± 0,006
21,89	2,231 ± 0,005	21,74	2,310 ± 0,002
24,38	2,211 ± 0,001	24,26	2,305 ± 0,006
26,72	2,201 ± 0,005	26,58	2,307 ± 0,004
29,30	2,192 ± 0,003	29,05	2,302 ± 0,005

*dp = desvio-padrão absoluto

Tabela 18. Viscosidade cinemática dos grupos 5 e 6.

Grupo 5 (%massa)	VC (mm ² s ⁻¹)	Grupo 6 (%massa)	VC (mm ² s ⁻¹)
	$\bar{X} \pm dp^*$		$\bar{X} \pm dp^*$
Diesel A S500	3,025 ± 0,008	-	-
2,27	2,856 ± 0,006	2,25	2,882 ± 0,011
4,53	2,776 ± 0,006	4,44	2,797 ± 0,005
6,87	2,702 ± 0,004	6,80	2,742 ± 0,007
9,26	2,645 ± 0,005	9,19	2,695 ± 0,003
11,62	2,598 ± 0,005	11,58	2,658 ± 0,004
14,06	2,550 ± 0,002	13,93	2,636 ± 0,013
16,58	2,509 ± 0,004	16,54	2,595 ± 0,004
19,04	2,479 ± 0,002	18,81	2,571 ± 0,003
21,41	2,450 ± 0,002	21,22	2,553 ± 0,002
23,79	2,421 ± 0,003	23,67	2,540 ± 0,005
26,27	2,400 ± 0,004	26,07	2,525 ± 0,002
28,73	2,378 ± 0,002	28,48	2,520 ± 0,005

*dp = desvio-padrão absoluto

A menor viscosidade dos padrões de 1-butanol (2,249 mm² s⁻¹) e 2-metil-1-propanol (2,651 mm² s⁻¹) em relação àsquelas do diesel pode ser novamente justificada pelo conjunto de

interações que envolvem as estruturas das moléculas e as forças atuantes em cada sistema. As longas cadeias de hidrocarbonetos do óleo diesel (C_{12} a C_{20}) contribuem para aumentar o atrito ao escoamento entre suas camadas de moléculas. No caso do butanol, as cadeias carbônicas são mais curtas e, portanto, encontram menor resistência para fluir do que no diesel, ainda que as ligações hidrogênio formadas entre os grupos OH do butanol concorram em efeito contrário, tornando o escoamento das moléculas mais difícil, por manterem-nas mais unidas. Nas misturas dos grupos 3 a 6, o tamanho das moléculas e o atrito proporcionado parecem sobrepor-se a qualquer outro efeito.

O gráfico da Figura 32 mostra o comportamento da viscosidade cinemática das misturas dos grupos 3 e 4 em função do teor de butanol. Nota-se que a redução da viscosidade ao longo da série de misturas não foi linear e não extrapolaria os respectivos limites definidos pela ANP. O ajuste dos dados a uma função logarítmica forneceu os melhores coeficientes de determinação (R^2), maior que 0,997 para o 1-butanol e maior que 0,98 para o 2-metil-1-propanol.

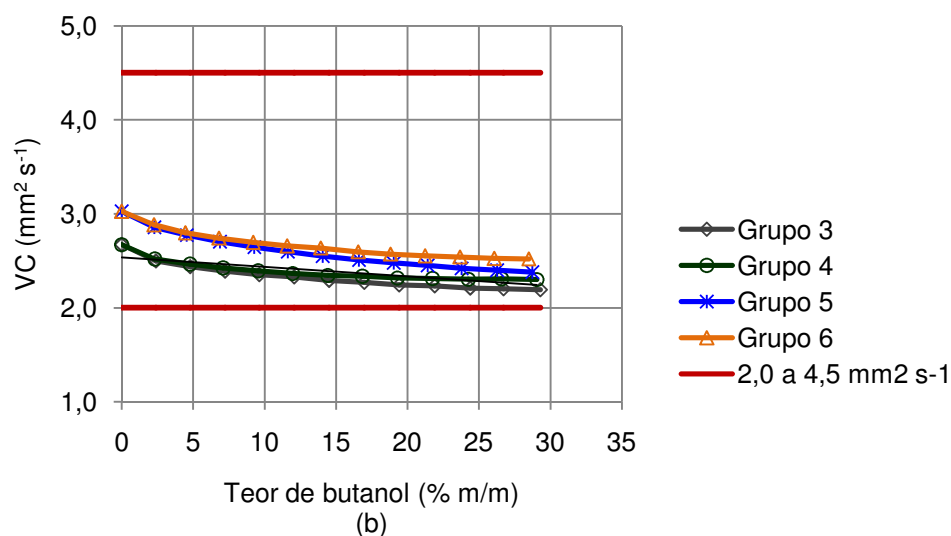


Figura 32. Viscosidade cinemática das misturas dos grupos 3 a 6 em função do teor de butanol. Linhas vermelhas contínuas indicam os limites de especificação de 2,0 a 4,5 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ estabelecidos pela ANP para um diesel B comercial.

A Figura 32 mostra uma inversão de comportamento da viscosidade cinemática em relação à massa específica, ou seja, as misturas produzidas com o 1-butanol resultaram em viscosidade menor que aquelas com o 2-metil-1-propanol. D'aprano *et al.*⁴¹ relata que isso ocorre em razão da ramificação do 2-metil-1-propanol, que tende a formar oligômeros volumosos entre as moléculas do álcool, resultando em menor facilidade para fluir. O distanciamento entre cada par de curvas referentes a uma mesma matriz expõe o diferente

comportamento das estruturas linear e ramificada dos isômeros do butanol, cujo efeito se intensifica com o aumento da proporção do butanol.

Ainda na Figura 32 é possível identificar a tendência de estabilização da curva em misturas com maiores teores do butanol. Essa tendência pode ser justificada pelo fato de que o aumento do teor de butanol na mistura também aumenta as forças entre ligações hidrogênio dos grupos OH, que, apesar de enfraquecidas pelos efeitos de solvatação dos hidrocarbonetos, tendem a ganhar força, tornando o escoamento das moléculas mais difícil.

Compostos sulfurados do diesel tendem a ser mais volumosos e pesados que os correspondentes hidrocarbonetos e também realizam ligações do tipo dipolo-dipolo, o que naturalmente contribui para uma maior viscosidade das misturas originadas a partir da matriz de diesel S500.

4.3.4. Volatilidade

O efeito do butanol se mostrou mais pronunciado nas destilações das misturas dos grupos 3 a 6 do que no caso dos grupos 1 e 2, afetando a manutenção da taxa de aquecimento definida pela Norma ASTM D86 (entre 4 e 5 mL min⁻¹), em intensidade proporcional ao teor de butanol. O efeito foi mais crítico nas misturas do grupo 3 com teor de butanol superior a 25 % em volume e nas misturas do grupo 6 superior a 22,5 %, as quais tiveram a destilação interrompida pelo próprio equipamento após a súbita evaporação e arrasto de todo o butanol (como mistura azeotrópica) presente no balão, ainda na forma líquida.

As misturas dos grupos 4 e 5 com maior proporção de butanol também apresentaram variações significativas na taxa de aquecimento, porém tiveram o ensaio concluído. Os resultados aqui apresentados foram interpretados a partir dos mesmos tipos de gráficos da seção 4.2.3.

Os gráficos da Figura 33 e Figura 34 mostram uma nítida inflexão na parte inicial da curva de destilação com posterior tendência de retorno ao curso normal, um perfil parecido, porém menos acentuado, que o observado por Matuszewska *et al.*,¹⁰¹ no estudo de misturas etanol-diesel. Isso é coerente com o fato do butanol presente na mistura ser um composto mais leve e de menor ponto de ebulição comparado ao diesel (150 e 470 °C), razão pela qual é evaporado logo no início da destilação. Por tornar a mistura mais leve, o efeito inicial do butanol é de aumentar a taxa de volume recuperado, alcançando os pontos de destilação em menores temperaturas.

Além disso, também é observada a formação de quase azeótropos entre o butanol e os hidrocarbonetos do diesel, que contribuem para a formação de um platô na curva. Nota-se que o trecho da curva entre 0 e 25 % recuperado na mistura com 30,0 % em volume de 1-butanol é praticamente uma reta, comportamento tipicamente observado para a ebulição de uma substância pura. O butanol é destilado em uma estreita faixa de temperatura e o efeito da

formação do platô responde de forma proporcional ao seu teor na mistura, prolongando a inflexão na curva.

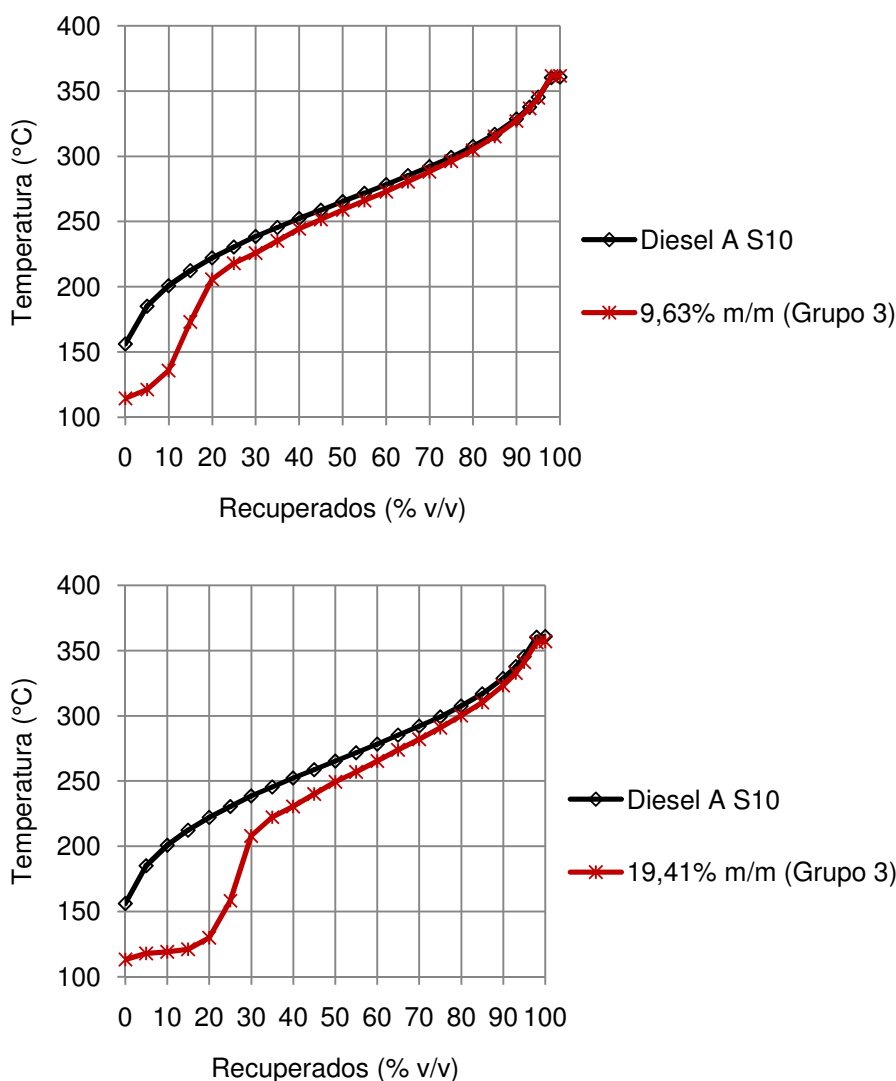


Figura 33. Comparação das curvas de destilação do diesel A S10 (linha preta) com a de misturas com aprox. 10,0 e 20,0 %, em volume, de 1-butanol (linha vermelha).

Após a total destilação do quase azeótropo, os hidrocarbonetos do diesel remanescentes evaporam em seus respectivos pontos de ebulição individuais, porém em uma situação de maior volume recuperado a uma temperatura correspondentemente menor (efeito azeotrópico), o que faz a taxa de volume recuperado recuar, em razão da maior massa dos compostos do diesel e seguir uma tendência de regularização da curva. No ponto final da destilação, praticamente não se observa variação da temperatura em relação aos valores originais do diesel A.

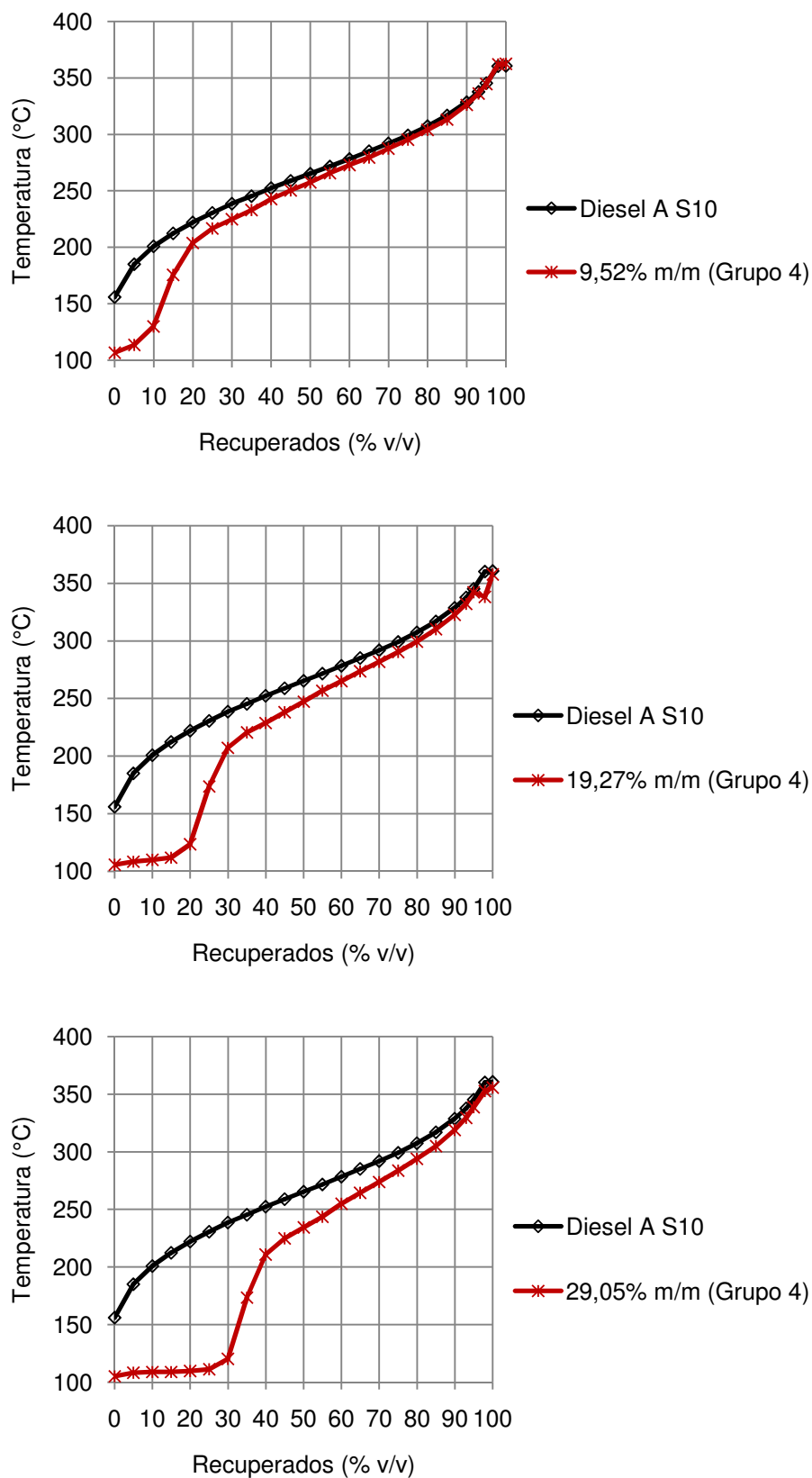


Figura 34. Comparação das curvas de destilação do diesel A S10 (linha preta) com a de misturas com aprox. 10, 20 e 30 %, em volume, de 2-metil-1-propanol (linha vermelha).

Para o diesel S10, a ANP especifica as temperaturas de 10, 50 e 95 % recuperados (T10, T50, T95). Observando esses pontos nos gráficos da Figura 33 e Figura 34, fica evidente que, em razão da inflexão provocada pelo butanol, a fração T10 foi a mais significativamente afetada. Com a tendência de retorno da curva, após a mistura perder o butanol, os efeitos sobre o T50 foram minimizados, porém ainda percebidos. Em T95, a curva praticamente já havia sido restabelecida, com alterações pouco significativas de temperatura em relação à curva original do diesel.

A intensidade com que os pontos T10, T50, T95 foram afetados pelo butanol na série de misturas dos grupos 3 e 4, é mostrada nos gráficos da Figura 35 a Figura 37, em termos dos limites estabelecidos pela ANP. Adicionalmente, a Tabela 19 e Tabela 20 apresentam as temperaturas de destilação registradas em cada mistura, incluindo o ponto inicial (PI) e o ponto final de ebulição (PFE), que apesar de não especificados, fornecem outras informações sobre a volatilidade das misturas.

Pelos valores da Tabela 19 e Tabela 20, fica claro que o ponto inicial foi muito mais afetado pelo butanol do que o ponto final, a julgar pela expressiva queda de temperatura em relação ao valor do diesel A S10, ou mesmo pela distância entre as duas curvas na Figura 34 e Figura 35.

Tabela 19. Temperaturas de destilação do grupo 3.

Grupo 3 (%massa)	PI (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T95 (°C)	PFE (°C)
Diesel A S10	155,9	200,8	265,3	345,2	360,7
2,38	119,0	198,2	264,7	348,1	362,3
4,77	115,1	180,0	262,6	345,4	359,9
7,23	116,0	145,9	261,2	348,0	362,6
9,63	114,4	135,7	258,8	344,7	361,7
12,07	113,8	126,4	256,3	342,6	359,7
14,51	112,6	121,2	254,3	343,1	358,5
16,98	112,6	120,0	251,9	341,3	358,8
19,41	113,1	118,9	249,2	341,0	356,9
21,89	112,1	118,5	245,1	338,9	354,0
24,38	111,7	118,7	236,5	336,9	351,9
26,72	-	-	-	-	-
29,30	-	-	-	-	-

(-) Não concluído pelo destilador.

Tabela 20. Temperaturas de destilação do grupo 4.

Grupo 4 (%massa)	PI (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T95 (°C)	PFE (°C)
Diesel A S10	155,9	200,8	265,3	345,2	360,7
2,29	109,5	196,4	263,7	345,5	364,0
4,75	107,8	181,6	262,3	345,2	365,6
7,10	106,6	146,9	259,8	345,5	363,1
9,52	106,6	129,9	257,4	344,5	362,4
11,94	106,3	121,0	257,2	345,2	364,6
14,42	105,8	112,5	254,6	343,5	361,9
16,84	105,7	110,8	252,1	340,8	357,5
19,27	105,6	109,9	247,4	342,2	357,5
21,74	105,9	109,3	244,9	343,9	361,9
24,26	105,5	108,9	240,9	340,8	357,8
26,58	108,3	112,6	234,1	340,0	354,6
29,05	105,3	109,1	234,3	338,5	355,6

A temperatura dos 10 % recuperados (T10) teve uma forte redução na série com a adição de butanol, partindo de 200,8 °C para o diesel A S10 e atingindo um valor de até 118,7 e 109,1 °C para as misturas dos grupos 3 e 4, respectivamente (Figura 35). A partir das misturas com 15 % de butanol em diante, a queda do T10 se mostra praticamente estabilizada em uma mesma temperatura, o que ocorre em razão do intenso efeito de quase azeótropo do butanol nessa faixa da destilação (ver gráficos 45 e 46). Portanto, para o T10 esse efeito permaneceria mesmo em teores de butanol na mistura superiores a 30 %.

Como resultado da elevada volatilidade do volume contendo os 10 % recuperados, somente as misturas produzidas com até cerca de 5 % em volume de butanol resultariam em um T10 com valor superior ao mínimo especificado pela ANP. Um incremento de apenas 2,5 % no teor do butanol, na mistura com 7,5 %, já foi suficiente para provocar uma queda significativa de T10.

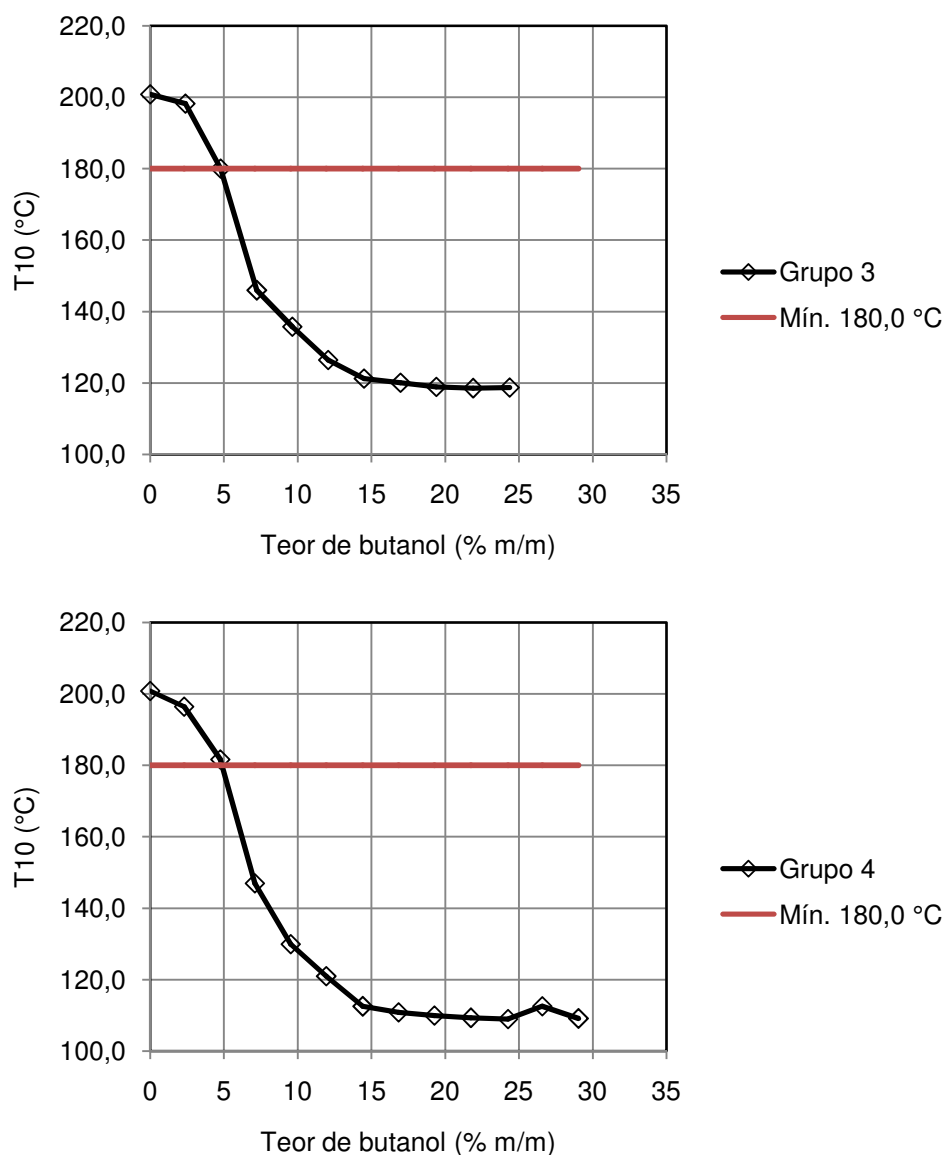


Figura 35. Temperaturas de destilação das misturas do grupo 4. Linha vermelha contínua indica o limite da especificação ANP (mín. 180,0 °C) para o diesel S10.

