

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Rafaela Nunes Bonacorso

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS
CONTENDO MISTURAS DE DIESEL/BIODIESEL/ETANOL/1-
BUTANOL**

**Santa Maria, RS
2021**

Rafaela Nunes Bonacorso

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO
MISTURAS DE DIESEL/BIODIESEL/ETANOL/1-BUTANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Nina Paula Gonçalves Salau

Coorientador: Prof. Dr. Christian Luiz da Silveira

Santa Maria, RS
2021

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Bonacorso, Rafaela Nunes
ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS
CONTENDO MISTURAS DE DIESEL/BIODIESEL/ETANOL/1-BUTANOL /
Rafaela Nunes Bonacorso.- 2021.
116 p.; 30 cm

Orientadora: Nina Paula Gonçalves Salau
Coorientador: Christian Luiz da Silveira
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2021

1. Cálculos de Equilíbrio Líquido Líquido 2. Combustível
alternativo 3. Misturas de óleo diesel/biodiesel/etanol/1
butanol 4. Modelos termodinâmicos 5. UNIFAC-LLE, UNIFAC
correlativo I. Salau, Nina Paula Gonçalves II. da
Silveira, Christian Luiz III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

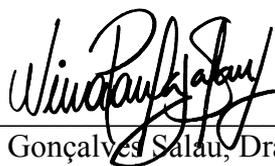
Declaro, RAFAELA NUNES BONACORSO, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Rafaela Nunes Bonacorso

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO
MISTURAS DE DIESEL/BIODIESEL/ETANOL/1-BUTANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

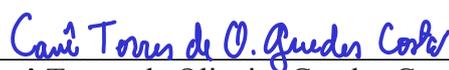
Aprovado em 02 de março de 2021:



Nina Paula Gonçalves Salau, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)
(Videoconferência)



Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)
(Videoconferência)



Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa, Dr. (UFF)
(Videoconferência)

Santa Maria, RS
2021

RESUMO

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO MISTURAS DE DIESEL/BIODIESEL/ETANOL/1-BUTANOL

AUTORA: Rafaela Nunes Bonacorso
ORIENTADORA: Nina Paula Gonçalves Salau
COORIENTADOR: Christian Luiz da Silveira

O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos de longa cadeia e sua combustão resulta em emissões de material particulado (MP), de hidrocarbonetos (HC), de monóxido de carbono (CO), de dióxido de carbono (CO₂) e de óxidos de nitrogênio (NO_x), os quais contribuem com as mudanças climáticas e o aquecimento global e podem causar problemas respiratórios graves. A adição de compostos oxigenados, como biodiesel e álcoois, ao óleo diesel possibilita a redução da emissão de poluentes, porém pode causar separação de fase entre os combustíveis e resultar em consequências severas para a operação do motor. O estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) analisa se os componentes de uma mistura formam uma fase estável ou uma solução de duas fases e delimita a área instável, sugerindo a importância do conhecimento da composição do combustível e de suas misturas para modelagens termodinâmicas. UNIFAC é um modelo preditivo de contribuição de grupo que considera somente as interações entre os grupos funcionais presentes na solução. Este modelo pode facilitar cálculos de ELL e ELV para sistemas multicomponentes, quando em comparação a outros modelos que consideram as interações entre cada par de moléculas. O objetivo deste trabalho foi determinar a composição de óleo diesel S10, contendo 12% v/v de biodiesel, identificar álcoois em misturas de óleo diesel/biodiesel/álcoois e estudar o comportamento do ELL dessas misturas comparando dados experimentais com a modelagem termodinâmica. Uma mistura de 21 n-alcenos e 4 ésteres metílicos foi quantificada para o óleo diesel, com maiores concentrações entre n-undecano (C₁₁) e n-hexadecano (C₁₆). Os álcoois eluíram com curtos tempos de retenção, chegando ao detector antes que o solvente, e suas quantificações foram de acordo com amostras de composição conhecida, com a média de precisão e recuperação de 0,0587% e 99,07% para etanol e 0,0916% e 95,04% para 1-butanol, respectivamente. O estudo também determinou a tabela dos parâmetros dos modelos UNIFAC-LLE e UNIFAC correlativo e simulou o ELL para essas misturas considerando óleo diesel S10 como uma mistura de 10 n-alcenos e 4 ésteres metílicos para a modelagem termodinâmica realizada no software MATLAB®. O modelo foi validado utilizando dados experimentais de sistemas contendo óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol. Os resultados mostraram semelhanças entre dados experimentais e calculados para ambos modelos, alcançando melhores previsões com o UNIFAC correlativo para as temperaturas de 278,15 K e

303,15 K. Desta forma, o modelo pode ser utilizado para modelagens termodinâmicas de misturas de óleo diesel/biodiesel/álcoois.

Palavras-chave: Miscibilidade. Cálculos de ELL. Modelos termodinâmicos. Misturas de óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol. Combustível alternativo. UNIFAC-LLE, UNIFAC correlativo.

ABSTRACT

LIQUID-LIQUID EQUILIBRA STUDY FOR THE SYSTEMS CONTAINING DIESEL/BIODIESEL/ETHANOL/1-BUTANOL FUEL BLENDS

AUTHOR: Rafaela Nunes Bonacorso
ADVISOR: Nina Paula Gonçalves Salau
COADVISOR: Christian Luiz da Silveira

Diesel fuel is a long-chain hydrocarbon mixture and its combustion results in emissions containing particulate matter (PM), hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂) and nitrogen oxides (NO_x), which are threats to the environment and can cause severe respiratory problems. The addition of oxygenated fuels such as alcohols and biodiesel to diesel fuel can reduce the emission of pollutants, however, it may cause phase separation between the fuels and can result in serious consequences on the engine operation. The purpose of LLE simulation is to analyze if the components of a mixture form one stable phase or a two-phase solution and to delimitate the unstable area, which suggests the importance of the composition of diesel and its blends to model simulation. UNIFAC is a predictive group contribution model that considers only the interaction between the structural groups present in the solution, which can facilitate LLE and VLE calculations, when in comparison to other models that consider the interaction between each pair of molecules. This study aimed to determine the composition of diesel fuel S10 containing 12% v/v of biodiesel, identify and quantify alcohols in diesel/alcohol fuel blend, and study the LLE of these blends comparing experimental data to thermodynamic simulation. A mixture of 21 n-alkanes plus 4 FAMEs was detected and the higher percentages were found to be between n-undecane (C₁₁) and n-hexadecane (C₁₆). The alcohols eluted with short retention times, reaching the detector before the solvent, and their quantification was in agreement to the samples of known composition, with average precision and recovery of 0.0587% and 99.07% for ethanol and 0.0916% and 95.04% for butanol, respectively. The study also set the UNIFAC-LLE and UNIFAC correlated parameters table accordingly to each structural group, and the LLE calculations considered diesel fuel S10 as a mixture of 10 n-alkanes and 4 FAMEs for thermodynamic modeling simulated on MATLAB®. The model was validated using experimental phase equilibria data of a system containing diesel/biodiesel/ethanol/1-butanol at 278.15 K and 303.15 K. Results have shown that the experimental and calculated data are in a good agreement, with better predictions for UNIFAC correlated. Hence, this method can be utilized to improve the estimation of LLE in diesel blends simulations.

Keywords: Miscibility. LLE-calculation. Thermodynamic models. Diesel/biodiesel/ethanol/1-butanol fuel blends. Alternative fuels. UNIFAC-LLE, UNIFAC correlated.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Produção regional de etanol – 2019.....	26
Figura 2 – (a) diagrama ternário; (b) ponto no interior do diagrama.	35

CAPÍTULO 3

Figure 1 – Liquid-liquid flash algorithm using UNIFAC.....	53
Figure 2 – Diesel fuel S10 chromatogram. Peaks C9-C30: n-alkanes. Peaks C16:0 and C18:2-C18:0: FAMES. Peak C23:0: methyl tricosanoate.	59
Figure 3 – Percentage of identified compounds in Diesel S10.	59
Figure 4 – Diesel/ethanol fuel blend chromatogram.	60
Figure 5 – Diesel/ethanol/1-butanol fuel blend chromatogram.	61
Figure 6 – Experimental (black) and UNIFAC-LLE calculated (magenta), UNIFAC correlated calculated (cyan) LLE data for diesel + ethanol + 1-butanol at 278.15 and 303.15 K.....	64

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1 – Propriedades do Diesel S10.	22
Tabela 2 – Propriedades do Etanol Anidro.	24
Tabela 3 – Propriedades do 1-Butanol.....	27

CAPÍTULO 3

Table 1 – Diesel S10, ethanol and 1-butanol properties [15, 89-94].....	50
Table 2 – Parameters of GC/FID system.....	50
Table 3– Diesel S10 composition.....	51
Table 4 – Diesel S10 considered composition for calculations.	56
Table 5 – UNIFAC-LLE structural molecular groups and binary interaction parameters for diesel/biodiesel/alcohol blends.....	57
Table 6 – Alcohol content in diesel-alcohol fuel blends.	61
Table 7 – LLE data for the ternary system diesel (1) + ethanol (2) + 1-butanol (3).	63
Table 8 – Statistical analysis for the ternary system diesel + ethanol + 1-butanol at 278.15 and 303.15 K, global and each compound.	65
Table 9 – Statistical analysis for the ternary system diesel + ethanol + 1-butanol at 278.15 and 303.15 K, each phase and each compound.	66