A temperatura dos 50 % recuperados (T50) também foi afetada com queda, variando de 265,3 °C para o diesel A S10 a até 236,5 e 234,3 °C para as misturas dos grupos 3 e 4, respectivamente. A redução do T50 ainda é um prolongamento do efeito de quase azeótropo ocasionado pelo butanol, mesmo após sua destilação do balão, o que faz a curva alcançar os 50 % de volume recuperado em uma menor temperatura. A curva da Figura 36 mostra uma queda menos acentuada, tendendo a extrapolar o limite da especificação da ANP somente a partir das misturas com cerca de 22,5 % em volume de butanol.

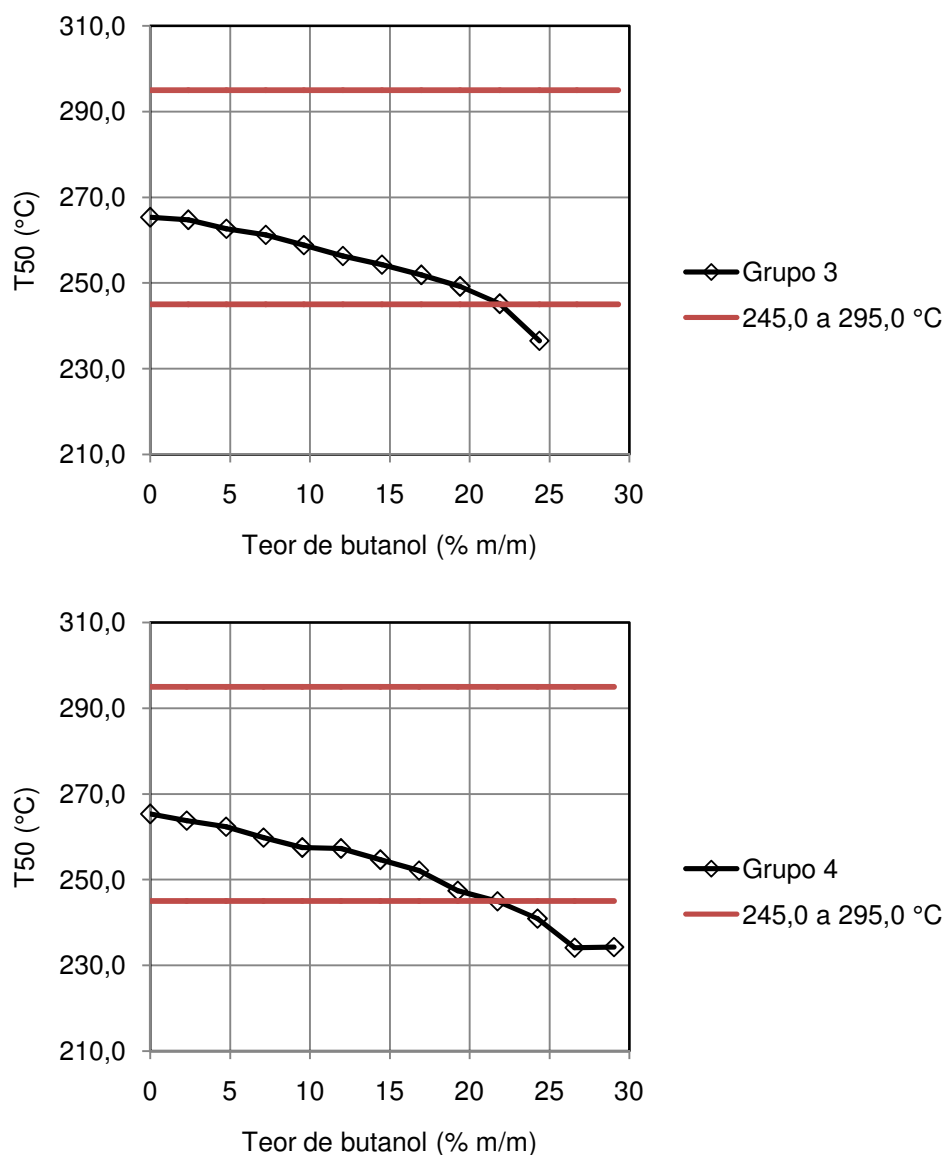


Figura 36. Temperatura dos 50 % recuperados (T50) em função do teor de butanol em diesel A S10. Linhas vermelhas contínuas indicam os limites da especificação ANP (245,0 a 295,0 °C) para o diesel S10.

Apesar da queda, as temperaturas equivalentes à fração de 95 % recuperados seriam as únicas a se manterem dentro do limite máximo especificado. Assim, o T95 foi iniciado de uma temperatura de 345,2 °C para o diesel A S10 a até 336,9 e 338,5 °C para as misturas dos grupos 3 e 4, respectivamente. A pouca variação do T95 resultou da evaporação mais lenta da mistura remanescente, após a destilação do butanol, que no transcorrer da destilação foi sendo regularizada para as condições equivalentes ao do diesel A S10.

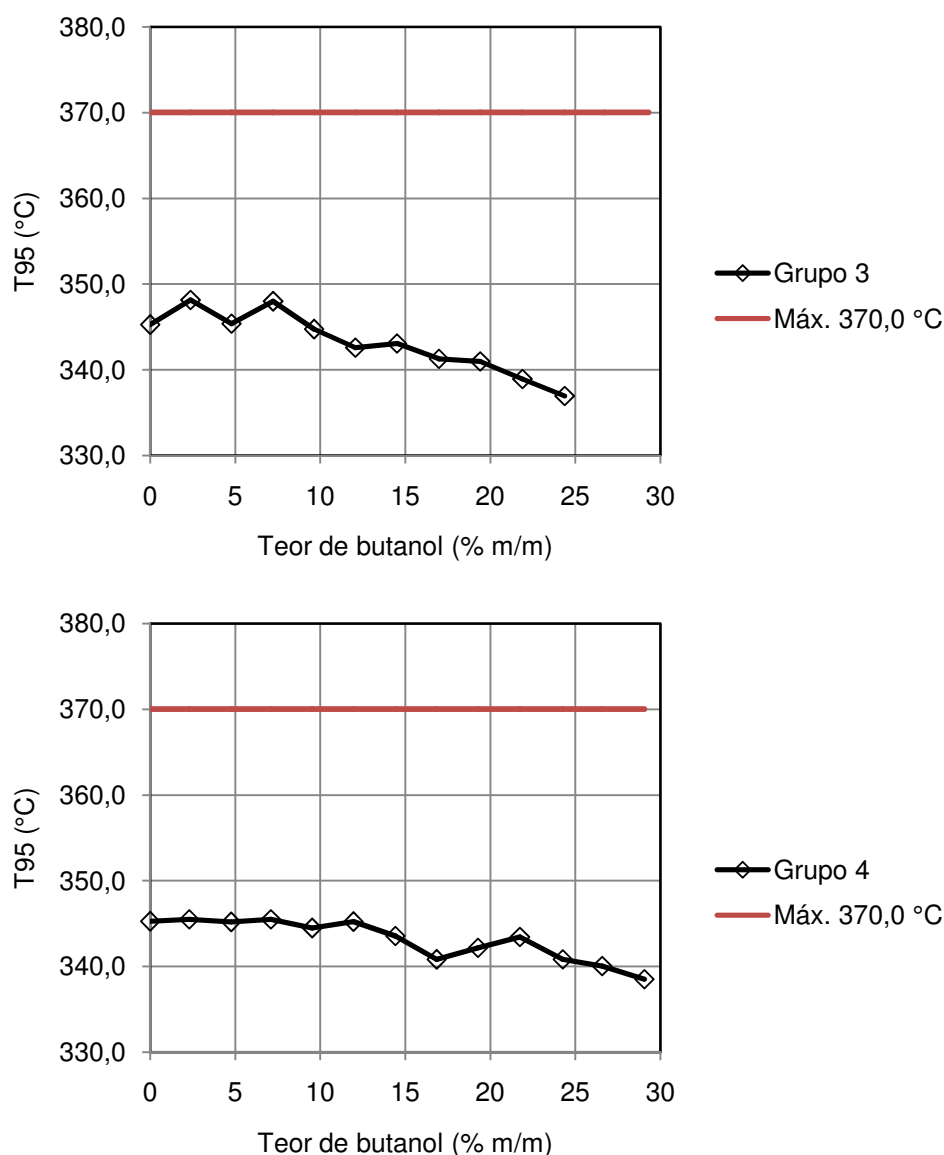


Figura 37. Temperatura dos 95 % recuperados (T95) em função do teor de butanol em diesel A S10. Linha vermelha contínua indica o limite da especificação ANP (máx. 370,0 °C) para o diesel S10.

As curvas de destilação das misturas em diesel S500 são mostradas na Figura 38 e Figura 39. A exemplo das misturas com o S10 observa-se um maior efeito do butanol em T10, porém nesse caso, não há um valor limite para esse ponto, porém exige que o valor seja anotado. Os efeitos em T50, T85 e T90 são amenizados de forma crescente pela tendência de retorno da curva após a saída do butanol, mas nas misturas com 20 e 30 % em volume, os reflexos em T50 ainda se mostram significativos. Também são evidentes os efeitos de quase azeótropos em todas as curvas das misturas 5 e 6.

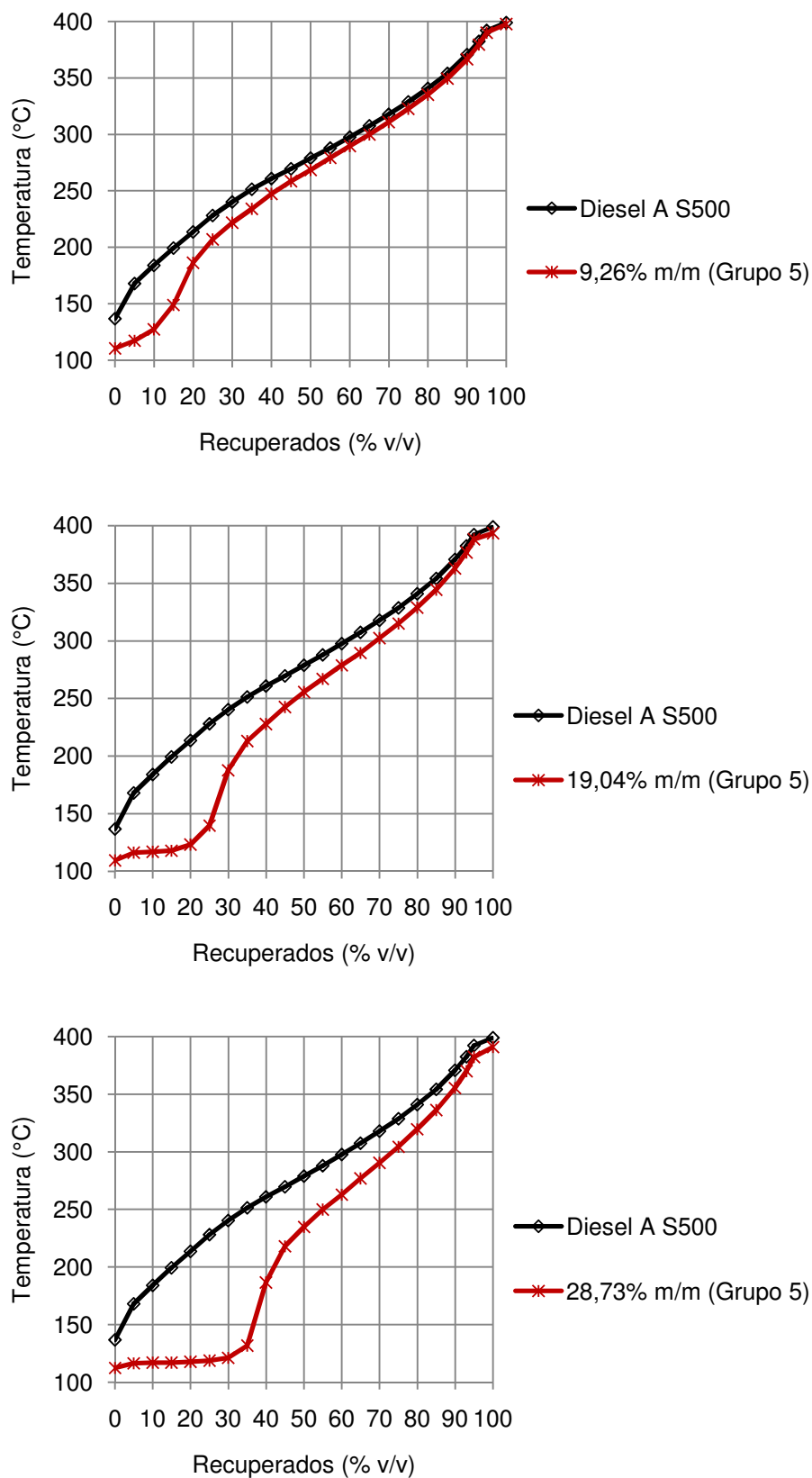


Figura 38. Comparação das curvas de destilação do diesel A S500 (linha preta) com a de misturas com 10,0, 20,0 e 30,0 %, em volume, de 1-butanol (linha vermelha).

Nas misturas com o diesel S500, os efeitos do 2-metil-1-propanol foram, em geral, mais intensos que os do 1-butanol em relação às temperaturas de destilação, o que seria esperado em razão do menor ponto de ebulição do isômero ramificado (108 °C) em relação ao linear (118 °C). Para o diesel S500 são especificadas as temperaturas de 10, 50, 85 e 90 % recuperados (T10, T50, T85 e T90).

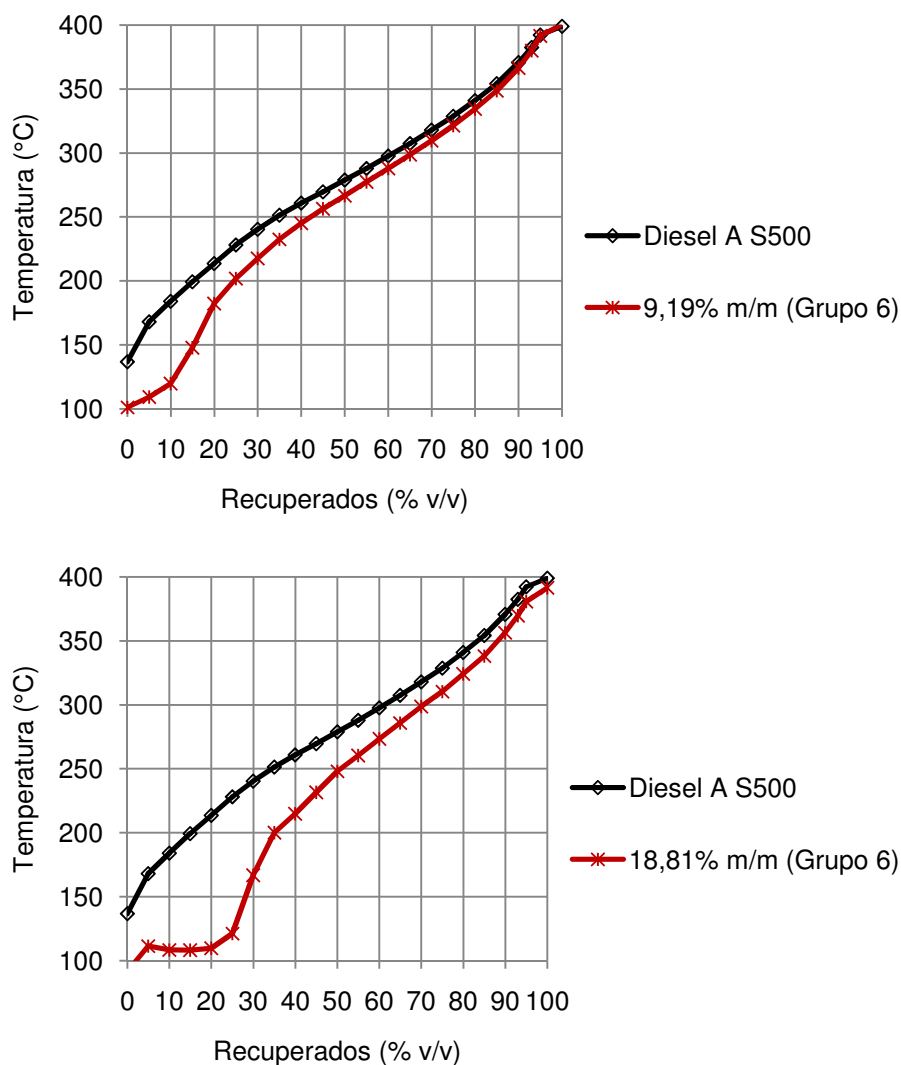


Figura 39. Comparação das curvas de destilação do diesel A S500 (linha preta) com a de misturas com 10,0 e 20,0 %, em volume, de 2-metil-1-propanol (linha vermelha).

As temperaturas registradas para as misturas dos grupos 5 e 6 em cada um dos pontos especificados pela ANP são apresentadas na Tabela 21 e Tabela 22. Comparado às misturas dos grupos 3 e 4, é possível notar que as temperaturas em todos os pontos de destilação são superiores nas misturas dos grupos 5 e 6, o que está associado aos diferentes tipos de

composição de ambos os tipos de diesel. Os comportamentos de T10, T50, T85 e T90 são mostrados nos gráficos das Figura 40 a Figura 43, respectivamente.

Tabela 21. Temperaturas de destilação do grupo 5.

Grupo 5 (%massa)	PI (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T85 (°C)	T90 (°C)	PFE (°C)
Diesel A S500	136,7	184,0	278,8	354,1	370,6	398,9
2,27	112,9	170,4	276,0	352,3	368,7	398,8
4,53	111,1	157,0	273,8	352,2	368,7	396,1
6,87	110,5	137,1	271,2	350,7	367,3	396,3
9,26	110,5	127,3	268,5	349,4	366,4	397,7
11,62	110,0	120,5	265,7	348,6	366,0	395,7
14,06	110,7	118,6	263,4	347,5	365,4	395,9
16,58	110,4	117,7	258,6	344,7	362,5	395,6
19,04	109,5	116,9	255,5	344,4	362,9	393,3
21,41	110,0	117,0	250,3	341,4	359,9	393,7
23,79	110,0	116,7	246,3	340,8	359,4	392,9
26,27	112,0	116,7	241,6	338,1	356,8	393,2
28,73	112,6	116,9	234,9	336,2	355,5	391,0

Tabela 22. Temperaturas de destilação do grupo 6.

Grupo 6 (%massa)	PI (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T85 (°C)	T90 (°C)	PFE (°C)
Diesel A S500	136,7	184,0	278,8	354,1	370,6	398,9
2,25	105,2	170,7	275,1	352,1	369,4	398,1
4,44	102,5	157,4	273,9	351,0	367,5	397,4
6,80	102,2	133,4	270,7	350,6	367,9	400,0
9,19	101,3	119,7	266,7	348,7	366,4	400,4
11,58	102,7	112,6	266,6	349,2	366,1	397,2
13,93	102,2	110,3	262,4	347,4	364,5	396,4
16,54	102,5	108,4	258,6	345,1	362,8	395,4
18,81	91,8	108,6	248,1	338,2	356,5	391,3
21,22	83,0	107,7	225,5	334,5	354,1	391,3
23,67	-	-	-	-	-	-
26,07	-	-	-	-	-	-
28,48	-	-	-	-	-	-

(-) Não concluído pelo destilador.

A temperatura dos 10 % recuperados (T10) foi reduzida de um valor de 184,0 °C para o diesel A S500 até 116,9 e 107,7 °C para as misturas dos grupos 5 e 6, respectivamente. A exemplo das misturas dos grupos 3 e 4, a partir dos 15 % em volume a queda foi estabilizada pelo efeito de quase azeótropo do butanol. Apesar da queda, os valores de T10 nos grupos 5 e 6 não poderiam ser considerados reprovados, pois a ANP não define um limite.

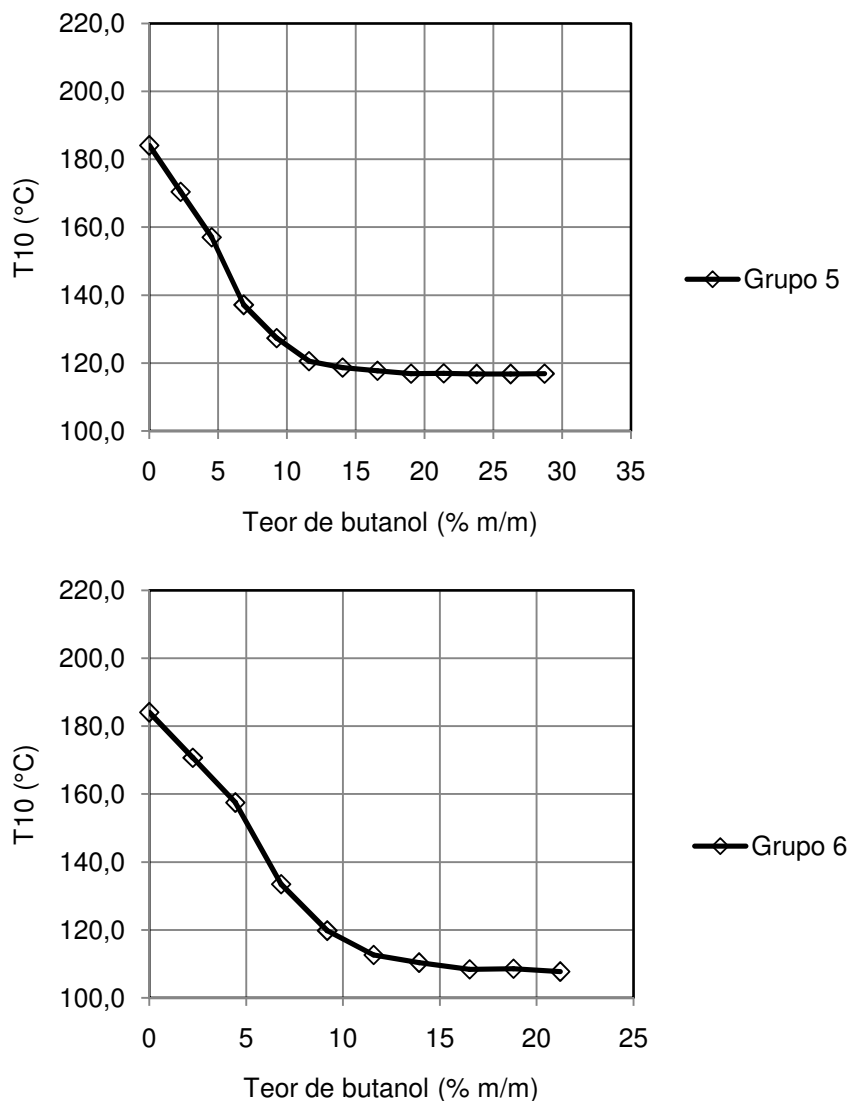


Figura 40. Temperatura dos 10 % recuperados (T10) em função do teor de butanol em diesel S500. ANP não define limites para o T10 do diesel S500.

A temperatura dos 50 % recuperados (T50), afetada em menor grau que o T10, variou de um valor de 278,8 °C para o diesel A S500, até 234,9 e 225,5 °C para as misturas dos grupos 5 e 6, respectivamente. No geral, a queda do T50 nas misturas dos grupos 5 e 6 em relação ao diesel A S500 foi maior que a correspondente queda das misturas dos grupos 3 e 4

em relação ao diesel A S10. Apesar da queda, as misturas com proporções de 1-butanol até próximo de 25 % em volume e de 2-metil-1-propanol até próximo de 20 % em volume estariam dentro dos limites especificados pela ANP.

Na Figura 41 fica claro como o menor ponto de ebulição do 2-metil-1-propanol contribui para o colapso mais rápido da curva de T50 em relação ao 1-butanol.