ANEXO C

Tabela C 1 - Dados experimentais do equilíbrio líquido- líquido do sistema óleo diesel (1) + etanol (2) + 1-butanol (3).	113
Tabela C 2 - Desvio padrão relativo da reprodutibilidade dos dados de ELL do sistema diesel (1) + etanol (2) + 1-butanol (3).	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO	monóxido de carbono
HC	hidrocarbonetos
MP	material particulado (PM, em inglês <i>particulate matter</i>)
NO _x	óxidos de nitrogênio
CO ₂	dióxido de carbono
ELL	equilíbrio líquido-líquido (LLE, em inglês <i>liquid-liquid equilibria</i>)
ELV	equilíbrio líquido-vapor (VLE, em inglês <i>vapor-liquid equilibria</i>)
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasi-Chemical</i>
UV	ultravioleta
Vis	visível
IR	infravermelho
NMR	ressonância magnética nuclear
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência
GC	cromatografia gasosa
FID	detector de ionização de chamas
MS	espectrometria de massas
FIMS	espectrometria de massas com ionização de campo
ABE	Acetona-Butanol-Etanol
EPA	Environmental Protective Agency
NDC	número de cetano derivado
FAME	éster metílico (do inglês <i>fatty acid methyl ester</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

T	temperatura
P	pressão
\hat{f}_i^I	fugacidades da espécie i em solução na fase I
f_i^I	fugacidades da espécie pura i nas fases I
x_i^I	fração molar do componente i na fase I
γ_i^I	coeficiente de atividade do componente i na fase I
z_i	fração molar do componente i de alimentação
v_i	fração da alimentação na fase de composição mais leve
K_i	constante de equilíbrio
NC	número de compostos
$\Lambda_{j/i}$	parâmetro binário ajustável da equação de Wilson
α_{ji}	constante característica da não-aleatoriedade da mistura no modelo NRTL
τ_{ij}	característico da interação entre as moléculas i e j no modelo NRTL
ϕ_i	fração volumétrica da espécie i
θ_i	fração de área da espécie i
z	número de coordenação
τ_{ji}	termo que contabiliza a interação energética de uma espécie i com uma espécie j
u_{ij}	energia de interação média das espécies i e j
R	constante dos gases ideais
Γ_k	coeficiente de atividade residual do grupo funcional k
$\Gamma_k^{(i)}$	coeficiente de atividade residual do grupo funcional k em uma espécie i pura
ν_k	número de grupos funcionais do tipo k presentes na espécie i
Q_k	parâmetro de superfície do grupo k
X_m	fração molar do grupo m na mistura
u_{mn}	medida de interação energética entre os grupos m e n
a_{mn}	parâmetro de interação entre os grupos
R	recuperação (<i>recovery</i>)
CV	coeficiente de variação (<i>coefficient of variation</i>)
AAD	desvio absoluto médio (<i>average absolute deviation</i>)
ARD	desvio relativo médio (<i>average relative deviation</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos.....	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos	18
1.2 Estrutura da Dissertação	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Óleo Diesel.....	21
2.2 Biodiesel	22
2.3 Etanol.....	23
2.4 Butanol.....	26
2.5 Misturas Óleo Diesel + Álcoois	28
2.6 Equilíbrio de fases.....	32
2.7 Modelos de energia livre de Gibbs em excesso	35
2.8 Métodos analíticos para detecção e quantificação de misturas de combustíveis.....	40
3. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR THE TERNARY SYSTEM CONTAINING DIESEL/BIODIESEL/ETHANOL/1-BUTANOL FUEL BLEND.....	44
1. Introduction	45
2. Experimental Methods	49
2.1 Materials	49
2.2 Apparatus and Procedures	50
2.3 Modeling procedure	53
2.4 Statistical analysis	58
3. Results and Discussion.....	59
3.1 Diesel composition.....	59
3.2 Liquid liquid equilibria.....	62
4. Conclusion.....	67
References.....	68
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	77
5. CONCLUSÃO	79
BIBLIOGRAFIA.....	81

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente e o aquecimento global tem aumentado nas últimas décadas, tornando-se necessárias as pesquisas sobre alternativas para tornar os combustíveis fósseis menos poluentes, visando a diminuição das emissões atmosféricas. Devido grande parte do setor de transporte brasileiro utilizar o óleo diesel como combustível (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2020), a redução nas emissões dos motores a diesel é estudada por muitos pesquisadores e a modificação da composição do combustível é uma das propostas mais abordadas.

A incorporação de compostos oxigenados tais como álcoois no óleo diesel é considerado um caminho efetivo para a redução de emissões atmosféricas e melhoria do processo de combustão (RAKOPOULOS, C.; ANTONOPOULOS; RAKOPOULOS, D., 2007). Entre os álcoois, o etanol é escolhido por ter uma boa combinação de alto conteúdo de oxigênio, baixo custo e alta capacidade de produção, além de ser obtido por fontes renováveis. No Brasil, já é obrigatória a adição de no mínimo 25%, em volume, de etanol anidro na gasolina (PORTARIA MAPA Nº 75, 05/03/2015) e há estudos que indicam que o etanol também possa ser adicionado ao óleo diesel, o qual já contém um mínimo de 12%, em volume, de biodiesel em sua composição (RESOLUÇÃO CNPE Nº 16, 29/10/2018; DESPACHO ANP Nº 621, 06/08/2019).

Misturas do tipo óleo diesel/biodiesel/álcool contam com a presença de compostos oxigenados, que promovem uma queima mais eficiente e reduzem as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e material particulado (MP). Misturas de óleo diesel/etanol apresentam propriedades similares ao diesel puro, porém aditivos são necessários para manter a estabilidade da mistura a baixas temperaturas (TORRES-JIMENEZ et al., 2011). O butanol surge como um aditivo promissor, pois além de poder ser produzido a partir de fontes renováveis, em comparação com o etanol, o butanol possui maior poder calorífico, menor volatilidade, maior número de cetanos e maior viscosidade, propriedades desejáveis para aumentar a eficiência dos combustíveis (KUSZEWSKI, 2018). Estudos focados na eficiência e emissões de um motor ciclo diesel preenchido com misturas de óleo diesel/etanol/butanol, com uma faixa de concentração de butanol de 5% a 15%, notaram um leve aumento no consumo de combustíveis, compensado por uma redução das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de carbono (CO₂) e MP (AGUIAR et al., 2017; HUANG et al., 2009), justificando o uso dos álcoois no combustível fóssil.

Como uma mistura monofásica, homogênea e estável é requerida para o uso comercial dos combustíveis, o estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) é relevante. A importância do ELL é analisar se os componentes de uma mistura de composição global conhecida, a temperatura constante, formam uma solução bifásica e, assim, calcular as composições de cada fase em equilíbrio. Como as misturas de combustíveis podem ser utilizadas por todo o globo, é importante a predição de seu comportamento real, devido às grandes diferenças de temperatura observadas em função da latitude e da altitude. A miscibilidade de etanol em óleo diesel é afetada por dois fatores principais: temperatura e conteúdo de água na mistura (HANSEN; ZHANG; LYNE, 2005). Devido ao óleo diesel ser uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa, isto é, compostos apolares, o aumento do conteúdo de água na solução de etanol resulta em uma maior polaridade da solução, reduzindo sua miscibilidade ao óleo diesel, assim, justificando o uso do etanol anidro, devido a sua menor concentração de água. A importância da temperatura da mistura é devido à possibilidade de separação de fases e a este combustível poder criar uma consistência de gel, quando em temperaturas mais baixas, não sendo própria para o uso em motores.

Vários modelos podem ser usados para estimar o equilíbrio de fases, como os modelos tradicionais: Wilson (WILSON, 1964), utilizado para cálculos de equilíbrio líquido-vapor; *Non-Random Two-Liquid* (NRTL) (RENON; PRAUSNITZ, 1968); e *Universal Quasi-Chemical* (UNIQUAC) (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). Embora esses modelos de composição local sejam eficazes e ofereçam várias vantagens em termos de fácil implementação numérica, eles consideram a energia de interação entre as moléculas na forma de parâmetros de interação binária, obtidos a partir do ajuste de dados experimentais. É conveniente observar que sistemas de múltiplos componentes requerem um alto número de parâmetros para serem estimados e que nem sempre estes parâmetros são encontrados na literatura. No modelo UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975; MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981), o coeficiente de atividade dos componentes é estimado considerando que uma mistura líquida é uma solução de grupos estruturais dos quais as moléculas são formadas, e não uma solução das próprias moléculas (SMITH et al., 2018). Visando utilizar dados da literatura, o modelo UNIFAC pode ser facilmente utilizado para calcular o ELL de sistemas de múltiplos componentes. Além disso, com a finalidade de ajustar o modelo UNIFAC para os dados experimentais, o modelo UNIFAC correlativo pode ser utilizado, onde os parâmetros de interação binária dos grupos funcionais das moléculas são estimados de acordo com dados de ELL.