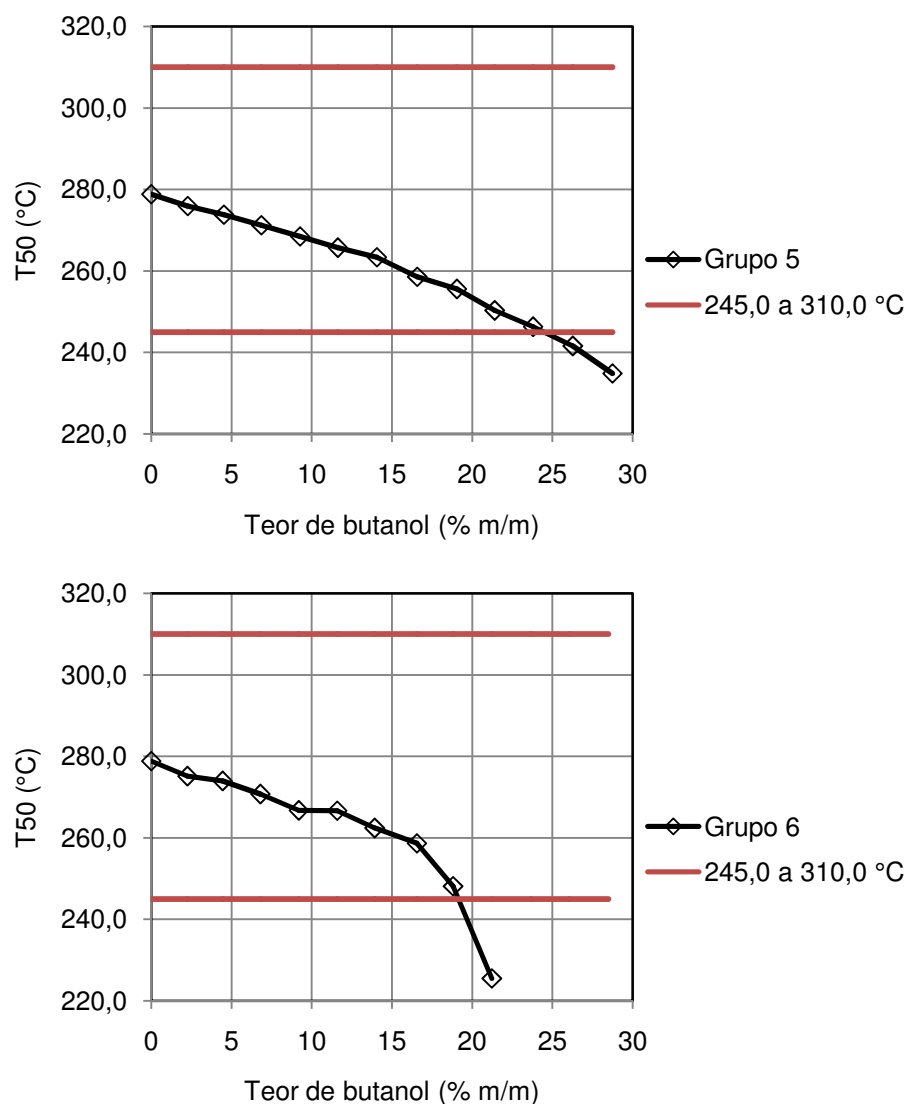


Figura 41. Temperatura dos 50 % recuperados (T50) em função do teor de butanol em diesel A S500. Linhas vermelhas contínuas indicam os limites da especificação ANP (245,0 a 310,0 °C) para o diesel S500.

Os valores do T85 e T90 indicam a volatilidade das misturas quando em altas temperaturas de operação do motor a diesel. Como mostrado na Figura 42, o T85 variou de uma temperatura de 354,1 °C para o diesel A S500 a até 336,2 e 334,5 °C para as misturas

dos grupos 5 e 6, respectivamente. Apesar da queda, as temperaturas dos 85 % recuperados se manteriam dentro do limite especificado pela ANP, que define somente um valor máximo.

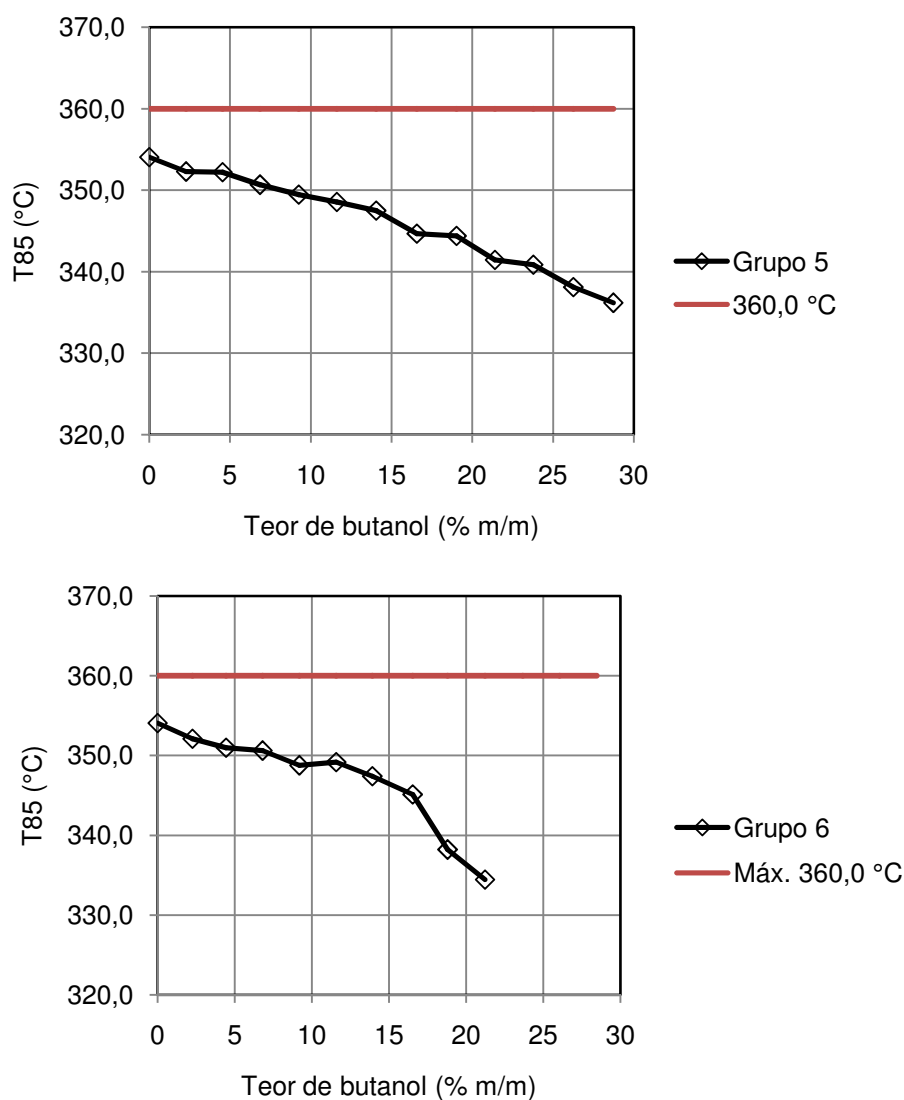


Figura 42. Temperatura dos 85 % recuperados (T85) em função do teor de butanol em diesel A S500. Linha vermelha contínua indica o limite da especificação ANP (máx. 360,0 °C) para o diesel S500.

Já para o T90, a temperatura variou de 392,1 °C para o diesel A S500 a até 382,1 e 381,8 °C para as misturas dos grupos 5 e 6, respectivamente (Figura 43). Isso demonstra que, ainda que pequenos, os efeitos do butanol foram estendidos até às frações mais pesadas da mistura, reduzindo o quantitativo de compostos com elevado ponto de ebulição que compõem o volume de 90 mL coletados na proveta. A especificação não define um valor limite para esse ponto, porém exige que o valor seja anotado.

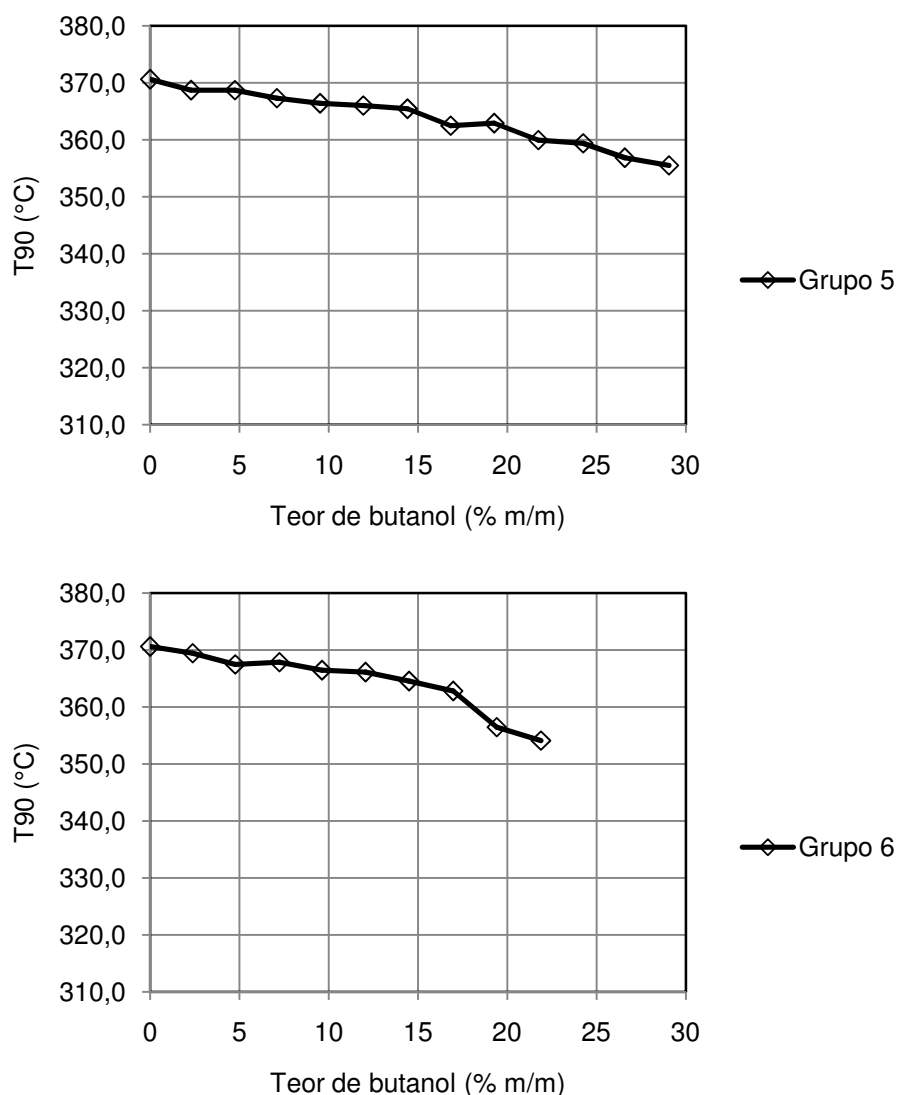


Figura 43. Temperatura dos 90 % recuperados (T90) em função do teor de butanol em diesel S500. Especificação da ANP não define limites para o T90 do diesel S500.

4.3.5. Inflamabilidade

Como mostrado na Tabela 23 e Tabela 24, considerável redução foi observada para o ponto de fulgor de todas as misturas dos grupos 3 a 6 em relação aos valores originais medidos para o diesel A S10 e S500, indicando um notório aumento da inflamabilidade das misturas. Como visto na seção 4.3.4, o butanol aumenta a volatilidade das misturas com o diesel e é capaz de se inflamar a uma temperatura inferior àquela dos hidrocarbonetos do diesel, reduzindo o ponto de fulgor da mistura, mesmo quando presente em concentrações tão baixas quanto 2,5 % em volume.

Tabela 23. Ponto de fulgor dos grupos 3 e 4.

Grupo 3 (%massa)	PFulgor (°C) \bar{X}	Grupo 4 (%massa)	PFulgor (°C) \bar{X}
Diesel A S10	59,0	-	-
2,38	41,5	2,29	36,5
4,77	39,0	4,75	34,0
7,23	37,0	7,10	34,0
9,63	36,5	9,52	33,5
12,07	37,0	11,94	32,0
14,51	37,5	14,42	31,5
16,98	36,0	16,84	31,5
19,41	36,5	19,27	31,5
21,89	36,0	21,74	31,5
24,38	36,0	24,26	32,0
26,72	37,5	26,58	31,5
29,30	37,0	29,05	31,5

Tabela 24. Ponto de fulgor dos grupos 5 e 6.

Grupo 5 (%massa)	PFulgor (°C) \bar{X}	Grupo 6 (%massa)	PFulgor (°C) \bar{X}
Diesel A S500	42,0	-	-
2,27	35,5	2,25	31,5
4,53	33,0	4,44	30,5
6,87	33,0	6,80	29,5
9,26	32,0	9,19	29,0
11,62	32,0	11,58	28,5
14,06	33,0	13,93	28,0
16,58	32,5	16,54	29,0
19,04	33,0	18,81	29,0
21,41	33,0	21,22	29,5
23,79	32,5	23,67	28,5
26,27	32,5	26,07	29,0
28,73	32,5	28,48	29,0

Redução do ponto de fulgor mais intensa foi observada para as misturas dos grupos 4 e 6 em razão da menor atuação das forças de interação entre as moléculas do isômero ramificado, tornando-o mais volátil que o isômero linear 1-butanol (vide o menor ponto de ebulição do 2-metil-1-propanol). Na Tabela 23 e Tabela 24, é possível observar que após uma

queda inicial mais acentuada entre o diesel tipo A e a misturas com 2,5 % em volume de butanol, o ponto de fulgor praticamente se manteve inalterado nas misturas subsequentes, tendendo a se aproximar às temperaturas de ebulição de cada um dos isômeros 1-butanol e 2-metil-1-propanol puros (vide Tabela 1).

A Figura 44 relaciona o ponto de fulgor em função do teor de butanol de cada mistura dos grupos 3 a 6. No caso das misturas dos grupos 3 e 4, somente as misturas com até 5 % em volume de 1-butanol estariam acima do valor mínimo de 38,0 °C especificado pela ANP. No grupo 4, a queda do ponto de fulgor chegou a drásticos 27,5 °C (59,0 - 31,5 °C) em relação ao valor inicial obtido para o diesel A S10. As misturas dos grupos 5 e 6 também tiveram o ponto de fulgor reduzido em relação àquele observado para o diesel A S500, com a maior redução observada para o grupo 6, de até 13 °C (de 42,0 para 29,0 °C). Nenhuma das misturas preparadas com o diesel S500 atingiria o mínimo de 38 °C exigido pela ANP.

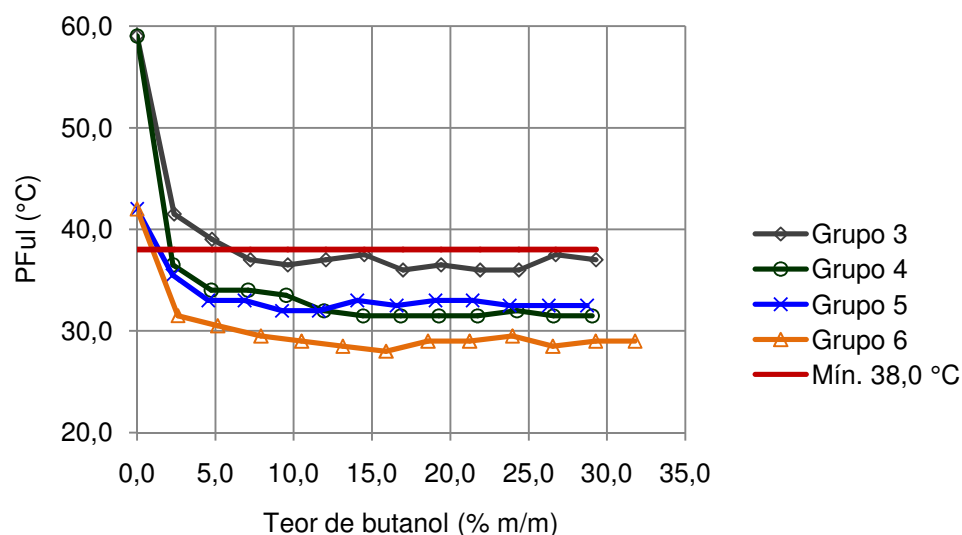


Figura 44. Ponto de fulgor das misturas dos grupos 3 a 6 em função do teor de butanol em diesel A. Linha vermelha contínua indica o limite de especificação ANP para o diesel S10 e S500 (mín. 38,0 °C).

Os resultados obtidos para o ponto de fulgor guardam forte relação com a fração T10 de destilação. Como se pode notar, a mesma queda súbita de temperaturas nas curvas de destilação, na Figura 35 e Figura 40, foi também representada na curva de ponto de fulgor da Figura 44. Essa relação corrobora o fato do butanol afetar de forma mais intensa a volatilidade das frações mais leves do diesel, que são justamente aquelas responsáveis por definir o ponto de fulgor. Os resultados indicam para a necessidade de estudos complementares de avaliação dos riscos de manuseio, transporte e armazenamento das misturas butanol-diesel.

4.3.6. Qualidade de auto-ignição

Todas as misturas dos grupos 3 a 6 apresentaram maior atraso de ignição e, portanto, redução do número de cetano em relação ao valor original do diesel, principalmente para as misturas dos grupos 4 e 6, preparadas com o 2-metil-1-propanol. A perda na qualidade de ignição atingiu valores próximos de 31 e 33 % para as misturas dos grupos 3 e 4 e 25 e 29 % para os grupos 5 e 6, respectivamente. Na Tabela 25 e Tabela 26 são mostrados os valores de atraso de ignição e respectivo número de cetano derivado. Em todas as análises, a temperatura da câmara de combustão do IQT foi mantida dentro do intervalo de temperatura de $550,0 \pm 2,0$ °C.

Tabela 25. Número de cetano derivado dos grupos 3 e 4.

Grupo 3 (%massa)	Atraso de Ignição (ms)	NCD	Grupo 4 (%massa)	Atraso de Ignição (ms)	NCD
Diesel S10	3,82	53,3	-	-	-
4,77	4,16	49,3	4,75	4,11	49,9
9,63	4,39	46,9	9,52	4,38	47,0
14,51	4,65	44,6	14,42	4,68	44,3
19,41	4,93	42,3	19,27	5,07	41,3
24,38	5,37	39,2	24,26	5,49	38,4
29,30	5,76	36,8	29,05	5,97	35,7

Tabela 26. Número de cetano derivado dos grupos 5 e 6.

Grupo 5 (%massa)	Atraso de ignição (ms)	NCD	Grupo 6 (%massa)	Atraso de Ignição (ms)	NCD
Diesel S500	4,55	45,5	-	-	-
4,53	4,70	44,1	4,44	4,74	43,8
9,26	4,96	42,1	9,19	4,99	41,9
14,06	5,20	40,4	13,93	5,31	39,6
19,04	5,52	38,3	18,81	5,75	36,9
23,79	5,84	36,4	23,67	6,15	34,8
28,73	6,31	34,0	28,48	6,60	32,3

No teste de ignição, a formação de ligações hidrogênio entre as moléculas do butanol eleva a entalpia de vaporização das misturas butanol/diesel (energia necessária para que suas moléculas passem completamente para o estado vapor), a um patamar superior àquela apresentada pelo diesel (interações mais fracas dipolo-induzido). Em termos cinéticos, podemos afirmar que as misturas resultam em uma maior energia de ativação a ser superada

para a combustão do butanol em relação aos hidrocarbonetos do diesel. Dessa forma, comparado ao diesel tipo A, maior quantidade de calor teve de ser capturada do sistema para a vaporização das misturas contendo o butanol, o que gerou um maior déficit de energia (redução da temperatura) no interior da câmara de combustão do IQT. Esse déficit energético exige um lapso de tempo maior para que a condição ideal de temperatura e pressão seja estabelecida para a auto-ignição da mistura. A Figura 45 mostra a relação inversa e aproximadamente linear de redução do número de cetano derivado em função do teor de butanol nas misturas dos grupos 3 a 6.

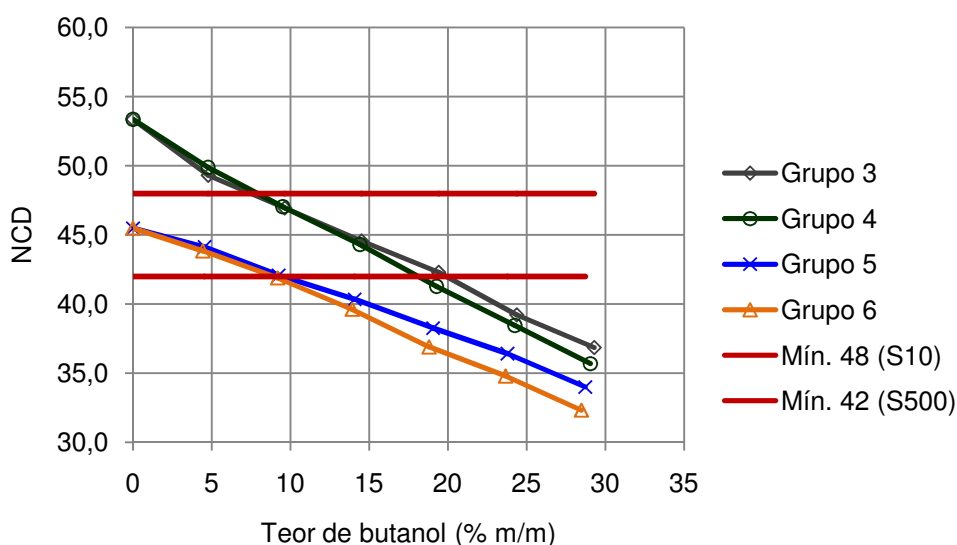


Figura 45. Número de cetano derivado das misturas dos grupos 3 a 6 em função do teor de butanol. Linha vermelha contínua indica o limite de especificação ANP (mín. 48) para o diesel S10 e S500.

Como já discutido, a estrutura ramificada do 2-metil-1-propanol oferece maior resistência estereoquímica para interação com o oxigênio e proporciona maior estabilização dos radicais no carbono terciário, tornando a molécula menos reativa e a reação de combustão mais lenta. É possível observar que tais efeitos proporcionados pela cadeia ramificada do 2-metil-1-propanol se tornam mais evidentes em maiores teores do butanol na mistura, ocasionando o distanciamento entre as curvas de ambos os isômeros.

Uma estimativa do número de cetano derivado pelas equações obtidas pela regressão das retas da Figura 45 mostra que o limite mínimo de 48, especificado pela ANP para um diesel S10, seria extrapolado em teores de 1-butanol e 2-metil-1-propanol superiores a aproximadamente 9,2 % e 8,7 % em massa, respectivamente. Nas misturas dos grupos 5 e 6, o limite de 42 especificado para o diesel S500 seria extrapolado nos respectivos teores superiores a 9,1 % e 7,8 % em massa.

A Figura 46 apresenta o gráfico IQT de ignição obtido para o diesel S10 e suas respectivas misturas com 10 %, 20 % e 30 % em massa de butano-1-ol, em que é possível identificar o atraso de ignição proporcional ao aumento do teor de butanol na mistura. A primeira linha vertical representa o exato momento da injeção da amostra, enquanto a segunda linha vertical, o aumento da pressão no interior da câmara, após a combustão.