Encontram-se na literatura estudos de sistemas reais contendo misturas de óleo diesel e álcoois, que analisam apenas o equilíbrio visual entre fases (AGUIAR et al., 2017; KWANCHAREON; LUENGNARUEMITCHAI; JAI-IN, 2007), ou que estudam apenas o comportamento experimental do equilíbrio (LAPUERTA; ARMAS; GARCÍA-CONTRERAS, 2007), não se estendendo, porém, à modelagem e aos cálculos de ELL dessas misturas. Entretanto, outros autores como Li et al. (2016) e Casás et al. (2004) analisaram o comportamento de misturas de n-alcenos, metanol e ésteres metílicos, utilizando os modelos NRTL e UNIFAC-Dortmund, e NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e suas modificações, respectivamente, demonstrando que estes modelos podem ser utilizados para os cálculos de ELL de misturas semelhantes. Basso, Meirelles e Batista (2012) e Basso et al. (2013) utilizaram um método de pseudo-elemento para cálculos de ELL de misturas ternárias contendo biodiesel. Neste método, todos os ésteres foram considerados individualmente para o modelo termodinâmico e para os cálculos de equilíbrio e, por fim, todas frações molares foram somadas para a representação do sistema ternário. Li et al. (2016) utilizaram um método semelhante para estimar o ELL de sistemas de multi-componentes de misturas de n-alcenos/ácidos graxos ésteres metílicos/metanol. Estes trabalhos compararam os resultados do modelo com os dados experimentais e provaram que o método é interessante para uma predição mais próxima da realidade e pode ser utilizado para o cálculo do ELL de sistemas contendo misturas de óleo diesel.

São poucas as referências da literatura que relatam a composição real do óleo diesel e do biodiesel que é adicionado, e as técnicas analíticas para detecção e quantificação de seus compostos. Alguns métodos analíticos foram estudados para análises de combustíveis. Estes métodos utilizam diferentes mecanismos de separação e identificação como ultravioleta (UV), visível (vis), infravermelho (IR, do inglês *InfraRed*), ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) e a cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) acoplada ao detector de ionização de chamas (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*), à espectrometria de massas (MS, do inglês *Mass Spectrometry*) e à espectrometria de massas com ionização de campo (FIMS, do inglês *Field Ionization Mass Spectrometry*). Apesar de todas essas técnicas, em geral, a cromatografia gasosa tem uma maior especificidade e sensibilidade (WANG; QUIAN; GREEN, 2005) e apresenta resultados mais seletivos, robustos, eficientes e efetivos (HONIG et al., 2015). Além disso, apesar do MS acoplado à GC permitir uma melhor identificação de compostos (WANG; QUIAN; GREEN,

2005), o FID acoplado à GC resulta em uma maior precisão para quantificação devido a sua alta sensibilidade, com uma detecção mínima de 10^{-12} para n-alcenos. A magnitude do sinal gerado pelo FID é proporcional ao número de átomos de carbono e hidrogênio na molécula que está sendo analisada (VISENTAINER, 2012), sendo mais específico para detecção de compostos orgânicos.

A principal contribuição do presente trabalho é o desenvolvimento de um modelo termodinâmico baseado nas equações UNIFAC-LLE, utilizando parâmetros estimados (UNIFAC correlativo) e da literatura (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981) para determinar a miscibilidade do sistema óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol em diferentes composições e temperaturas. Além disso, o trabalho contribui com dados experimentais de ELL de misturas de óleo diesel/biodiesel/álcoois e com a real composição do óleo diesel S10 utilizado no país, com 12% v/v de biodiesel.

1.1 Objetivos

1.1.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral do presente trabalho é propor um modelo termodinâmico baseado nas equações UNIFAC-LLE para estimar a miscibilidade de misturas óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol em diferentes composições e temperaturas.

1.1.2 *Objetivos específicos*

- Propor uma metodologia para análise qualitativa e quantitativa da amostra real de óleo diesel S10 com fração volumétrica de 12% de biodiesel;
- Detectar e quantificar os principais grupos funcionais da composição do óleo diesel a partir da cromatografia gasosa com espectrometria de massas e detector por ionização de chama;
- Desenvolver o modelo UNIFAC com os principais grupos funcionais identificados para o óleo diesel S10;
- Estimar os parâmetros de interação binária do UNIFAC correlativo;
- Ajustar o modelo termodinâmico para que seja capaz de prever o equilíbrio líquido-

líquido de misturas de óleo diesel, biodiesel e álcoois;

- Validar o modelo computacional com dados experimentais realizados em diferentes composições e temperaturas;
- Determinar a quantidade ótima da adição do etanol no óleo diesel na presença do butanol como aditivo que garanta uma mistura homogênea em diferentes temperaturas.

1.2 Estrutura da Dissertação

Este trabalho está dividido em 5 capítulos, com os resultados mostrados em formato de artigo (submetido para publicação).