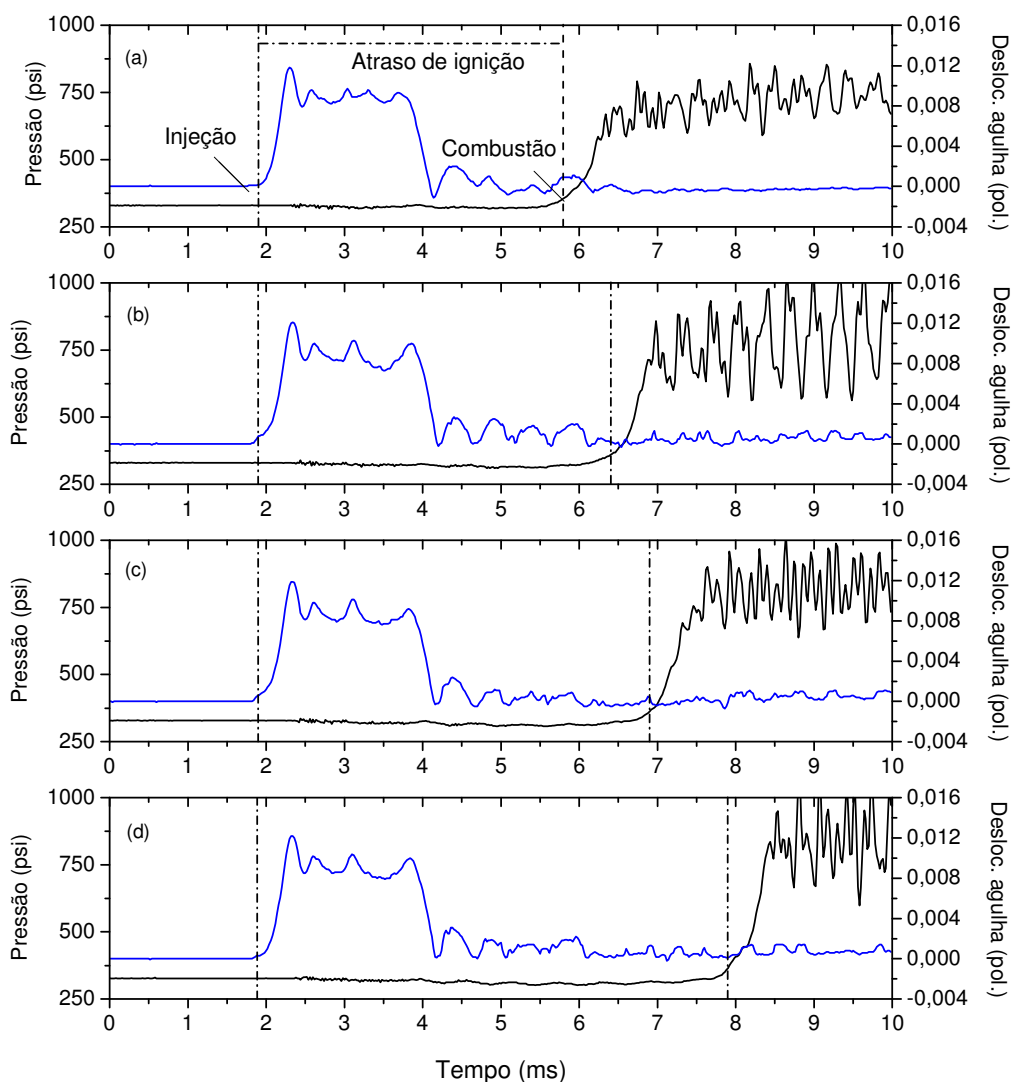


Figura 46. Registros de deslocamento da agulha do injetor, em polegadas (linha azul) e da pressão na câmara de combustão, em psi (linha preta) durante 1 ciclo de combustão do: (a) diesel S10 e misturas do grupo 3 com (b) 10 %, (c) 20 % e (d) 30 % de butanol, respectivamente.

O uso de aditivos nitro-derivados em teor de 0,5 % em volume, foi capaz de minimizar o retardo de ignição ocasionado pelo butanol e recompor parcialmente o número de cetano das misturas do grupo 3 testadas (Tabela 27). Entretanto, nas misturas com 30 % de butanol o valor ainda foi inferior ao valor do diesel S10 puro e ao valor mínimo especificado pela ANP.

Tabela 27. Número de cetano derivado após aditivação com nitro-derivados sintéticos.

Grupo 3 (%massa)	Identificação do nitro-derivado	NCD	Atraso de ignição (ms)
13,69	N2S	51,01	4,009
13,66	N3S	48,06	4,279
13,89	N2C	49,82	4,114
27,21	N2S	42,85	4,861
26,96	N3S	43,09	4,831
27,11	N2C	42,19	4,946

4.4. Gráficos de escores e pesos (PCA)

Para cada mistura listada na Tabela 28 a Tabela 30, foi atribuída uma sequência consecutiva de 3 números, que se refere às triplicatas das análises. As 3 primeiras componentes principais do modelo (PC1, PC2 e PC3) foram suficientes para explicar bem a maioria da variância dos dados. Para melhor disposição espacial dos dados, as misturas foram representadas por números, nos gráficos de escores e as variáveis por siglas, nos gráficos de pesos. Nesta seção, as propriedades (variáveis) serão representadas por abreviaturas, conforme lista de abreviaturas e acrônimos.

Tabela 28. Representação numérica das misturas dos grupos 1 e 2 no gráfico de escores.

Grupo 1 (%massa)	Número gráfico PCA	Grupo 2 (%massa)	Número gráfico PCA
Gasolina A	40 a 42	Gasolina A	1 a 3
2,55	43 a 45	2,61	4 a 6
5,17	46 a 48	5,16	7 a 9
7,87	49 a 51	7,91	10 a 12
10,67	52 a 54	10,51	13 a 15
13,42	55 a 57	13,13	16 a 18
16,11	58 a 60	15,91	19 a 21
18,83	61 a 63	18,57	22 a 24
21,46	64 a 66	21,23	25 a 27
24,08	67 a 69	23,96	28 a 30
26,90	70 a 72	26,54	31 a 33
29,52	73 a 75	29,27	34 a 36
32,14	76 a 78	31,78	37 a 39

Tabela 29. Representação numérica das misturas dos grupos 3 e 4 no gráfico de escores.

Grupo 3 (%massa)	Número gráfico PCA	Grupo 4 (%massa)	Número gráfico PCA
Diesel A S10	40 a 42	Diesel A S10	1 a 3
2,38	43 a 45	2,29	4 a 6
4,77	46 a 48	4,75	7 a 9
7,23	49 a 51	7,10	10 a 12
9,63	52 a 54	9,52	13 a 15
12,07	55 a 57	11,94	16 a 18
14,51	58 a 60	14,42	19 a 21
16,98	61 a 63	16,84	22 a 24
19,41	64 a 66	19,27	25 a 27
21,89	67 a 69	21,74	28 a 30
24,38	70 a 72	24,26	31 a 33
26,72	-	26,58	34 a 36
29,30	-	29,05	37 a 39

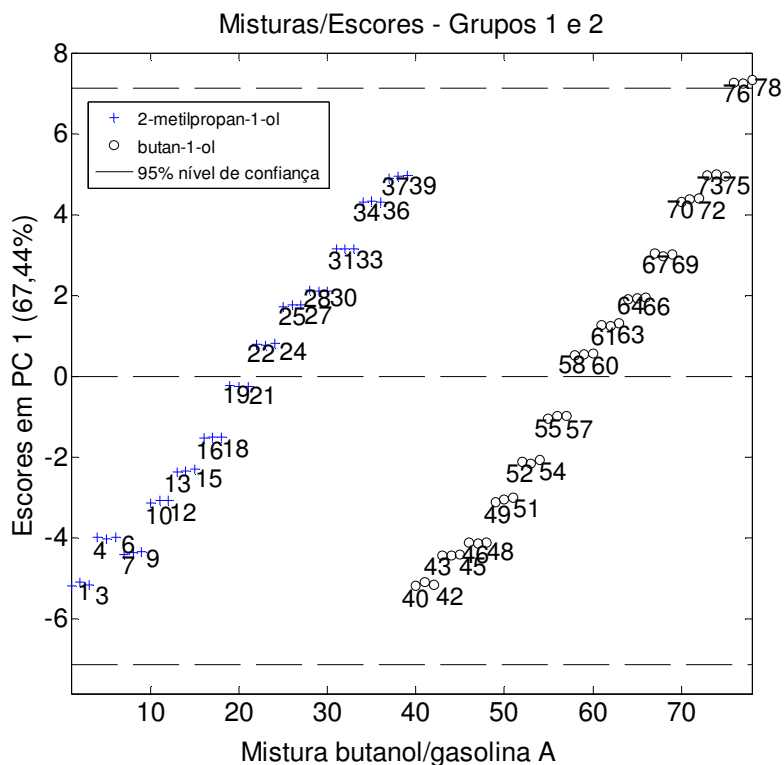
(-) valores não atribuídos devido à inconsistências no ensaio de destilação.

Tabela 30. Representação numérica das misturas dos grupos 5 e 6 no gráfico de escores.

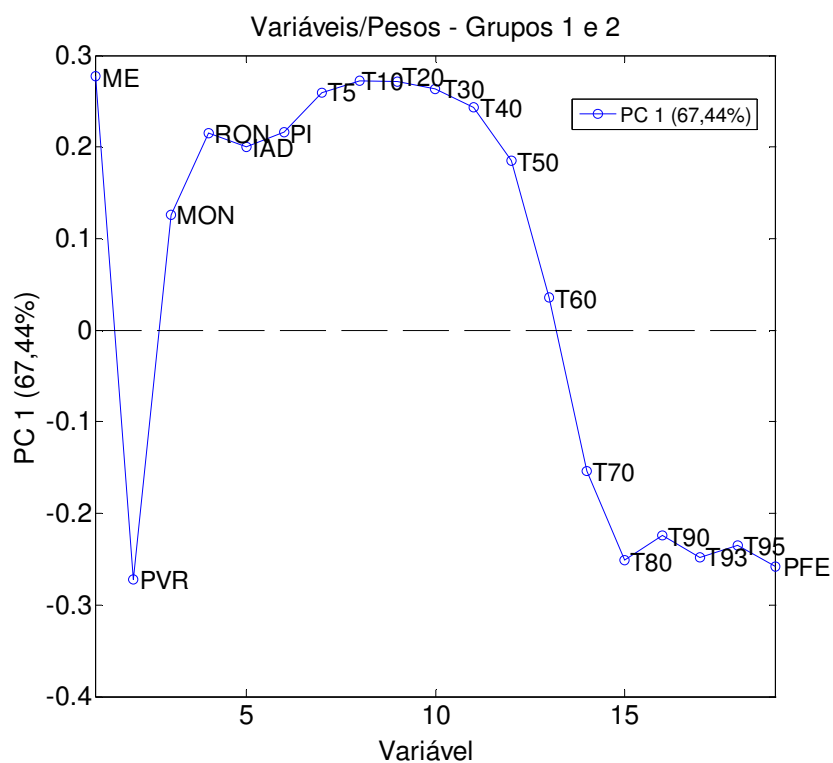
Grupo 5 (%massa)	Número gráfico PCA	Grupo 6 (%massa)	Número gráfico PCA
Diesel A S500	31 a 33	Diesel A S500	1 a 3
2,27	34 a 36	2,25	4 a 6
4,53	37 a 39	4,44	7 a 9
6,87	40 a 42	6,80	10 a 12
9,26	43 a 45	9,19	13 a 15
11,62	46 a 48	11,58	16 a 18
14,06	49 a 51	13,93	19 a 21
16,58	52 a 54	16,54	22 a 24
19,04	55 a 57	18,81	25 a 27
21,41	58 a 60	21,22	28 a 30
23,79	61 a 63	23,67	-
26,27	64 a 66	26,07	-
28,73	67 a 69	28,48	-

(-) valores não atribuídos devido à inconsistências no ensaio de destilação.

As Figura 47 a Figura 52 mostram os gráficos de escores (a) e pesos (b), obtidos na PCA, para cada grupo de misturas.



(a)



(b)

Figura 47. Gráfico de (a) escores das amostras dos grupos 1 e 2 em função da componente principal 1 (PC1) e (b) pesos de cada variável em relação a PC1.

Na Figura 47a, é possível observar que a relação entre misturas versus escores da primeira componente principal, PC1, resultou em um ordenamento crescente dos números, a partir do valor mais negativo até o valor mais positivo de PC1. Essa ordem, por sua vez, mostrou relação direta com o teor de butanol presente nas misturas dos grupos 1 e 2, o que foi bem explicado pela PC1, com uma variância de 67,44 %. No gráfico de pesos, Figura 47b, os valores com maiores desvios em relação à origem, no eixo de PC1, foram atribuídos às variáveis que tiveram maior resposta (sensibilidade) frente ao aumento do teor de butanol. Pelo fato de algumas variáveis se correlacionarem negativamente entre si, ou seja, aumentam quando outra diminui, o eixo de PC1 resultou em uma divisão em dois quadrantes, um positivo e outro negativo.

As variáveis ME, MON, RON, IAD e os as temperaturas de destilação entre PI e T50 aumentaram com o aumento do teor de butanol nas misturas e, portanto, foram dispostos pela PCA no quadrante positivo. Em contrapartida, as variáveis PVR, T70, T80, T90, T93, T95 e PFE apresentaram pesos negativos, ou seja, o valor desses parâmetros foi reduzido com o aumento do teor de butanol nas misturas. Dentro de um mesmo quadrante, podemos ainda observar diferentes graus com que as variáveis são afetadas, como é o caso da variável ME, no topo de valor de PC1 (maior resposta) e T60, que aumenta de forma bem mais discreta.

Na Figura 47b as variáveis são relacionadas a PC1, gerando o gráfico de pesos para os grupos 1 e 2. As propriedades mais críticas na Figura 47b estão localizadas nos extremos dos eixos de PC1 e, portanto, requerem maior atenção quanto aos limites de especificação, como T10 e PVR, cujo equilíbrio é importante para a adequada partida a frio do motor ou, também, para T90 e PFE, relacionados a outras características importantes tais como desempenho, consumo de combustível e formação de depósitos no motor.

O comportamento da volatilidade indica que, uma vez misturado, o butanol atua de forma semelhante aos hidrocarbonetos de peso médio da gasolina com temperaturas de ebulição entre T60 e T70, aumentando as temperaturas entre PI e T40, porém reduzindo aquelas entre T70 e PFE. O perfil da curva de destilação no trecho entre T70 e PFE é um reflexo do desvio ocasionado pela azeotropia, pois compreende justamente a transição em que o quase azeótropo formado é destilado da mistura, gerando uma forte inflexão na curva.

Embora não seja normalmente especificada, vale lembrar que a variável ME possui uma relação estreita com a volatilidade do combustível. A PC1 fornece uma visualização fácil das diferentes tendências de TX observadas ao longo do eixo de pesos como resultado do aumento da ME das misturas. Apesar do aumento observado para MON, RON e IAD em relação ao eixo PC1, os ganhos de octanagem proporcionadas pela adição de butanol nos grupos 1 e 2 são claramente limitadas por outras variáveis críticas já mencionadas como T10, T90 e VP.

Como se observa na Figura 48a, as componentes PC2 e PC3, respondem por 21,81 % e 3,25 % da variância dos dados, referentes aos grupos 1 e 2. Pela projeção PC2 x PC3,

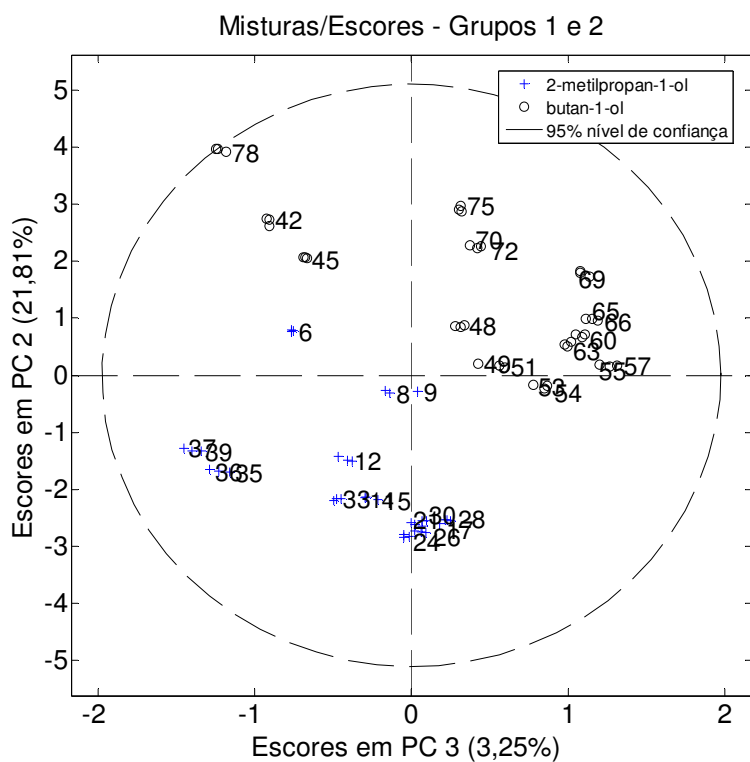
observamos que tanto a PC2 como a PC3 foram capazes de separar as misturas em duas classes, de acordo com o tipo de butanol presente. Salvo algumas amostras, as misturas do grupo 1 foram concentradas no quadrante positivo para PC2 e PC3, enquanto as do grupo 2, no quadrante negativo para PC2 e PC3.

Na Figura 48b, as variáveis T60, T70 e T50 apresentaram, nessa ordem, os maiores valores em relação a PC2, responsável pela separação do grupo de misturas preparadas com o 1-butanol. Na seção 4.2.3, pudemos observar que a região central da curva entre T50 e T70 foi bastante afetada pelo tipo de isômero do butanol, o que resulta em uma diferenciação nos desvios da curva de destilação. A capacidade de formar quase-azeótropos e o ponto de ebulição são os principais fatores que definem as temperaturas de destilação na faixa em questão.

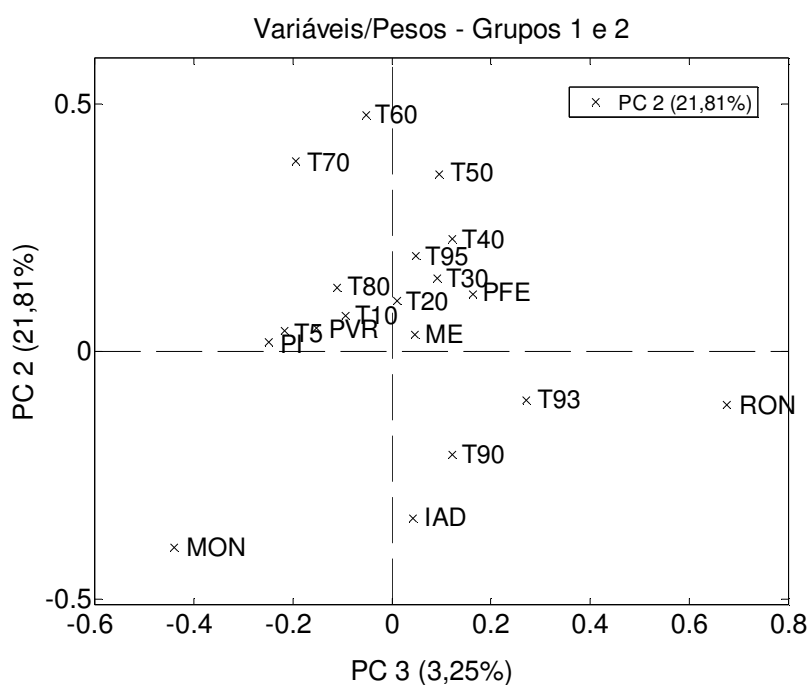
Uma análise simultânea da Figura 48a e Figura 48b permite identificar o comportamento correspondente de cada variável de acordo com a estrutura do butanol. Exceto para algumas triplicatas (4-6 e 52-54), é possível observar que as misturas do grupo 1 foram concentradas principalmente no quadrante positivo de PC2, enquanto as misturas do grupo 2 no quadrante negativo PC2. A separação entre essas classes na projeção PC2 x PC3 é um indicador importante, pois revela que diferentes efeitos são produzidos pela cadeia de carbono linear ou ramificada do butanol sobre as propriedades físico-químicas das misturas. A propósito, a PC3 mostra uma relação estreita com a significância das variáveis, de forma que as variáveis mais distantes da origem de PC3, na Figura 48b, são aquelas com maiores desvios entre si.

No caso de ME e PVR, as variáveis foram localizadas próximas à origem de PC2 na Figura 48b, mas ainda no quadrante PC2 positivo, o que pode ser justificado pela maior tendência de empacotamento das cadeias lineares do 1-butanol em relação ao isômero ramificado 2-metil-1-propanol, resultando em um aumento intenso de ME e diminuição de PVR das misturas dos grupos 1 e 2.

Por outro lado, o MON e IAD foram as variáveis com as maiores correlações negativas em relação a PC2, seguidas pelas variáveis T90, RON e T93, ou seja, principalmente atribuídas às misturas produzidas com isômero 2-metil-1-propanol. O quadrante em que as triplicatas 34-36 e 37-39 estão localizadas na Figura 48a são compatíveis com a localização da variável MON na Figura 48b, que apresentou expressivo aumento durante o ensaio de poder antidetonante. Conforme observado no eixo PC3, o MON e RON foram as variáveis com a maior diferença entre si, em termos das misturas do grupo 2, enquanto PI e PFE foram as mais diferentes nas misturas do grupo 1.



(a)



(b)

Figura 48. Gráfico de (a) escores das componentes principais 2 e 3 (PC2 x PC3) para as amostras do grupo 1 e 2 e (b) pesos de cada variável em relação a PC2 x PC3.

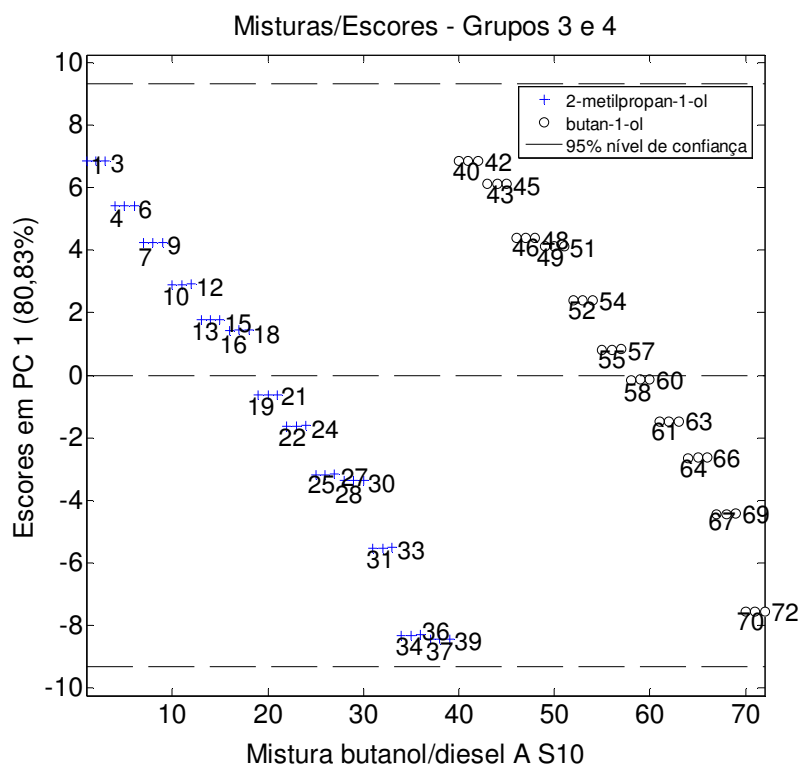
Para as misturas dos grupos 3 e 4, o aumento do teor de butanol também foi explicado pela PC1 (Figura 49a), com uma variância ainda maior, de 80,83 %. Nesse caso, o aumento do teor de butanol no diesel foi acompanhado de uma redução no valor de todas as variáveis, logo os valores de escores de PC1 foram ordenados dos valores mais positivos para os mais negativos. Como todas as variáveis responderam positivamente entre si, ou seja, tiveram o valor reduzido com o aumento do teor de butanol na mistura, o eixo de PC1 da Figura 49b não foi polarizado. Em um primeiro plano, podemos destacar a queda pronunciada das variáveis PFulgor, PI e, principalmente, T98, que obtiveram os menores pesos para a PC1. Em sequência, a maior redução foi observada para as variáveis VC, T5, T10 e T15.

Experimentalmente, observou-se um forte aumento da volatilidade para todas as misturas de butanol/diesel em comparação ao diesel puro, de modo que as distorções nas curvas de destilação causadas pelo butanol (azeótropo) foram mais pronunciadas do que aquelas observadas nos grupos 1 e 2. Nestas misturas, o butanol foi rapidamente evaporado durante os testes de destilação, resultando em uma intensa redução das temperaturas iniciais, afetando mais criticamente o intervalo entre PI e T35. O menor ponto de ebulição do butanol em comparação àqueles dos hidrocarbonetos mais leves do diesel também resultou em uma intensa redução do PFulgor, mesmo para misturas com baixo teor de butanol (2,5 % em massa).

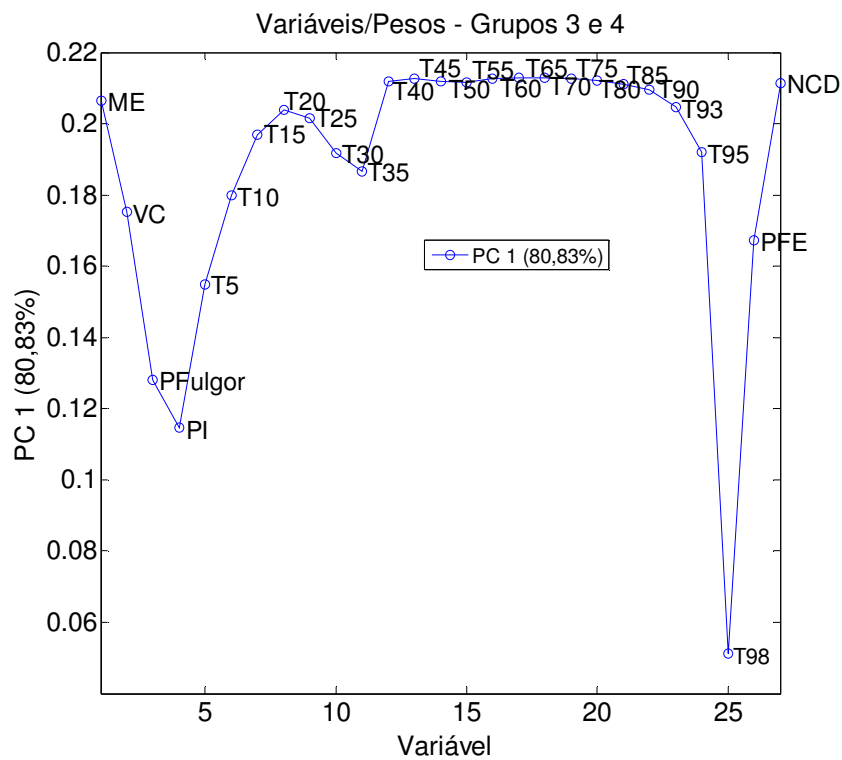
Na Figura 49b, podemos enfatizar a redução pronunciada das variáveis T5, FP, IBP e, principalmente, T98 para os grupos 3 e 4, seguidas de VC, T10 e PFE, que apresentaram os menores pesos em PC1. Apesar da redução observada experimentalmente para ME, intervalo T40 a T90 e NCD, essas variáveis não apresentaram significância em relação a PC1, o que indica a maior tolerância dessas propriedades à adição de butanol nas misturas comparado a outras variáveis.

Nas misturas dos grupos 3 e 4, a PC2 e PC3, responderam por 9,37 e 3,94 % da variância dos dados, respectivamente (Figura 50a). Neste caso, também é possível observar alguma distinção por parte da PC2 entre misturas produzidas com o 1-butanol ou com o 2-metil-1-propanol, porém menos evidentes do que para os grupos 1 e 2. Conforme observado, algumas misturas estão localizadas erroneamente no eixo PC2, isto é, algumas misturas preparadas com o 1-butanol foram classificadas no quadrante PC2 negativo, ao passo que misturas de 2-metil-1-propanol foram dispostas no quadrante PC2 positivo.

Como consequência, triplicatas 40-42, 43-45 e 49-51 foram localizadas fora do intervalo de confiança de 95 % do modelo, justificado por maiores diferenças no valor de algumas propriedades em relação ao das misturas definidas no gráfico de escores. Com base na Figura 50a, o desvio das triplicatas 40-42 pode ser atribuído principalmente aos valores de PI e PFulgor, enquanto o desvio das triplicatas 43-45 e 49-51, principalmente às maiores temperaturas de destilação T93 e T95.

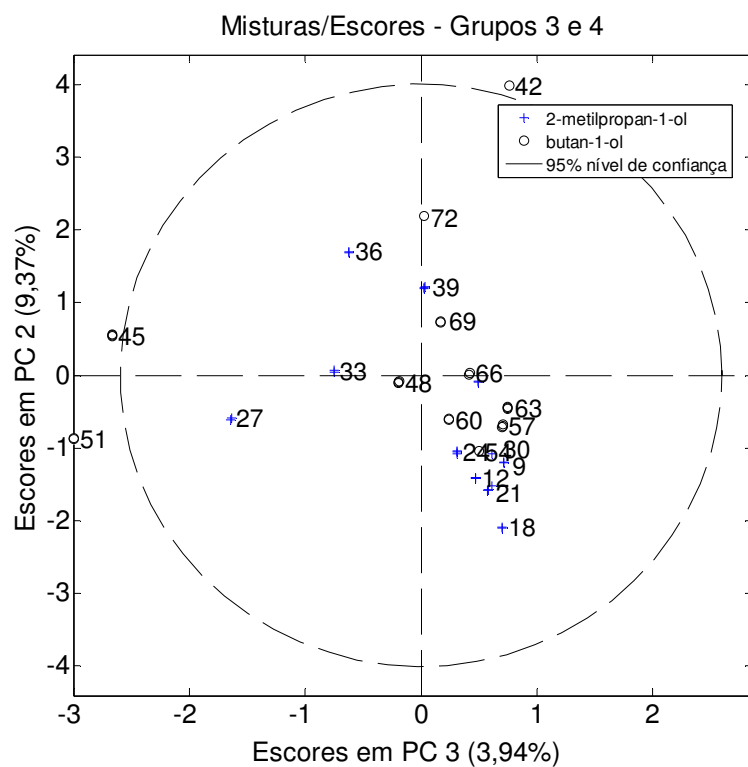


(a)

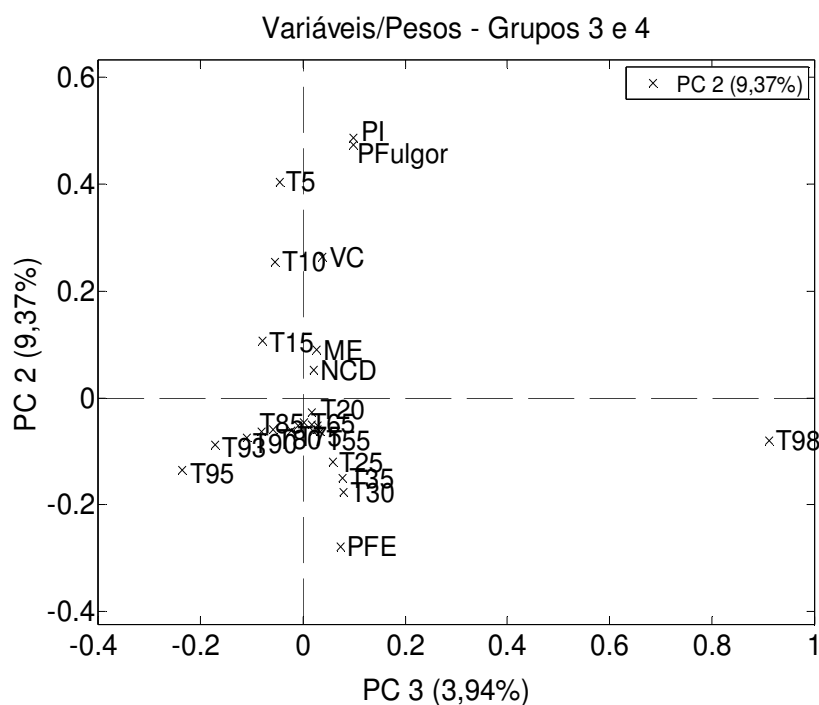


(b)

Figura 49. Gráfico de (a) escores das amostras dos grupos 3 e 4 em função da componente principal 1 (PC1) e (b) pesos de cada variável em relação a PC1.



(a)



(b)

Figura 50. Gráfico de (a) escores das componentes principais 2 e 3 (PC2 x PC3) para as amostras do grupo 3 e 4 e (b) pesos de cada variável em relação a PC2 x PC3.

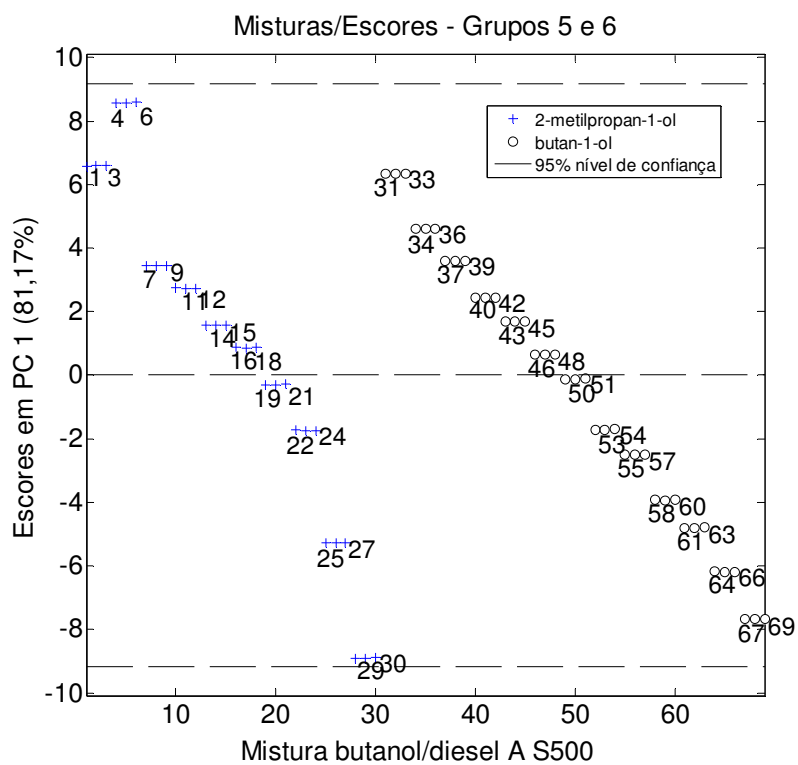
Na Figura 50b, as variáveis PI e PFulgor apresentaram a maior contribuição positiva para PC2, seguidas de T5, VC, T10, T15, ME e NCD, nesta ordem. Os valores significativamente maiores de PI e PFulgor são associados às misturas produzidas com o 1-butanol, menos volátil do que o 2-metil-1-propanol, a exemplo do que ocorre com T5, T10 e T15. Grande parte das frações intermediárias e pesadas, compreendidas entre T20 a T98, e principalmente o PFE, apresentou contribuição PC2 negativa e, portanto, associada a misturas com o 2-metil-1-propanol. As variáveis do grupo 3 foram localizadas relativamente próximas da origem PC3, ao contrário de T98 e T95 para o grupo 4, com grande efeito em PC3.

Para as variáveis ME e NCD, também na Figura 50b, diferenças mais discretas foram observadas entre o 1-butanol e o 2-metil-1-propanol (variáveis mais próximas da origem PC2). Novamente, a variável ME foi atribuída ao eixo PC2 positivo devido à maior capacidade de empacotamento da estrutura linear. No caso da variável NCD, a estrutura do 2-metil-1-propanol proporciona maiores bloqueio estereoquímico à interação com o oxigênio e estabilização radical no carbono terciário, tornando a molécula menos reativa e a reação da combustão mais lenta. Assim, o número de cetano derivado é ligeiramente favorecido pela cadeia de butanol linear, o que justifica sua localização no eixo positivo de PC2.

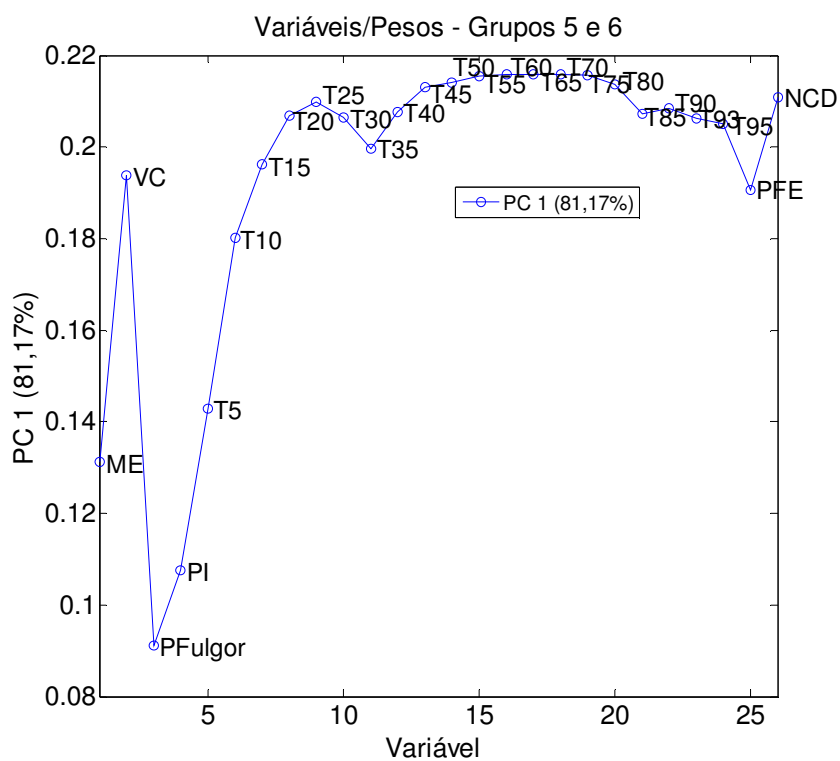
Na Figura 51a, os gráficos de escores e pesos para os grupos 5 e 6 foram bastante semelhantes àqueles dos grupos 3 e 4, sem diferenças significativas que possam ser associadas aos diferentes teores de enxofre (S10 ou S500) do diesel. Também para os grupos 5 e 6, os efeitos do butanol sobre o eixo PC1 na Figura 51b foram principalmente atribuídos às características de volatilidade (faixa de destilação entre PI a T15 e PFulgor), as quais podem ser consideradas propriedades críticas.

A comparação entre a Figura 51b e Figura 49b destaca 2 diferenças: (a) a relação entre as variáveis ME e VC, que assumem comportamentos inversos e (b) a ausência da variável T98 no gráfico de pesos da Figura 51b. Experimentalmente a matriz de diesel S500 mostrou-se mais densa do que a do diesel S10, de forma que o butanol proporcionou redução de ME mais intensa para os grupos 5 e 6 em comparação aos grupos 3 e 4, sendo assumidas pela PC1 como de maior magnitude que as alterações de VC. A ausência de T98 na Figura 51b é justificada pelas diferenças de composição entre as matrizes de diesel S10 e S500, que afetam o comportamento da destilação e a extensão da análise. Nenhum T98 foi registrado para grupos 5 e 6 misturas no ensaio de destilação.

A distinção dos isômeros pela componente PC2 na Figura 52a também não foi tão satisfatória quanto a dos grupos 1 e 2. Em 1 caso, a triplicata 28-30 foi classificada no extremo positivo do eixo PC3 e fora do intervalo de confiança de 95 %. No caso dos grupos 5 e 6, as componentes PC2 e PC3 representaram 9,51 % e 3,94 % da variância total dos dados, respectivamente (Figura 52b). Comparando a Figura 52a e a Figura 52b, a faixa de PI a T20 e PFulgor apresentaram maior contribuição para a separação das misturas do grupo 5, enquanto que a faixa de T30 a PFE distinguiram o grupo 6.

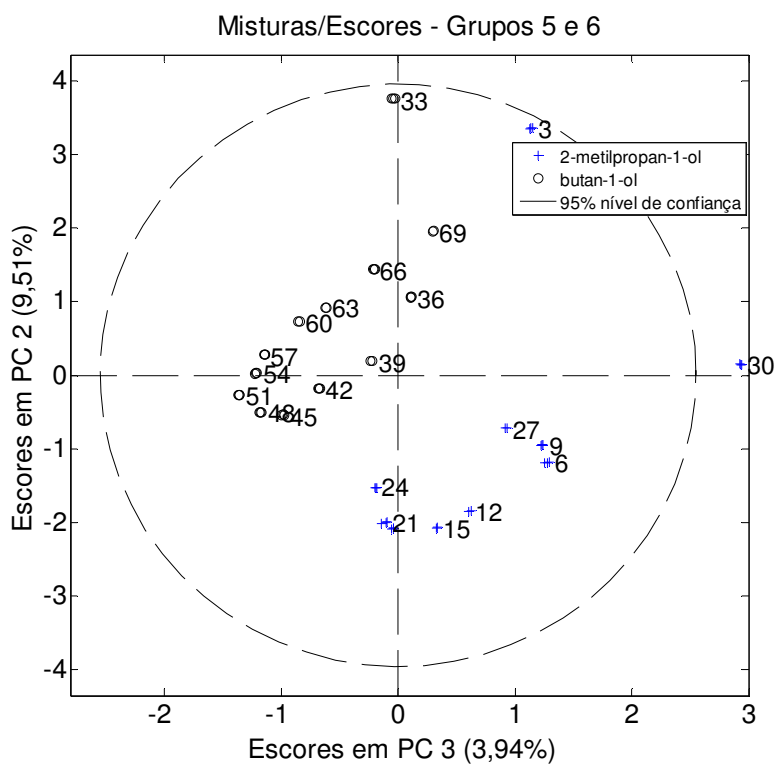


(a)

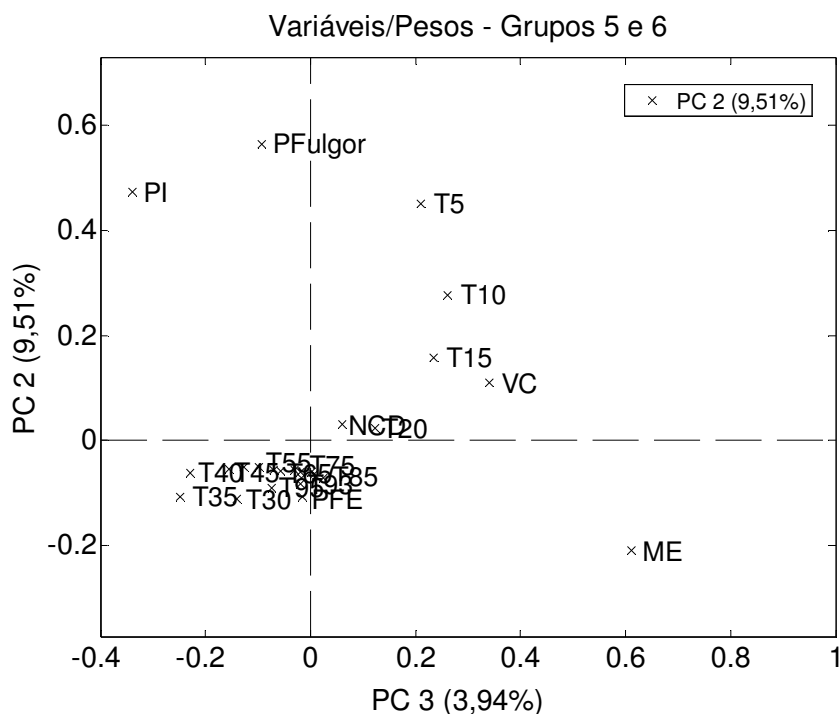


(b)

Figura 51. Gráfico de (a) escores das amostras dos grupos 5 e 6 em função da componente principal 1 (PC1) e (b) pesos de cada variável em relação a PC1.



(a)



(b)

Figura 52. Gráfico de (a) escores das componentes principais 2 e 3 (PC2 x PC3) para as amostras do grupo 5 e 6 e (b) pesos de cada variável em relação a PC2 x PC3.

5. Conclusões

Em uma análise geral, foi possível observar que o uso do isômero linear 1-butanol proporcionou misturas com características mais próximas ao diesel, com menores desvios de massa específica, volatilidade, ponto de fulgor e número de cetano (exceto para a viscosidade). Em contrapartida, o isômero ramificado 2-metil-1-propanol originou misturas com características mais próximas à gasolina, resultando em menores desvios de massa específica e volatilidade (principalmente em T50 e T90) e ganhos de octanagem. Tal associação demonstrou a versatilidade que as diferentes estruturas isoméricas do butanol podem oferecer para a formulação das misturas, o que não ocorre com os álcoois de menor cadeia carbônica, tais como o metanol e o etanol.

A natureza linear ou ramificada da estrutura do butanol teve papel determinante sobre a intensidade das ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações intermoleculares de empacotamento e solvatação atuantes entre as moléculas do butanol e hidrocarbonetos da gasolina ou diesel, que por sua vez definiram as características finais das misturas. Resultados diferentes foram proporcionados pela adição de um ou outro isômero do butanol nas misturas, individualmente, o que foi experimentalmente evidenciado pelo progressivo distanciamento entre as curvas de características dos dois isômeros em função do aumento do teor de butanol.

A adoção dos limites de especificação estabelecidos pela ANP como referenciais de comparação de qualidade foi uma forma eficiente de se dimensionar a magnitude dos desvios ocasionados pelo butanol sobre as características finais das misturas. Da mesma forma, o uso de métodos de ensaio normatizados, os mesmos previstos nas Resoluções do órgão regulador, garantiram maior confiabilidade analítica aos resultados. Diferentes relações benefícios/limitações foram observadas para cada grupo de misturas, em geral bastante positivas para os grupos 1 e 2 (butanol/gasolina) e com maiores limitações para os grupos 3 a 6 (butanol/diesel).

A grande compatibilidade das características dos grupos 1 e 2 em relação à especificação da ANP comprova a factibilidade de uso do butanol como um substituto parcial da gasolina automotiva no Brasil, dentro dos limites testados. No caso das misturas butanol/gasolina foi observado: 1) as vantagens notadamente oferecidas pelas misturas, no que diz respeito ao poder antidetonante (IAD até 7 % superior ao da gasolina), poder calorífico superior (até 42 % superior ao do etanol) e a elevada miscibilidade do butanol em gasolina (igual ou superior a 96 %) mesmo após extração das misturas com solução aquosa na proporção de 1:1; 2) o compromisso (*trade-off*) estabelecido entre a densidade de energia (poder calorífico superior) e o poder antidetonante (IAD), que pode ser convenientemente definido pelo teor de butanol e tipo de isômero para o atendimento a um dado critério de

especificação; 3) os limites impostos pela volatilidade, mais especificamente pela pressão de vapor (DVPE), relacionada à partida a frio do motor, e à temperatura T10, mais suscetível a extrapolação dos limites estabelecidos pela ANP em misturas com teores de butanol superiores a 30 %; 4) ainda que compatíveis à atual especificação, pequenas adequações técnicas poderiam se mostrar convenientes na hipótese de uma regulamentação das misturas butanol/gasolina no Brasil.