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

O primeiro capítulo introduz o foco de pesquisa do trabalho, apresentando a proposta e sua justificativa, e detalhando a importância e seus objetivos.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas as principais referências utilizadas para o estudo da pesquisa. A revisão aborda as propriedades, os usos e a produção de etanol e butanol como biocombustíveis e detalhes do óleo diesel com adição de biodiesel. Além disso, o conteúdo faz referência aos sistemas termodinâmicos de equilíbrio líquido-líquido e a justificativa do uso de modelos de simulação computacional nestes sistemas, assim como os métodos analíticos de detecção e quantificação dos compostos.

Capítulo 3 – EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR THE TERNARY SYSTEM CONTAINING DIESEL/ETHANOL/1-BUTANOL FUEL BLEND

O terceiro capítulo se refere ao estudo do equilíbrio líquido-líquido de misturas de óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol em duas temperaturas diferentes. Neste trabalho, realizou-se uma análise qualitativa e quantitativa dos compostos do óleo diesel S10 brasileiro, contendo 12% em volume de biodiesel, utilizando cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização de chamas. Esta técnica analítica provou-se eficiente para a detecção dos principais compostos do óleo diesel com biodiesel e suas misturas com álcoois, em que as quantificações dos álcoois foram de acordo com amostras de composição conhecida. O estudo também determinou a tabela dos parâmetros dos modelos UNIFAC-LLE e UNIFAC correlativo e simulou o ELL para essas misturas considerando óleo diesel S10 como uma mistura de 10 n-alcenos e 4 ésteres metílicos para a modelagem termodinâmica realizada no software MATLAB®. O modelo foi validado utilizando dados experimentais de sistemas ternários contendo óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol. Os resultados mostraram semelhanças entre dados experimentais e calculados para ambos modelos, alcançando melhores previsões com o UNIFAC correlativo para as temperaturas de 278,15 K e 303,15 K. A metodologia proposta foi eficiente para analisar o comportamento da mistura pseudoternária, uma vez que o modelo foi capaz de prever as curvas de miscibilidade de acordo com os dados experimentais.

Submetido para o periódico *Fuel*. (Ref: JFUE-D-21-00479).

Capítulo 4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo faz uma breve discussão a respeito dos três capítulos anteriores, trazendo os resultados obtidos e salientando a importância de cada etapa para o estudo de combustível alternativo.

Capítulo 5 – CONCLUSÕES

O último capítulo resume os principais resultados obtidos com o estudo termodinâmico das misturas pseudoternárias de óleo diesel, biodiesel e álcoois, e inclui sugestões para trabalhos futuros relacionados a combustível alternativo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleo Diesel

O óleo diesel é uma mistura complexa, composta de hidrocarbonetos saturados e aromáticos com cadeia carbônica composta de 9 a 30 átomos de carbono e ponto de ebulição entre 150°C e 471°C (FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO, 2019). É um combustível derivado do petróleo, inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Este combustível é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão, no transporte de cargas e de passageiros, em embarcações, na indústria, na geração de energia, nas máquinas para construção civil e nas máquinas agrícolas e locomotivas (PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2020). Atualmente a legislação brasileira requer uma mistura mínima de 12%, em volume, de biodiesel ao óleo diesel de petróleo (DESPACHO ANP Nº 621, 06/08/2019).

Combustíveis destilados, como o óleo diesel, naturalmente apresentam um teor de enxofre que pode ser reduzido durante o processo de refino. A combustão do óleo diesel comum promove a formação de óxidos de enxofre que podem ser descarregados para a atmosfera ou se transformar em ácidos na câmara de combustão. Uma menor quantidade de enxofre no óleo diesel contribui para uma redução no desgaste dos anéis e cilindros e na formação de depósitos nos cilindros do motor, além de emitir uma menor quantidade de material particulado e óxidos de enxofre. Dessa forma, o óleo diesel S10 foi introduzido e regulamentado no mercado nacional com a finalidade de diminuir as emissões de poluentes dos veículos em circulação (RESOLUÇÃO ANP Nº 65, 09/11/12). A sigla S10 corresponde à classificação do combustível em relação ao teor de enxofre, neste caso 10 mg/kg comparado aos 500 mg/kg do óleo diesel comum ou S500 (MANUAL TÉCNICO DIESEL S10 PETROBRÁS, 2020).

O refino do petróleo é um conjunto de processos que visam à transformação do óleo cru em derivados de valor comercial como óleo diesel, gasolina, GLP, querosene, entre outros. O petróleo é uma mistura composta de gases, líquidos e sólidos. É composto por aproximadamente 90% de hidrocarbonetos, sendo o restante formado por compostos contendo enxofre, íons metálicos (níquel e vanádio), oxigênio e nitrogênio. As frações denominadas de óleo diesel leve e pesado, básicas para a produção de óleo diesel, são obtidas pelo processo inicial de destilação atmosférica, na qual ocorre a decomposição do petróleo através do

fornecimento de calor. Essas misturas de hidrocarbonetos primárias passam por uma etapa de craqueamento catalítico, na qual as frações mais pesadas sofrem uma quebra na cadeia carbônica, transformando-se em cadeias menores, e podendo ainda ser agregadas outras frações, como nafta, querosene e gasóleo leve de vácuo, resultando no produto conhecido como óleo diesel. Por fim, o hidrotratamento de diesel, o qual consiste na inserção de gás hidrogênio, sob pressão e temperatura adequadas, permite aumentar a produção do combustível a partir do refino de diferentes tipos de petróleo, reduzindo o seu teor de enxofre (PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2020).

A tabela 1 contém as principais propriedades do óleo diesel S10 brasileiro.

Tabela 1 – Propriedades do Diesel S10.

Propriedade	Diesel S10
Teor de biodiesel, % volume	12
Teor de água máximo, mg/kg	200
Enxofre total máximo, mg/kg	10,0
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, % massa	11
Densidade relativa (20°C)	0,815 a 0,850
Viscosidade, cSt (40°C)	2,5 – 5,5
Pressão de vapor, kPa (40°C)	0,4
Ponto de fusão/ponto de congelamento, °C	-40 – 6
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição, °C	150 – 471
Ponto de fulgor, °C	38
Temperatura de auto-ignição, °C	225
Temperatura de decomposição, °C	400
Faixa de destilação a 760 mmHg, °C	100 – 400
Número de cetano ou número de cetano derivado (NDC), mín	48
Poder Calorífico Inferior, kJ/kg	42.600
Limites inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade, % volume	1,0 a 6,0

Fontes: MANUAL TÉCNICO DIESEL S10 PETROBRÁS, 2020; FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO, 2019.

2.2 Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, obtido majoritariamente por reações de transesterificação. É uma mistura de ésteres metílicos de cadeia longa, C₁₄ - C₁₈ e C₁₆ - C₂₂, insaturados (FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO, 2019), e pode ser produzido a partir de gorduras animais, óleos vegetais ou resíduos de óleo de cozinha, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, palma do dendê, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja. Nos Estados Unidos, Brasil e Argentina o óleo de soja é frequentemente usado, enquanto que em países europeus o óleo de colza é o mais comum e em países asiáticos os óleos de palma e coco são os mais utilizados para a produção de biodiesel (GHADGE; RAHEMAN, 2005).

O principal processo para a produção de biodiesel é a transesterificação. Isto é, um processo em que ésteres alquílicos são produzidos a partir de reações químicas entre óleos vegetais e álcoois na presença de um catalisador. Os álcoois mais comuns para este processo são o metanol e o etanol, que formam, respectivamente, ésteres metílicos e etílicos (BHUIYA et al., 2016; LEUNG, D; WU; LEUNG M., 2010). Neste processo, é também obtido o glicerol como subproduto de baixo valor agregado, porém quando purificado se torna nobre e de maior valor podendo ser aplicado nos setores farmacêutico, cosmético e químico (YANG; HANNA; SUN, 2012, RODRIGUES; BORDADO; DOS SANTOS, 2017).

O biodiesel se tornou um combustível veicular importante devido as suas propriedades semelhantes ao óleo diesel (BEHZADI; FARID, 2009; CHONGKHONG; TONGURAI; CHETPATTANANONDH, 2009; BHATTI et al., 2008). Além disso, o combustível traz vantagens no setor econômico e ambiental, como desenvolvimento da agricultura e redução das emissões atmosféricas, uma vez que utilizado em motores a diesel convencionais há uma redução significativa de hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono, sulfatos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e partículas. Devido aos seus benefícios ao meio ambiente, o biodiesel tornou-se mais atrativo recentemente e vários países adicionam uma porcentagem do biocombustível ao óleo diesel.

Este trabalho utiliza a mistura de óleo diesel S10 brasileiro, contendo 12% em volume de biodiesel.

2.3 Etanol

O etanol é um álcool de cadeia curta com fórmula molecular C_2H_5OH , e é um líquido inflamável e incolor com um ponto de ebulição de $78,5^{\circ}C$. Seu baixo ponto de fusão de $-114,5^{\circ}C$ permite que seja usado em produtos anticongelantes. Este álcool é facilmente solúvel em água e é um ingrediente comumente usado em produtos cosméticos e desinfetantes e como solvente em tintas, lacas e vernizes. O álcool etílico também é utilizado como aditivo em alimentos para homogeneização de cor e extratos e em bebidas alcoólicas.