Os bons resultados observados para as misturas dos grupos 1 e 2 podem incentivar futuros estudos de investigação de outras combinações de misturas com o butanol. No caso do Brasil, testes do butanol com a gasolina tipo C comercial (originando misturas ternárias butanol/etanol/gasolina) ou como componente (*booster*) do etanol combustível anidro ou hidratado comercial poderiam trazer novas perspectivas para solucionar ou minimizar características indesejáveis do etanol tais como: elevada solubilidade em água, reduzido teor energético e corrosividade.

Em vista do caráter inovador do presente estudo para o âmbito nacional, invariavelmente diversas questões podem advir como desdobramento dos resultados apresentados, abrangendo, inclusive, outras áreas do conhecimento como a engenharia. Tomem-se como exemplo eventuais questionamentos sobre o desempenho de motores de ignição por centelha abastecidos com as misturas butanol/gasolina. No caso do Brasil, deve-se considerar, ainda, a particularidade dos motores com tecnologia *flex-fuel*, que hoje representam a grande maioria da frota nacional e, em tese, seriam mais adaptáveis as misturas com o butanol. Não restam dúvidas, portanto, de que as investigações sobre qualidade e desempenho se complementam e devem ser consideradas em conjunto. Por essa razão, testes de motores com as misturas butanol/gasolina se mostram imprescindíveis para a avaliação da relação entre as características versus variáveis de operação (torque, potência, taxa de compressão, taxa de injeção, razão da mistura ar:combustível, nível de emissões, entre outras).

Nos grupos 3 a 6, todas as características testadas apresentaram redução de seus valores absolutos em relação aos valores originais do diesel tipo A, em intensidade proporcional ao teor de butanol. As misturas butanol/diesel com maiores teores do butanol tiveram desvios mais significativos e, conseqüentemente, não atenderiam a todos requisitos de especificação estabelecidos pela ANP. No caso das misturas butanol/diesel foi observado: 1) as variações nos valores de massa específica, viscosidade cinemática e poder calorífico superior não foram críticas em relação ao valor original do diesel tipo A, mesmo em proporções de 30 % do butanol; 2) os desvios registrados para a volatilidade (PI a T50), inflamabilidade (redução de até 47 %) e número de cetano (redução de até 33 %) das misturas butanol/diesel foram bastante significativos e resultariam, em vários casos, na extrapolação dos limites aceitos pela ANP. No caso do número de cetano, testes realizados com aditivos nitro-derivados sintetizados em laboratório foram capazes de minimizar os efeitos do butanol, reduzindo em

parte o atraso de ignição. 3) apesar dos desvios relatados, as misturas dos grupos 3 a 6 com teor máximo de até 5 % em volume do butanol ainda enquadrar-se-iam aos limites de especificação estabelecidos pela ANP (com exceção do ponto de fulgor).

Os desvios observados nas misturas butanol/diesel indicaram possíveis limitações ao uso do butanol em elevados teores e, conseqüentemente, a necessidade de busca de outras soluções para minimizar os seus efeitos sobre as características mais frágeis (volatilidade, inflamabilidade e qualidade de ignição). A continuidade dos estudos para o desenvolvimento de aditivos específicos (a exemplo dos nitro-derivados) ou de formulação multicomponentes (ex:butanol/biodiesel/diesel) podem fornecer novas perspectivas. Ensaio de longa duração em bancada dinâmométrica com as misturas podem ser interessantes para avaliar possíveis desgastes ocasionados por componentes ou aditivos testados, quando usados durante um médio ou longo prazo.

Importantes relações de interdependência entre as características das misturas foram identificadas pela Análise de Componentes Principais, não tão facilmente observáveis pelas ferramentas estatísticas convencionais. A projeção de 3 componentes principais (PC1, PC2 e PC3) foi suficiente para explicar 92,50 %, 94,14 % e 94,62 % da variância dos modelos concebidos para as misturas do butanol com a gasolina A, diesel A S10 e diesel A S500, respectivamente. Nos gráficos de escores, a componente PC1 foi capaz de descrever o aumento do teor de butanol nas misturas, enquanto a PC2 e PC3 permitiram diferenciar a natureza estrutural do butanol. Nos gráficos de pesos foi possível avaliar a intensidade com que cada variável foi relacionada umas com as outras e em função do teor e estrutura do butanol, orientado pela projeção nas componentes principais. Em vista de sua capacidade preditiva, o modelo PCA proposto tem potencial de simplificação de futuros estudos similares que envolvam as propriedades das misturas com o butanol.

Finalmente, vale enfatizar que, no caso do Brasil, o butanol não deve ser visto como um produto de competição ao etanol e sim como uma alternativa para reduzir tanto a dependência nacional por derivados fósseis como os níveis de emissões. O atendimento a padrões de qualidade constituem uma primeira, e não a única, etapa necessária a um eventual processo de regulamentação das misturas com o butanol no Brasil, entretanto outros desafios de ordem política, social e, principalmente, econômica certamente deveriam também ser transpostos para a aceitação do butanol como um combustível de uso em larga escala na matriz energética nacional.

6. Bibliografia

1. Garcia, V.; Päkillä, J.; Ojamo, H.; Muurinen E.; Keiski, R.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, 15, 964.
2. Ranjan A.; Moholkar V. S.; *Int. J. Energy Res.* **2012**, 36, 277.
3. Dogan, O.; *Fuel* **2011**, 90, 2467.
4. Kumar, S.; Cho, J. H.; Park, J.; Moon, I.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, 22, 46.
5. Kótai, L.; Szépvölgyi, J.; Szilágyi, M.; Zhibin, L.; Baiquan, C.; Sharma, V.; Sharma, P. K.; Intech, <http://dx.doi.org/10.5772/52379>.
6. Mariano, A. P.; Dias, M. O. S.; Junqueira, T. L.; Cunha, M. P.; Bonomi A.; Maciel, R.; *Bioresour. Technol.* **2013**, 135, 316.
7. Kolodziej, R.; Scheib, J.; *Hydrocarb. Process.* **2012**, 79.
8. Zhang J.; Wei, L.; Man, X.; Jiang, X.; Zhang, Y.; Hu, E.; Huang Z.; *Energy Fuels* **2012**, 26, 3368.
9. Dernote, J.; Mounaim-Rousselle, C.; Halter F.; Seers, P.; *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* **2010**, 65, 2, 345.
10. Kim, D. H.; Lee, J. M.; Park, E. H.; Song, J. H.; Park, S. I.; *Int. J. Automot. Techn.* **2011**, 12, 3, 409.
11. Venugopal, T.; Ramesh A.; *Appl. Therm. Eng.* **2013**, 59, 550.
12. Masum, B.M.; Masjuki, H.H., Kalam, M. A.; Palash, S. M., Habibullah, M.; *J. Clean. Prod.* **2015**, 86, 230.
13. Sayin, C.; Balki, M. K.; *Energy*, **2015**, 1.
14. Iannuzzi, S. E., Valentino, G.; *Energy*, **2014**, 71, 321.
15. Elfasakhany, A.; *Energy Convers. Manage.* **2014**, 88, 277.
16. Gu, X.; Huang, Z.; Cai, J.; Gong, J.; Wu, X.; Lee, C.; *Fuel* **2012**, 93, 611.
17. Szwaja, S.; Naber, J. D.; *Fuel* **2010**, 89, 1573.
18. Deng, B.; Fu, J.; Zhang, D.; Yang, J.; Feng, R.; Liu, J.; Li, K.; Liu, X.; *Energy* **2013**, 60, 230.
19. Kozak, M.; *TEKA Kom. Mot. i Energ. Roln.* **2011**, 11c, 126.
20. Rakopoulos, D. C.; *J. Energy Eng.* DOI: 10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000210.
21. Mehta, R. N.; Chakraborty, M.; Mahanta, P.; Parikh, P. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 7660.
22. Altun, S.; Oner, C.; Yas, F.; Adin, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 9425.
23. Giakoumis E. G.; Rakopoulos, C. D.; Dimaratos, A. M.; Rakopoulos, D. C.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, 17, 170.
24. Chen, Z.; Liu, J.; Han, Z.; Du, B.; Liu, Y.; Lee, C.; *Energy* **2013**, 55, 638.
25. Chen, G.; Shen, Y.; Zhang, Q.; Yao, M.; Zheng, Z.; Liu, H.; *Energy* **2013**, 54, 333.
26. Sukjit, E.; Herreros, J. M.; Dearn, K. D.; García-Contreras, R.; Tsolakis, A.; *Energy* **2012**, 42, 364.
27. Atmanlı, A.; Ileri, E.; Yuksel, B.; *Energy Convers. Manage.* **2014**, 81, 312.
28. Barrios, C. C.; Martín, C.; Domínguez-Sáez, A.; Álvarez, P.; Pujadas, M.; Casanova, J.; *Fuel* **2014**, 132, 93.
29. Valentino, G.; Corcione, F. E.; Iannuzzi, S. E.; Serra, S.; *Fuel* **2012**, 92, 295.
30. Rakopoulos, D. C.; Rakopoulos, C. D.; Hountalas, D. T.; Kakaras, E. C.; Giakoumis E. G.; Papagiannakis, R. G.; *Fuel* **2010**, 89, 2781.
31. Norma EN 228 - *Automotive fuels — Unleaded petrol — Requirements and test methods*.
32. Norma ASTM D7862 – *Standard Specification for Butanol for Blending with Gasoline for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel*.
33. Norma ASTM D7875 - *Standard Test Method for Determination of Butanol and Acetone Content of Butanol for Blending with Gasoline by Gas Chromatography*.
34. Resolução ANP 40/2013, disponível em <http://www.anp.gov.br/legislacao>
35. Resolução ANP 50/2013, disponível em <http://www.anp.gov.br/legislacao>
36. Resolução ANP 21/2016, disponível em <http://www.anp.gov.br/legislacao>

37. Jones, D. T.; *Biotechnology*, Vol. VI.
38. <http://www.bio-catalyst.com/we-need-advanced-biofuels-is-butanol-the-best-choice/>, acessado em julho 2015.
39. Jin, C.; Yao, M.; Liu, H.; Lee, C. F.; Ji, J.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, 15, 4080.
40. Brown T. L.; Lemay E.; Bursten B. E.; *Química, a Ciência Central*, 9th ed., Pearson Education; 2004, ISBN 8587918427.
41. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6560#section=Stability>, acessado em junho 2015.
42. Martinez S.; Garriga, R.; Perez, P.; Gracia, M.; *Fluid Phase Equilib.* **2000**, 168, 267.
43. Smallwood, I. M.; *Handbook of organic solvent properties*, 1st ed.; Arnold: London, Great Britain, 1996.
44. D'Aprano, A.; Donato, D. I.; Agrigento, V.; *J. Solution Chem.* **1981**, 10, 9, 673.
45. Christensen, E.; Yanowitz, J.; Ratcliff, M.; McCormick, R. L.; *Energy Fuels* **2011**, 25, 4723.
46. Neto, P. R. C.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 4, 531.
47. Quirino, W. F.; do Vale, A. T.; de Andrade A. P. A.; Abreu, V. L. S.; Azevedo, A. C. S.; *Revista da madeira* **2005**, 89, 100.
48. Schobert, H. H.; *The Chemistry of Hydrocarbon Fuels*, 1th ed: Cornwall: Butterworth & Co (Publishers) Ltd; 1990, ISBN 0-408-03825-X.
49. Irimescu, A.; *Proceedings of the Romanian Academy, Series A* **2010**, 11, 4, 322.
50. http://en.wikipedia.org/wiki/Butanol_fuel, acessado em agosto 2015.
51. Minter S.; *Alcoholic Fuels*, Florida: CRC Press Book Taylor & Francis; 2006, ISBN 9780849339448.
52. <http://www2.ca.uky.edu/agcomm/pubs.asp>, acessado em abril 2015.
53. Merola, S. S.; Tornatore, C.; Marchitto, L.; Valentino, G.; Corcione, F. E.; *IJEE* **2012**, 3, 6.
54. Clarke, M. L.; *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 701.
55. Uytbroek, M.; Hecke, W. Van.; Vanbroekhoven, K.; *Catal. Today* **2015**, 239, 7.
56. Franke R.; Selent, D.; Borner A.; *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5675.
57. Pospesch, J.; Fleischer, I.; Franke, R.; Buchholz, S.; Beller, M.; *Angew. Chem. Int.* **2013**, 52, 2852.
58. De, C.; Saha, R.; Ghosh, S. K.; Ghosh, A.; Mukherjee, K.; Bhattacharyya, S. S.; Saha, B.; *Res Chem. Intermed.* **2013**, 39, 3463.
59. <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/hydroformylation>, acessado em junho 2015.
60. Rodrigues, J. A. R.; *Quim. Nova* **2011**, 34, 7, 1242.
61. <http://alfin2300.blogspot.com.br/2011/04/industrial-scale-bio-butanol-production.html>, acessado em abril 2017.
62. <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000g3369uvl02wx5ok0r2ma0n6q5y1om.html>, acessado em maio 2015.
63. Santos, F. A.; de Queiróz, J. H.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimarães, V. M.; Rezende, S. T.; *Quim. Nova* **2012**, 35, 5, 1004.
64. Rubin, E. M.; *Nature Reviews*, doi:10.1038/nature07190;
65. Tashiro, Y.; Yoshida, T.; Noguchi, T.; Sonomoto, K.; *Eng. Life Sci.* **2013**, 13, 432.
66. Tigonova, O. A.; Shulga, S. M.; Blume, Y. B.; *Cytol. Genet+* **2013**, 47, 6, 51.
67. Dziegielewski, W.; Gawron, B.; Kazmierczak, U.; Kulczycki, A.; *Journal of KONES Powertrain and Transport* **2014**, 21, 2.
68. <http://read.turntext.com/i/395245-biofuels-international-sept-oct-2014/67>, acessado em julho 2015.
69. Dias. M. O. S.; Pereira, L. G.; Junqueira, T. L.; Pavanello, L. G.; Chagas, M. F.; Cavalett, O.; Maciel, R.; Bonomi, A.; *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, 92, 1441.
70. Dowson, G. R. M.; Haddow, M. F.; Lee, J.; Wingad, R. L.; Wass, D. F.; *Angew. Chem. Int.* **2013**, 52, 9005.
71. Ogo, S.; Onda, A.; Yanagisawa, K.; *Applied Catalysis A: General* **2011**, 402, 188.
72. Sun, J.; Wang, Y.; *ACS Catal.* **2014**, 4, 1078.
73. Riittonen, T.; Toukoniitty, E.; Madhani, D. K.; Leino, A.; Kordas, K.; Szabo M.; Sapi, A.; Arve, K.; Wärnå, J.; Mikkola, J.; *Catalysts* **2012**, 2, 68.

74. Freitas, L. C. G.; Botelho, L. F.; *Quim. Nova* **1994**, 17, 6, 489.
75. Letcher, T. M.; Heyward, C.; Wootton, S.; Shuttleworth B.; *Fuel* **1986**, 65, 891.
76. Rajan, S.; Saniee, F. F.; *Fuel* **1983**, 62, 117.
77. Kyriakides, A.; Dimas, V.; Lymperopoulou, E.; Karonis, D.; Lois, E.; *Fuel* **2013**, 108, 208.
78. Muzíková, Z.; Pospíšil, M.; Šebor, G.; *Fuel* **2009**, 88, 1351.
79. French, R.; Malone, P.; *Fluid Phase Equilibr.* **2005**, 228-229, 27.
80. Gerdes, K. R.; Suppes, G.J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 949.
81. Hansen, A. C.; Zhang, Q.; Lyne, P. W. L.; *Bioresource Technol.* **2005**, 96, 277.
82. Chandra, R.; Kumar, R.; *Energy Fuels* **2007**, 21, 3410.
83. Rand S. J.; *Significance of Tests for Petroleum Products*, 8th ed.; Newburyport: ASTM International; 2010, ISBN 9780803170018.
84. Muzíková, Z.; Šimálek, P.; Pospíšil, M.; Šebor, G.; *Journal of Fuels* **2014** <http://dx.doi.org/10.1155/2014/459287>.
85. Oliveira, B. de M.; Melo, J. M.; Afonso, J. C.; *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2013**, 35, 1, 1601.
86. Li, Y.; Yu, Y.; Wang, Z.; Wang, J.; *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2015**, 34, 3, 908.
87. de Farias, A. C. M.; de Santana, J. S.; Oliveira, M. F.; Barbosa, C. R. F.; de Medeiros, J. T. N.; *Holos* **2011**, 27, 3.
88. Imtenan, S.; Masjuki, H. H.; Varman, M.; Fattah, I. M. R. *RSC Adv.* **2015**, 5, 17160.
89. Lapuerta, M.; García-Contreras, R.; Campos-Fernández, J.; Dorado, M. P.; *Energy Fuels* **2010**, 24, 4497.
90. <http://hypertextbook.com/facts/2003/ArthurGolnik.shtml>, acessado em fevereiro 2017.
91. Geng P.; Furey R.; Konzack A.; *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **2010**, 3, 2.
92. Li, Y.; Meng, L.; Nithyanandan, K.; Lee, T. H.; Lin, Y.; Lee, C. F.; Liao, S.; *Fuel* **2016**, 184, 864.
93. Thangavel, V.; Momula, S. Y.; Gosala, D. B.; Asvathanarayanan, R.; *Renew. Energy* **2016**, 91, 347.
94. Zhang, Q.; Yao, M.; Zheng Z.; Liu, H.; Xu, J.; *Energy* **2012**, 47, 515.
95. Fenkl, M.; Pechout, M.; Vojtisek, M.; EPJ Web of Conferences, DOI 10.1051 **2016**, 114.
96. Kheiralla, A. F.; El-Awad, M. M.; Hassan M. Y.; Hussen, M. A.; Hind I.; ICMAR 2012.
97. Okoro, L. N.; Okwuanalua, D.; Nwaeburu, C.; *Int. J. Res. Chem. Environ.* **2012**, 2, 2, 102.
98. Laza, T.; Bereczky, Á.; *Fuel* **2011**, 90, 803.
99. <http://www.abcm.org.br/anais/encit/2000/arquivos/s17/s17p12.pdf>, acessado em julho 2016.
100. Norma ASTM D86 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure.
101. http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/butanol/properties, acessado em agosto 2015.
102. Andersen, V. F.; Anderson, J. E.; Wallington, T. J.; Mueller, S. A.; Nielsen, O. J.; *Energy Fuels* **2010**, 24, 2683.
103. Bruno, T. J.; Wolk, A.; Naydich, A.; *Energy Fuels* **2009**, 23, 2295.
104. Matuszewska, A.; Odziemkowska, M.; Czarnocka, J.; *Materials and Process for Energy*, **2013**.
105. Andersen, V. F.; Anderson, J. E.; Wallington, T. J.; Mueller, S. A.; Nielsen, O. J.; *Energy Fuels* **2010**, 24, 3647.
106. Gerola, A. P.; Peloi, L. S.; Hioka, N.; Santin, O.; **2010** *Quim. Nova*, 33, 2, 482.
107. Liu, J.; Li, G.; Liu, S.; *Energy Fuels* **2011**, 25, 103.
108. Vidal, M.; Rogers, W. J.; Holste, J. C.; Mannan, M. S.; *Process. Saf. Prog.* **2004**, 23, 1, 47.
109. Hansen, A. C.; Zhang, Q.; Lyne, P. W. L.; *Bioresour. Technol.* **2005**, 96, 277.
110. NR 20, Ministério do Trabalho e Emprego – Segurança e saúde no trabalho com inflamáveis e combustíveis, 2014.
111. Pirozfar, V.; Moghadam, A. Z.; Sepehri, S.; Omidkhan, M.R.; Ameri, A.; *Department of Chemical Engineering*.
112. Soheil, B. S.; Morteza S. S.; Fathollah O.; *Chin J Mech Eng* **2012**, 25, 4.

113. Farah, M. A.; *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*, 1th ed.; Rio de Janeiro: LTC; 2012, ISBN 9788521620525.
114. http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/butanol/properties, acessado em abril 2015.
115. Albahri, T. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 3, 657.
116. Anderson, J. E.; Kramer, U.; Mueller S. A.; Wallington T. J.; *Energy Fuels* **2010**, 24, 6576.
117. Campos, A. C.; Leontsinis, E.; *Petroleo & derivados: obtenção, especificações, requisitos de desempenho, vol. 7*, Rio de Janeiro: Ed. Tecnica Ltda; 1990.
118. Westbrook, C. K.; Pitz, W. J.; Mehl, M.; Curran, H. J.; *P. Combust. Inst.* **2011**, 33, 185.
119. Yates, A.; Bell A.; Swarts A.; *Fuel* **2010**, 89, 83.
120. Pasadakis, N.; Gaganis V.; Foteinopoulos, C.; *Fuel Process. Technol.* **2006**, 87, 505.
121. Danilov, A. M.; *Petroleum Chemistry.* **2015**, 55, 169.
122. Lujaji, F.; Bereczky, A.; Janosi, L.; Novak, C.; Mbarawa, M.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 102, 1175.
123. paper SAE, disponível em <http://papers.sae.org/2010-01-2133/>, acessado em dezembro 2015.
124. http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/oxygenatesfordiesel, acessado em agosto 2015.
125. Santos, T. F. L.; Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, **2016**.
126. Lavine, B. K.; Workman, J. J.; *Anal. Chem.* **2013**, 85, 705.
127. Scarminio, I. S.; Ishikawa, D. N.; Barreto, W. J.; Paczkowski, E. L.; Arruda, I. C.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 5, 590.
128. Braga, J. W. B.; Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, **2004**.
129. Lyra, W. S.; da Silva, E. C.; de Araújo, M. C. U.; Fragoso, W. D.; Veras, G.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 7, 1594.
130. <http://laqqa.iqm.unicamp.br/PCA.html>, acessado em maio 2015.
131. Carvalho, F. I. M.; Dantas, H. A.; *Quim. Nova* **2014**, 37, 1, 33.
132. Honorato, F. A.; Neto, B. B.; Pimentel, M. F.; Stragevitch L.; Galvão, R. K. H.; *Fuel* **2008**, 87, 3706.
133. Aleme H. G.; Corgozinho, C. N. C.; Barbeira, P. J. S.; *Fuel* **2010**, 89, 3151.
134. Ruschel, C. F. C.; Huang, C. T.; Samios, D.; Ferrão, M. F.; *Quim. Nova* **2014**, 37, 5, 810.
135. Portaria MAPA N° 75/2015, disponível em http://www.agricultura.gov.br/legislacao/portarias?b_start:int=30, acessado em novembro 2017.
136. Norma ASTM D4052 – *Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.*
137. Norma ASTM D240 – *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter.*
138. Norma ASTM D445 – *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).*
139. Norma ASTM D5191 – *Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method).*
140. Norma ASTM 2700 - *Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel.*
141. Norma ASTM 2699 - *Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel.*
142. Norma ASTM D56 – *Standard Test Methods for Flash Point by Tag Closed Cup Tester.*

143. Norma ASTM D6890 – *Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber.*
144. Naser, N.; Yang, S. Y.; Kalghatgi, G.; Chung S. H.; *Fuel* 2017, 187,117.
145. Resolução ANP 01/2014, disponível em <http://www.anp.gov.br/legislacao>.

APÊNDICE A - Cálculo da pureza dos reagentes.

Tabela A1. Condições de análise do cromatógrafo Agilent 6890.

Coluna	PLOT 10 m x 320 μm x 10 μm
Volume de injeção	0,5 μL
Temperatura do injetor	250 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura do detector	280 $^{\circ}\text{C}$
Razão de split	50:1
Fluxo do gás de arraste	3,0 mL min^{-1}
Fluxos gás H_2 , ar sintético e N_2	30/300/30 mL min^{-1}
Programação de temperatura do forno	85 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min 35 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 260 $^{\circ}\text{C}$, por 11 min

Tabela A2. Cálculo da pureza do padrão de n-butanol Vetec.

n-butanol (Vetec)	n-heptano (C ₇)	massa total
0,9015	0,1024	1,0039
89,80	10,20	% massa
KF1	1419,0	
KF2	1430,0	
KF3	1435,1	% massa H ₂ O
Karl Fischer média	1428,0	0,1428
FR n-butanol	2,74660E-03	
FR C ₇	1,97468E-03	
FR relativo a C ₇	1,39091E+00	
Área (n-butanol)	Área (n-heptano)	
2,90595E+04	5,11529E+03	
2,93234E+04	5,16348E+03	
2,94054E+04	5,14431E+03	
2,93869E+04	5,21649E+03	
2,92199E+04	5,14200E+03	
Média	Média	
2,92790E+04	5,15632E+03	
		Média
Área (n-butanol)	3,36232E+04	3,32225E+04
	3,28217E+04	
ΣÁrea total	3,36634E+04	3,32586E+04
	3,28538E+04	
Impurezas = ΣÁrea total - Área (n-butanol)	3,61500E+01	
Acorr + Impurezas	5,15448E+04	
Acorr = Area padrao x FR relativo ao C ₇	5,15087E+04	
A%corr = Acorr x 100 / Acorr	9,99299E+01	
Pureza % = A%corr x (100-KF medio) / 100	99,79	

Tabela A3. Cálculo da pureza do padrão de iso-butanol Merck.

iso-butanol (Merck)	n-heptano (C ₇)	massa total
0,9034	0,1013	1,0047
89,92	10,08	% massa
KF1	1085,0	
KF2	985,6	
KF3	1155,9	% massa H ₂ O
Karl Fischer média	1035,3	0,1035
FR n-butanol	3,06704E-03	
FR C ₇	1,97820E-03	
FR relativo a C ₇	1,55042E+00	
Área (iso-butanol)	Área (n-heptano)	
3,33099E+04	5,19341E+03	
3,31241E+04	5,15760E+03	
3,26918E+04	5,10463E+03	
3,21422E+04	5,01050E+03	
3,24205E+04	5,06364E+03	
Média	Média	
3,27377E+04	5,10596E+03	
		Média
Área (iso-butanol)	3,64348E+04	3,68055E+04
	3,62505E+04	
Σ Área total	3,65041E+04	3,68533E+04
	3,63269E+04	
Impurezas = Σ Área total - Área (iso-butanol)	4,78000E+01	
Acorr + Impurezas	5,12410E+04	
Acorr = Área padrão x FR relativo ao C ₇	5,11932E+04	
A%corr = Acorr x 100 / Atdcorr	9,99067E+01	
Pureza % = A%corr x (100-KF medio) / 100	99,80	

Tabela A4. Cálculo da pureza do padrão de n-butanol Impex.

n-butanol (Impex)	n-heptano (C ₇)	massa total
0,9050	0,1024	1,0074
89,84	10,16	% massa
KF1	1057	
KF2	893,5	
KF3	-	% massa H ₂ O
Karl Fischer média	975,25	0,09752
FR n-butanol	2,94557E-03	
FR C ₇	1,97883E-03	
FR relativo a C ₇	1,48854E+00	
Área (n-butanol)	Área (n-heptano)	
2,96840E+04	4,99552E+03	
3,03638E+04	5,12311E+03	
3,12092E+04	5,26947E+03	
3,03912E+04	5,11731E+03	
3,08440E+04	5,17840E+03	
Média	Média	
3,04984E+04	5,13676E+03	
		Média
Área (n-butanol)	3,52462E+04	3,56567E+04
	3,60672E+04	
ΣÁrea total	3,53391E+04	3,57479E+04
	3,61567E+04	
Impurezas = ΣÁrea total - Área (n-butanol)	9,12000E+01	
Acorr + Impurezas	5,31676E+04	
Acorr = Area padrao x FR relativo ao C ₇	5,30764E+04	
A%corr = Acorr x 100 / Acorr	9,98285E+01	
Pureza % = A%corr x (100-KF medio) / 100	99,73	

Tabela A5. Cálculo da pureza do padrão de iso-butanol Química Moderna.

Iso-butanol (Quim. Moderna)	n-heptano (C7)	massa total
0,9023	0,1031	1,0054
89,75	10,25	% massa
KF1	2930,5	
KF2	2740,3	
KF3	-	% massa H ₂ O
Karl Fischer média	2835,4	0,28354
FR iso-butanol	2,50120E-03	
FR C7	2,43869E-03	
FR relativo a C7	1,02563E+00	
Área (iso-butanol)	Área n-heptano	
3,39071E+04	3,76284E+03	
3,24925E+04	3,68799E+03	
3,31833E+04	3,83684E+03	
3,32193E+04	3,91196E+03	
4,66023E+04	5,82521E+03	
Média	Média	
3,58809E+04	4,20497E+03	
		Média
Área iso-butanol	3,64348E+04	3,63427E+04
	3,62505E+04	
∑Área total	3,65041E+04	3,64155E+04
	3,63269E+04	
Impurezas = ∑Área total - Área (iso-butanol)	7,28500E+01	
Acorr + Impurezas	3,73470E+04	
Acorr = Área padrão x FR relativo ao C7	3,72742E+04	
A%corr = Acorr x 100 / Acorr	9,98049E+01	
Pureza % = A%corr x (100-KF medio) / 100	99,52	

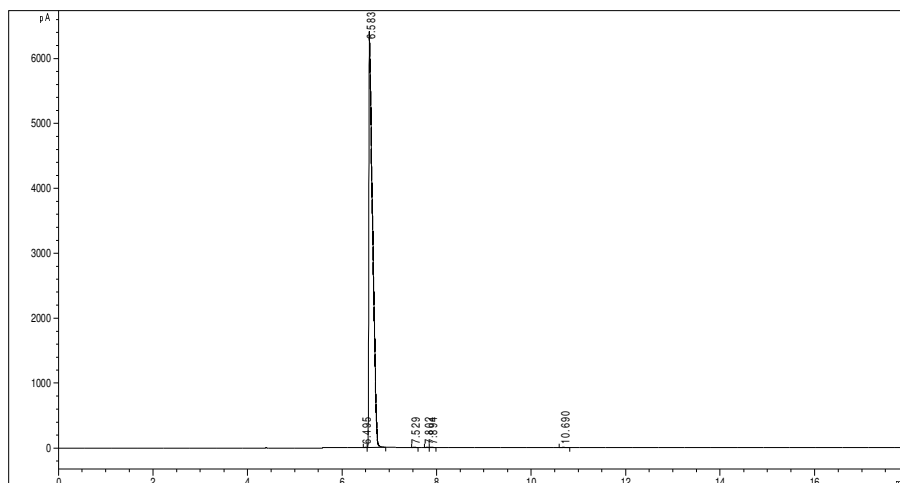


Figura A1. Cromatograma do padrão de 1-butanol Impex, lote 0101/13.

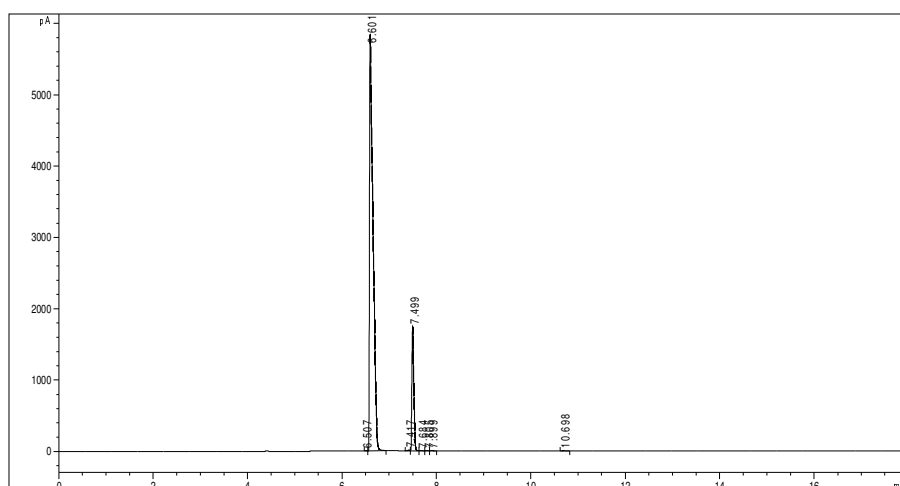


Figura A2. Cromatograma do padrão de FR – Impex lote 0101/13.

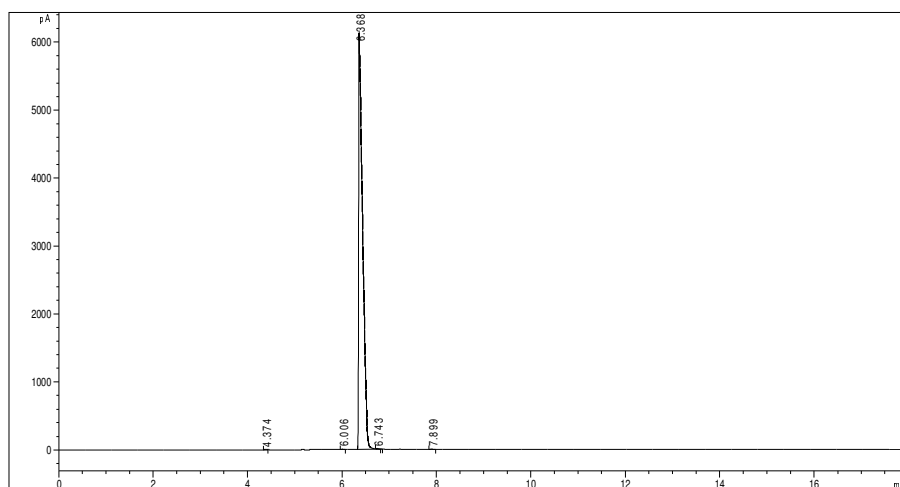


Figura A3. Cromatograma do padrão de 2-metil-1-propanol - Quím. Moderna, lote 12320.

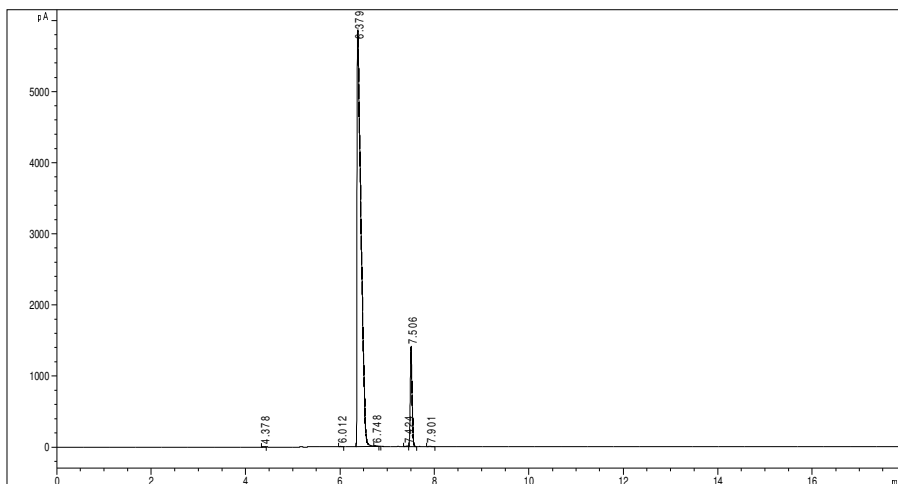


Figura A4. Cromatograma do padrão de FR - Quím. Moderna, lote 12320

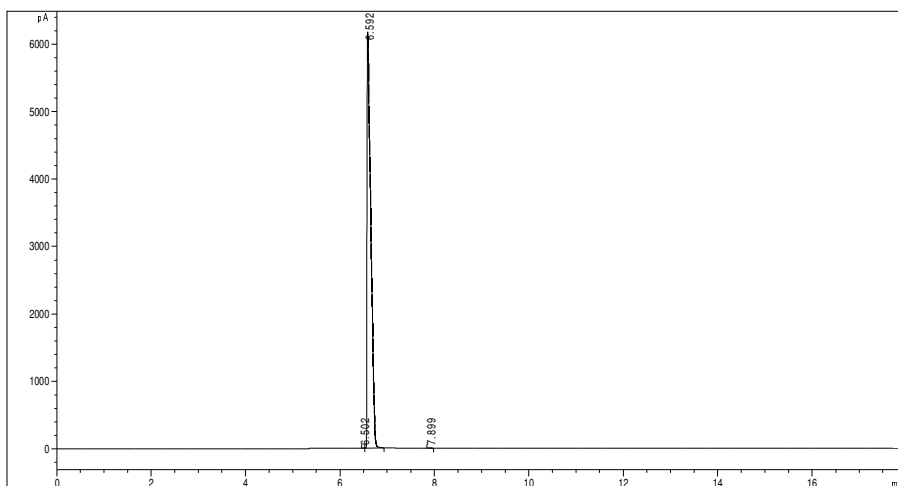


Figura A5. Cromatograma do padrão de 1-butanol - Vetec, lote 1205448.

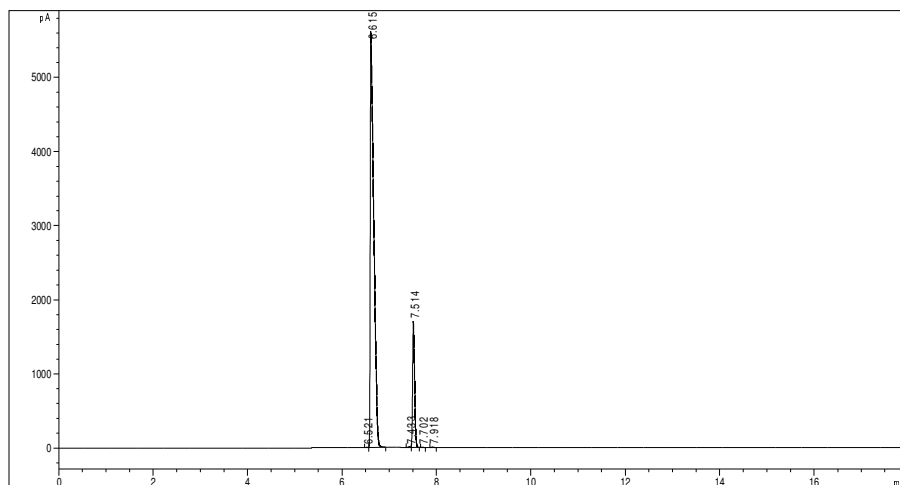


Figura A6. Cromatograma do padrão de FR - Vetec, lote 1205448.

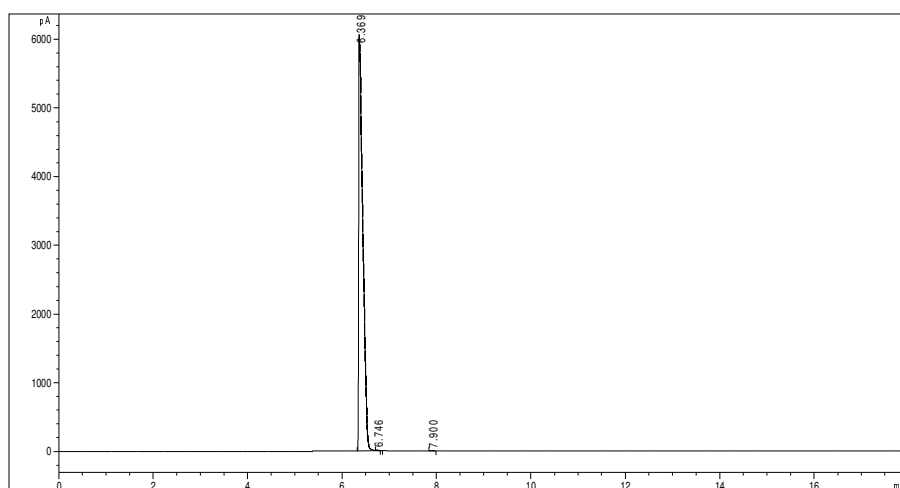


Figura A7. Cromatograma do padrão de 2-metil-1-propanol - Merck, lote 010097.

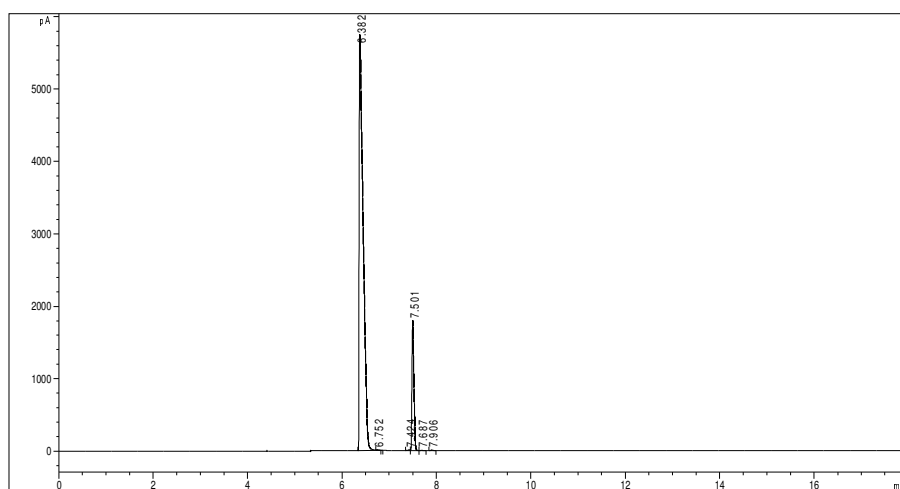


Figura A8. Cromatograma do padrão de FR - Merck, lote 010097.

APÊNDICE B - Tabelas de composição das misturas.

Tabela A6. Composição - Grupo 1.

Amostra	1-butanol (mL)	Gasolina A (mL)	% 1-butanol (v/v)	1-butanol (g)	Gasolina A (g)	% 1-butanol (m/m)
1	10	390	2,5	7,41	283,26	2,55
2	20	380	5,0	15,04	275,92	5,17
3	30	370	7,5	22,98	268,89	7,87
4	40	360	10,0	31,22	261,33	10,67
5	50	350	12,5	39,65	255,86	13,42
6	60	340	15,0	47,85	249,24	16,11
7	70	330	17,5	56,06	241,66	18,83
8	80	320	20,0	64,04	234,36	21,46
9	90	310	22,5	72,37	228,11	24,08
10	100	300	25,0	81,24	220,72	26,90
11	110	290	27,5	89,69	214,16	29,52
12	120	280	30,0	97,77	206,42	32,14

Tabela A7. Composição - Grupo 2.

Amostra	2-metil- 1-propanol (mL)	Gasolina A (mL)	% 2-metil- 1-propanol (v/v)	2-metil- 1-propanol (g)	Gasolina A (g)	% 2-metil- 1-propanol (m/m)
1	10	390	2,5	7,58	282,81	2,61
2	20	380	5,0	15,06	277,04	5,16
3	30	370	7,5	23,26	270,86	7,91
4	40	360	10,0	30,88	263,06	10,51
5	50	350	12,5	38,70	256,01	13,13
6	60	340	15,0	47,08	248,91	15,91
7	70	330	17,5	55,22	242,13	18,57
8	80	320	20,0	63,39	235,17	21,23
9	90	310	22,5	71,86	228,05	23,96
10	100	300	25,0	79,85	221,01	26,54
11	110	290	27,5	88,53	213,93	29,27
12	120	280	30,0	96,51	207,14	31,78

Tabela A8. Composição - Grupo 3.

Amostra	1-butanol (mL)	Diesel A S10 (mL)	% 1-butanol (v/v)	1-butanol (g)	Diesel A S10 (g)	% 1-butanol (m/m)
1	10	390	2,5	7,90	324,65	2,38
2	20	380	5,0	15,79	314,94	4,77
3	30	370	7,5	23,94	307,11	7,23
4	40	360	10,0	31,78	298,29	9,63
5	50	350	12,5	39,87	290,58	12,07
6	60	340	15,0	47,79	281,64	14,51
7	70	330	17,5	56,01	273,90	16,98
8	80	320	20,0	63,99	265,69	19,41
9	90	310	22,5	72,21	257,60	21,89
10	100	300	25,0	80,07	248,42	24,38
11	110	290	27,5	88,02	241,41	26,72
12	120	280	30,0	96,23	232,16	29,30

Tabela A9. Composição - Grupo 4.

Amostra	2-metil-1-propanol (mL)	Diesel A S10 (mL)	% 2-metil-1-propanol (v/v)	2-metil-1-propanol (g)	Diesel A S10 (g)	% 2-metil-1-propanol (m/m)
1	10	390	2,5	7,57	323,32	2,29
2	20	380	5,0	15,70	314,63	4,75
3	30	370	7,5	23,40	306,29	7,10
4	40	360	10,0	31,38	298,07	9,52
5	50	350	12,5	39,31	289,88	11,94
6	60	340	15,0	47,44	281,61	14,42
7	70	330	17,5	55,28	273,05	16,84
8	80	320	20,0	63,31	265,19	19,27
9	90	310	22,5	71,46	257,18	21,74
10	100	300	25,0	79,52	248,26	24,26
11	110	290	27,5	87,09	240,57	26,58
12	120	280	30,0	95,00	232,03	29,05

Tabela A10. Composição - Grupo 5.

Amostra	1-butanol (mL)	Diesel A S500 (mL)	% 1-butanol (v/v)	1-butanol (g)	Diesel A S500 (g)	% 1-butanol (m/m)
1	10	390	2,5	7,71	331,97	2,27
2	20	380	5,0	15,41	324,51	4,53
3	30	370	7,5	23,35	316,71	6,87
4	40	360	10,0	31,44	308,00	9,26
5	50	350	12,5	39,41	299,88	11,62
6	60	340	15,0	47,80	292,24	14,06
7	70	330	17,5	56,48	284,27	16,58
8	80	320	20,0	64,79	275,55	19,04
9	90	310	22,5	72,88	267,59	21,41
10	100	300	25,0	80,94	259,35	23,79
11	110	290	27,5	89,39	250,88	26,27
12	120	280	30,0	97,71	242,33	28,73

Tabela A11. Composição - Grupo 6.

Amostra	2-metil- 1-propanol (mL)	Diesel A S500 (mL)	% 2-metil- 1-propanol (v/v)	2-metil- 1-propanol (g)	Diesel A S500 (g)	% 2-metil- 1-propanol (m/m)
1	10	390	2,5	7,66	332,53	2,25
2	20	380	5,0	15,07	324,17	4,44
3	30	370	7,5	23,06	316,04	6,80
4	40	360	10,0	31,18	308,05	9,19
5	50	350	12,5	39,35	300,42	11,58
6	60	340	15,0	47,33	292,53	13,93
7	70	330	17,5	56,33	284,14	16,54
8	80	320	20,0	63,90	275,86	18,81
9	90	310	22,5	72,04	267,45	21,22
10	100	300	25,0	80,54	259,70	23,67
11	110	290	27,5	88,55	251,09	26,07
12	120	280	30,0	96,73	242,91	28,48

Tabela A12. Composição - Grupo 3 complementar - (IQT).

Amostra	1-butanol (mL)	Diesel A S10 (mL)	Aditivo nitroderivado (mL)	% 1-butanol (v/v)	1-butanol (g)	Diesel A S10 (g)	Aditivo (g)	% 1-butanol (m/m)
1 - N2S	15	84,5	0,5	15,0	11,48	71,79	0,53	13,69
2 - N3S	15	84,5	0,5	15,0	11,42	71,64	0,56	13,66
3 - N2C	15	84,5	0,5	15,0	11,70	72,02	0,54	13,89
4 - N2S	30	69,5	0,5	30,0	23,80	63,15	0,53	27,21
5 - N3S	30	69,5	0,5	30,0	23,50	63,13	0,53	26,96
6 - N2C	30	69,5	0,5	30,0	23,72	63,24	0,51	27,11

APÊNDICE C - Tabelas de resultados das características.

Tabela A13. Massa específica do grupo 1.

Grupo 1 (%massa)	Massa específica (kg m ⁻³)			
	x ₁	x ₂	x ₃	\bar{X}
Gasolina A	728,13	728,12	728,12	728,12
2,55	728,40	728,37	728,37	728,38
5,17	729,64	729,62	729,61	729,62
7,87	731,59	731,57	731,56	731,57
10,67	733,45	733,44	733,43	733,44
13,42	735,80	735,78	735,78	735,79
16,11	738,01	737,99	737,98	737,99
18,83	739,47	739,46	739,45	739,46
21,46	741,93	741,91	741,91	741,92
24,08	744,27	744,25	744,24	744,25
26,90	746,17	746,14	746,14	746,15
29,52	748,48	748,46	748,45	748,46
32,14	750,77	750,74	750,74	750,75

Tabela A14. Massa específica do grupo 2.

Grupo 2 (%massa)	Massa específica (kg m ⁻³)			
	x ₁	x ₂	x ₃	\bar{X}
Gasolina A	728,13	728,12	728,12	728,12
2,61	728,15	728,12	728,11	728,13
5,16	728,62	728,60	728,59	728,60
7,91	730,35	730,33	730,32	730,33
10,51	731,83	731,81	731,80	731,81
13,13	733,76	733,73	733,72	733,74
15,91	736,06	736,03	736,03	736,04
18,57	737,33	737,30	737,30	737,31
21,23	738,95	738,93	738,91	738,93
23,96	741,59	741,57	741,56	741,57
26,54	743,15	743,13	743,12	743,13
29,27	745,10	745,08	745,07	745,08
31,78	746,90	746,88	746,88	746,89

Tabela A15. Pressão de vapor equivalente do grupo 1.

Grupo 1 (%massa)	Pressão de vapor equivalente (kPa)			
	x_1	x_2	x_3	\bar{X}
Gasolina A	50,3	50,1	50,0	50,1
2,55	48,4	48,6	48,2	48,4
5,17	47,2	47,2	47,0	47,1
7,87	47,0	46,7	46,4	46,7
10,67	46,4	46,5	46,2	46,4
13,42	45,9	45,7	45,5	45,7
16,11	45,2	45,0	44,8	45,0
18,83	44,9	44,6	44,2	44,6
21,46	43,6	43,4	43,3	43,4
24,08	42,5	42,5	42,2	42,4
26,90	42,2	41,7	41,5	41,8
29,52	41,7	41,7	41,4	41,6
32,14	40,9	41,3	40,7	41,0

Tabela A16. Pressão de vapor equivalente do grupo 2.

Grupo 2 (%massa)	Pressão de vapor equivalente (kPa)			
	x_1	x_2	x_3	\bar{X}
Gasolina A	50,3	50,1	50,0	50,1
2,61	48,8	49,0	48,6	48,8
5,16	47,9	48,0	47,8	47,9
7,91	47,2	47,3	47,1	47,2
10,51	46,7	46,6	46,4	46,6
13,13	46,2	46,2	45,8	46,1
15,91	45,6	45,5	45,3	45,5
18,57	44,6	44,5	44,3	44,5
21,23	43,5	43,5	43,3	43,4
23,96	43,0	43,0	42,9	43,0
26,54	42,6	42,6	42,5	42,6
29,27	42,5	42,5	42,3	42,4
31,78	41,8	41,8	41,7	41,8

Tabela A17. Octanagem do grupo 1.

Grupo 1 (%massa)	Octanagem											
	x ₁			x ₂			x ₃			X̄		
	MON	RON	IAD	MON	RON	IAD	MON	RON	IAD	MON	RON	IAD
Gasolina A	81,4	89,5	85,4	81,8	89,7	85,7	81,4	89,5	85,4	81,5	89,6	85,5
2,55	81,7	90,7	86,2	81,7	90,8	86,3	81,7	90,7	86,2	81,7	90,7	86,2
5,17	81,9	92,0	87,0	81,9	91,9	86,9	81,8	92,0	86,9	81,9	92,0	86,9
7,87	82,1	93,1	87,6	82,0	93,4	87,7	82,1	93,5	87,8	82,1	93,3	87,7
10,67	82,2	94,3	88,3	82,3	94,1	88,2	82,4	94,3	88,4	82,3	94,2	88,3
13,42	82,4	94,8	88,6	82,5	95,0	88,7	82,3	95,0	88,7	82,4	94,9	88,7
16,11	82,6	95,6	89,1	82,5	95,7	89,1	82,7	95,7	89,2	82,6	95,7	89,1
18,83	82,8	96,2	89,5	82,5	96,1	89,3	82,7	96,0	89,4	82,7	96,1	89,4
21,46	82,8	96,3	89,6	82,9	96,2	89,5	82,9	96,4	89,6	82,9	96,3	89,6
24,08	83,1	96,6	89,8	82,8	96,3	89,6	82,9	96,3	89,6	82,9	96,4	89,7
26,90	83,1	96,3	89,7	83,2	96,4	89,8	83,1	96,4	89,7	83,1	96,4	89,7
29,52	83,3	96,2	89,8	83,4	96,3	89,9	83,1	96,1	89,6	83,3	96,2	89,8
32,14	83,5	95,7	89,6	83,5	95,8	89,6	83,6	95,9	89,7	83,5	95,8	89,6

Tabela A18. Octanagem do grupo 2.

Grupo 2 (%massa)	Octanagem											
	x ₁			x ₂			x ₃			X̄		
	MON	RON	IAD	MON	RON	IAD	MON	RON	IAD	MON	RON	IAD
Gasolina A	81,4	89,5	85,4	81,8	89,7	85,7	81,4	89,5	85,4	81,5	89,6	85,5
2,61	82,9	91,6	87,3	82,8	91,6	87,2	82,9	91,6	87,2	82,9	91,6	87,2
5,16	84,0	92,5	88,3	84,2	92,7	88,4	83,8	93,0	88,4	84,0	92,7	88,4
7,91	85,0	93,5	89,2	85,1	93,8	89,5	85,1	93,7	89,4	85,1	93,7	89,4
10,51	85,8	94,2	90,0	85,9	94,2	90,0	85,9	94,4	90,1	85,9	94,3	90,0
13,13	86,7	94,7	90,7	87,0	94,7	90,8	86,7	94,6	90,7	86,8	94,7	90,7
15,91	87,4	95,3	91,3	87,3	95,1	91,2	87,3	95,0	91,1	87,3	95,1	91,2
18,57	88,0	95,3	91,6	87,8	95,2	91,5	87,9	95,3	91,6	87,9	95,3	91,6
21,23	88,3	95,2	91,8	88,3	95,4	91,9	88,3	95,3	91,8	88,3	95,3	91,8
23,96	88,7	95,2	92,0	89,0	94,9	91,9	89,0	94,8	91,9	88,9	95,0	91,9
26,54	89,1	94,8	92,0	89,0	94,9	91,9	89,0	94,8	91,9	89,0	94,8	91,9
29,27	89,1	94,3	91,7	89,1	94,5	91,8	89,1	94,1	91,6	89,1	94,3	91,7
31,78	89,3	93,6	91,4	89,4	93,8	91,6	89,3	93,9	91,6	89,3	93,8	91,5

Tabela A19. Massa específica do grupo 3.

Grupo 3 (%massa)	Massa específica (kg m ⁻³)			
	x ₁	x ₂	x ₃	\bar{X}
Diesel A S10	834,8	834,8	834,8	834,80
2,38	833,8	833,7	833,7	833,73
4,77	832,9	832,9	832,9	832,90
7,23	832,1	832,1	832,1	832,10
9,63	831,4	831,3	831,3	831,33
12,07	830,6	830,6	830,6	830,60
14,51	829,9	829,9	829,9	829,90
16,98	829,2	829,2	829,2	829,20
19,41	828,5	828,5	828,5	828,50
21,89	827,9	827,8	827,8	827,83
24,38	827,2	827,2	827,2	827,20
26,72	826,6	826,6	826,6	826,60
29,30	825,9	825,9	825,9	825,90

Tabela A20. Massa específica do grupo 4.

Grupo 4 (%massa)	Massa específica (kg m ⁻³)			
	x ₁	x ₂	x ₃	\bar{X}
Diesel A S10	834,8	834,8	834,8	834,80
2,29	833,5	833,5	833,5	833,50
4,75	832,4	832,4	832,4	832,40
7,10	831,4	831,4	831,4	831,40
9,52	830,4	830,4	830,4	830,40
11,94	829,5	829,5	829,5	829,50
14,42	828,5	828,5	828,5	828,50
16,84	827,7	827,6	827,6	827,63
19,27	826,8	826,8	826,8	826,80
21,74	825,9	825,9	825,9	825,90
24,26	825,0	825,0	825,0	825,00
26,58	824,2	824,2	824,2	824,20
29,05	823,4	823,4	823,4	823,40

Tabela A21. Massa específica do grupo 5.

Grupo 5 (%massa)	Massa específica (kg m ⁻³)			
	x ₁	x ₂	x ₃	\bar{X}
Diesel A S500	847,10	847,10	847,10	847,10
2,27	845,70	845,70	845,70	845,70
4,53	844,70	844,60	844,60	844,63
6,87	843,60	843,60	843,60	843,60
9,26	842,60	842,50	842,50	842,53
11,62	841,60	841,60	841,60	841,60
14,06	840,50	840,50	840,50	840,50
16,58	839,50	839,50	839,50	839,50
19,04	838,50	838,50	838,50	838,50
21,41	837,60	837,60	837,60	837,60
23,79	836,60	836,60	836,60	836,60
26,27	835,60	835,60	835,60	835,60
28,73	834,70	834,70	834,70	834,70

Tabela A22. Massa específica do grupo 6.

Grupo 6 (%massa)	Massa específica (kg m ⁻³)			
	x ₁	x ₂	x ₃	\bar{X}
Diesel A S500	847,10	847,10	847,10	847,10
2,25	845,50	845,50	845,50	845,50
4,44	844,20	844,20	844,20	844,20
6,80	842,90	842,90	842,90	842,90
9,19	841,70	841,70	841,70	841,70
11,58	840,40	840,40	840,40	840,40
13,93	839,20	839,20	839,20	839,20
16,54	837,90	837,90	837,90	837,90
18,81	836,80	836,80	836,80	836,80
21,22	835,60	835,70	835,70	835,67
23,67	834,50	834,50	834,50	834,50
26,07	833,40	833,40	833,40	833,40
28,48	832,30	832,30	832,30	832,30

Tabela A23 . Poder calorífico dos grupos 1 e 2.

Amostra	Massa cápsula (g)	Massa amostra (g)	Aumento t bucket (°C)	e1 (cal)	e2 (cal)	PCS (MJ/Kg)
Gasolina A	0,1201	0,0342	1,7307	513,4108	18,9	46,2
	0,1162	0,0290	1,5907	496,7388	15,6	46,8
	0,1163	0,0299	1,5850	497,1663	12,4	45,3
Grupo 1 ^a	0,1212	0,0333	1,6897	518,1131	21,6	43,8
	0,1160	0,0358	1,6966	495,8839	13,8	44,7
	0,1175	0,0293	1,5557	502,2961	12,9	43,3
Grupo 1 ^b	0,1184	0,0291	1,5538	506,1435	16,8	42,3
	0,1192	0,0271	1,5093	509,5634	13,6	41,8
	0,1191	0,0299	1,5699	509,1359	13,3	42,5
Grupo 2 ^a	0,1196	0,0320	1,6527	511,2734	18,9	44,4
	0,1153	0,0336	1,6462	492,8914	12,0	45,0
	0,1163	0,0283	1,5136	497,1663	5,8	43,4
Grupo 2 ^b	0,1205	0,0338	1,6745	515,1207	18,4	42,9
	0,1164	0,0275	1,5079	497,5938	14,3	42,7
	0,1161	0,0309	1,5446	496,3113	12,4	41,0
1-butanol	0,1216	0,0406	1,6661	519,8231	12,4	35,5
	0,1163	0,0421	1,6587	497,1663	17,9	35,5
	0,1175	0,0372	1,6079	502,2961	16,8	36,7
2-metil-1-propanol	0,1229	0,0392	1,6533	525,3804	14,3	35,2
	0,1189	0,0433	1,6886	508,2809	20,5	34,7
	0,1171	0,0279	1,4032	500,5862	11,7	33,8

^a teor de butanol = 15%volume, ^b teor de butanol = 30%volume.

Tabela A24. Poder calorífico dos grupos 3 a 6.

Amostra	Massa cápsula (g)	Massa Amostra (g)	Aumento t bucket (°C)	e1 (cal)	e2 (cal)	e3 (cal)	PCS (MJ/Kg)
Diesel A S10	0,1201	0,0393	1,7977	513,4108	14,0	1×10^{-6}	44,5
	0,1192	0,0289	1,5884	509,5634	20,0	1×10^{-6}	45,8
	0,1173	0,0332	1,6663	501,4412	11,7	1×10^{-6}	45,8
Diesel A S500	0,1216	0,0414	1,8620	519,8231	17,2	3×10^{-3}	44,7
	0,1173	0,0365	1,7438	501,4412	14,9	3×10^{-3}	45,9
	0,1183	0,0332	1,6488	505,7160	11,3	3×10^{-3}	44,1
Grupo 3 ^a	0,1220	0,0339	1,6972	521,5330	21,8	9×10^{-7}	43,0
	0,1232	0,0414	1,8608	526,6628	20,01	3×10^{-6}	43,6
	0,1169	0,0359	1,6924	499,7312	6,21	1×10^{-6}	44,8
Grupo 3 ^b	0,1225	0,0405	1,7998	523,6704	17,0	1×10^{-6}	41,9
	0,1149	0,0364	1,6720	491,1815	14,3	1×10^{-6}	43,0
	0,1167	0,0364	1,6607	498,8763	17,2	1×10^{-6}	41,0
Grupo 4 ^a	0,1184	0,0397	1,7860	506,1435	15,9	1×10^{-6}	44,0
	0,1167	0,0351	1,6757	498,8763	10,6	1×10^{-6}	44,3
	0,1170	0,0368	1,7278	500,1587	15,4	1×10^{-6}	44,7
Grupo 4 ^b	0,1205	0,0408	1,7706	515,1207	12,2	1×10^{-6}	41,4
	0,1205	0,0408	1,7706	515,1207	12,6	1×10^{-6}	41,4
	0,1144	0,0375	1,6967	489,0441	12,9	1×10^{-6}	43,6
Grupo 5 ^a	0,1217	0,0435	1,8938	520,2506	23,0	4×10^{-3}	43,5
	0,1183	0,0366	1,7365	505,7160	15,6	3×10^{-3}	44,8
	0,1166	0,0377	1,7300	498,4488	14,0	3×10^{-3}	44,1
Grupo 5 ^b	0,1170	0,0414	1,7701	500,1587	15,9	3×10^{-3}	41,9
	0,1208	0,0414	1,7960	516,4032	14,7	3×10^{-3}	41,8
	0,1175	0,0380	1,7223	502,2961	12,2	3×10^{-3}	43,1
Grupo 6 ^a	0,1204	0,0404	1,8252	514,6932	23,0	3×10^{-3}	43,7
	0,1155	0,0354	1,6532	493,7464	11,3	3×10^{-3}	43,0
	0,1148	0,0382	1,7407	490,7540	14,0	3×10^{-3}	45,0
Grupo 6 ^b	0,1197	0,0390	1,7318	511,7008	10,1	3×10^{-3}	41,7
	0,1204	0,0403	1,7981	514,6932	18,2	3×10^{-3}	42,8
	0,1157	0,0381	1,7109	494,6014	15,4	3×10^{-3}	42,8

^a teor de butanol = 15%volume, ^b teor de butanol = 30%volume.

Tabela A25. Viscosidade cinemática do grupo 3.

Grupo 3 (%massa)	Viscosidade cinemática $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ (cSt)			
	x_1	x_2	x_3	\bar{X}
Diesel A S10	2,672	2,673	2,675	2,673
2,38	2,497	2,499	2,505	2,500
4,77	2,434	2,436	2,443	2,438
7,23	2,386	2,390	2,391	2,389
9,63	2,350	2,351	2,353	2,351
12,07	2,319	2,327	2,337	2,328
14,51	2,287	2,294	2,295	2,292
16,98	2,263	2,269	2,275	2,269
19,41	2,236	2,248	2,246	2,243
21,89	2,227	2,231	2,236	2,231
24,38	2,210	2,210	2,212	2,211
26,72	2,199	2,197	2,207	2,201
29,30	2,189	2,194	2,192	2,192

Tabela A26. Viscosidade cinemática do grupo 4.

Grupo 4 (%massa)	Viscosidade cinemática $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ (cSt)			
	x_1	x_2	x_3	\bar{X}
Diesel A S10	2,672	2,673	2,675	2,673
2,29	2,515	2,518	2,524	2,519
4,75	2,463	2,464	2,468	2,465
7,10	2,418	2,423	2,427	2,423
9,52	2,392	2,394	2,394	2,393
11,94	2,364	2,366	2,371	2,367
14,42	2,344	2,346	2,350	2,347
16,84	2,325	2,338	2,342	2,335
19,27	2,314	2,318	2,326	2,319
21,74	2,310	2,308	2,312	2,310
24,26	2,302	2,302	2,312	2,305
26,58	2,303	2,307	2,311	2,307
29,05	2,299	2,300	2,308	2,302

Tabela A27. Viscosidade cinemática do grupo 5.

Grupo 5 (%massa)	Viscosidade cinemática $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ (cSt)			
	x_1	x_2	x_3	\bar{X}
Diesel A S500	3,018	3,025	3,033	3,025
2,27	2,850	2,856	2,862	2,856
4,53	2,773	2,772	2,782	2,776
6,87	2,702	2,698	2,705	2,702
9,26	2,648	2,639	2,647	2,645
11,62	2,599	2,593	2,602	2,598
14,06	2,551	2,548	2,552	2,550
16,58	2,505	2,508	2,513	2,509
19,04	2,480	2,477	2,480	2,479
21,41	2,451	2,447	2,451	2,450
23,79	2,419	2,419	2,424	2,421
26,27	2,404	2,397	2,400	2,400
28,73	2,376	2,378	2,380	2,378

Tabela A28. Viscosidade cinemática do grupo 6.

Grupo 6 (%massa)	Viscosidade cinemática $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ (cSt)			
	x_1	x_2	x_3	\bar{X}
Diesel A S500	3,018	3,025	3,033	3,025
2,25	2,871	2,884	2,892	2,882
4,44	2,794	2,795	2,803	2,797
6,80	2,750	2,736	2,739	2,742
9,19	2,695	2,693	2,698	2,695
11,58	2,660	2,654	2,661	2,658
13,93	2,621	2,640	2,647	2,636
16,54	2,599	2,591	2,595	2,595
18,81	2,569	2,57	2,575	2,571
21,22	2,552	2,552	2,556	2,553
23,67	2,546	2,536	2,539	2,540
26,07	2,522	2,526	2,526	2,525
28,48	2,516	2,519	2,526	2,520

ANEXO - Síntese dos compostos nitro-derivados.

Os compostos nitro-derivados foram sintetizados a partir da epoxidação de um biodiesel de soja e outro de canola/oliva, seguido da abertura do epóxido por duas vias diferentes (hidrólise com água e solvólise com metanol) e, por fim, nitração dos produtos hidroxilados ou metoxilados. O composto obtido da reação com o biodiesel de canola/oliva e abertura do epóxido via metoxilação foi denominado N2C, enquanto os obtidos do biodiesel de soja e submetido à abertura do epóxido via hidroxilação e metoxilação, foram denominados N3S e N2S, respectivamente.

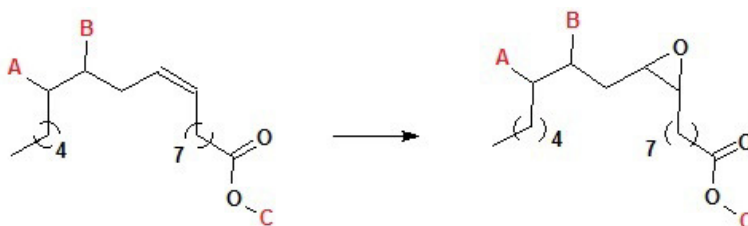


Figura A9. Esquema da reação de epoxidação do biodiesel para a síntese de nitro-derivados.

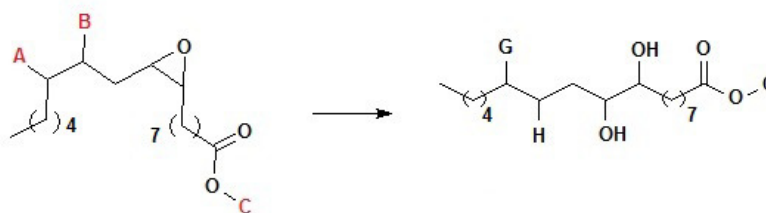


Figura A10. Esquema da reação de abertura do epóxido por hidrólise para a síntese de nitro-derivados.

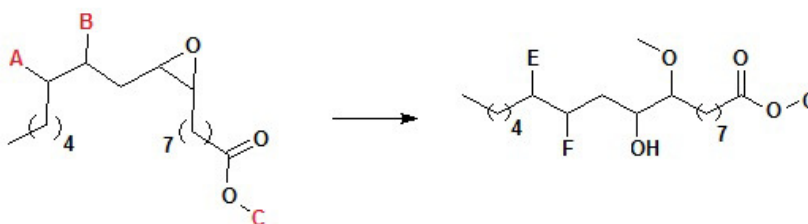


Figura A11. Esquema da reação de abertura do epóxido por solvólise para a síntese de nitro-derivados.

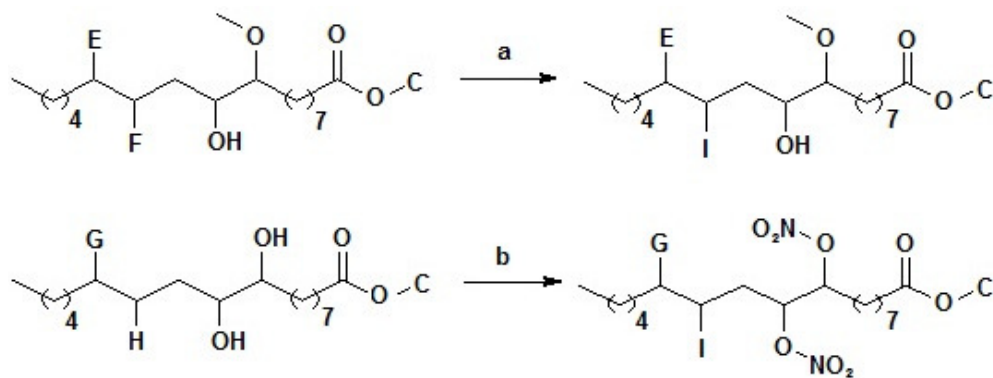


Figura A12. Esquema da reação de nitração do produto (a) solvolisado e (b) hidrolisado, partindo-se dos compostos hidroxilados (N3) e metoxilados (N2).

Tabela A29. Legendas dos esquemas das Figuras 9A a 12A.

Óleo	A	B	E	F	G	H	I
Soja	-H	-H	-OCH ₃	-OH	-OH	-OH	-ONO ₂
Canola e Oliva	-H ₂	-H ₂	-H ₂	-H ₂	-H ₂	-H ₂	-H ₂
Substrato Alcoólico			C	D			
Metanol			-CH ₃	-			