Um dos principais usos do etanol é como biocombustível. É conhecido por ser o combustível renovável, ecológico e de base biológica mais adequado, uma vez que sua produção é uma forma de reduzir tanto o consumo de combustíveis fósseis como a poluição do meio ambiente. Os automóveis que circulam no Brasil utilizam duas categorias de etanol: hidratado (95% em volume) e anidro (99,6% em volume). O hidratado é usado diretamente em motores desenvolvidos para este fim ou em motores com tecnologia *flex*, como substituto da gasolina. O anidro é misturado à gasolina, sem prejuízo para os motores e em proporções variáveis em vários países (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2020), como Brasil e Estados Unidos, e é o indicado para a adição em óleo diesel.

A tabela 2 contém as principais propriedades do etanol anidro.

Tabela 2 – Propriedades do Etanol Anidro.

Propriedade	Etanol Anidro
Fórmula	C_2H_5OH
C, % massa	52,14
H, % massa	13,13
O, % massa	34,73
Densidade Relativa ($20^{\circ}C/4^{\circ}C$)	0,7893
Calor Latente de Vaporização, MJ/kg ($20^{\circ}C$)	0,839
Poder Calorífico Inferior, MJ/L ($20^{\circ}C$)	21,09
Ponto de Fulgor, $^{\circ}C$	12,8
Razão Ar/Combustível Estequiométrica, % massa	8,97
Limites de Inflamabilidade, % volume em ar	4,3 – 19
Número de Octanas (equivalente)	113
Número de Cetanas (equivalente)	8

Fonte: KLASS, 1998.

As maiores vantagens da utilização do etanol como combustível é sua característica renovável e a diminuição das emissões atmosféricas. Entretanto, com a adição do álcool são observadas a diminuição na densidade, viscosidade, ponto de fulgor, número de cetano, lubricidade e estabilidade física de fases da mistura. Essas características podem ser contrabalanceadas pela inserção de aditivos como o biodiesel e butanol, por serem compostos que possuem propriedades superiores ou semelhantes às do óleo diesel e que promovem uma melhor miscibilidade da mistura.

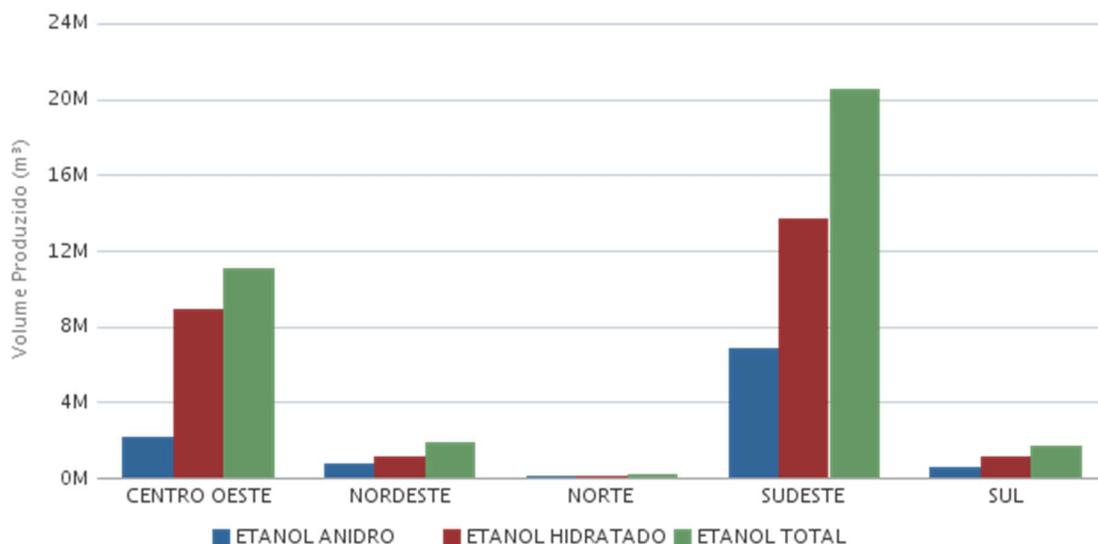
O etanol pode ser obtido a partir do processamento e fermentação de cana-de-açúcar, milho, beterraba e batata, entre outros. No Brasil, a cana-de-açúcar é a matéria-prima mais utilizada, por ser a fonte mais eficiente de carboidratos e de fácil processo e crescimento, e atualmente, o país produz etanol de 1ª geração e 2ª geração (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2020).

A cana é prensada, separando as fibras de caule (bagaço) do caldo, o qual é fermentado, convertendo o açúcar presente em etanol, e resultando em uma mistura de etanol e água, a qual é destilada. O bagaço que sobra do processamento da cana-de-açúcar é usado regularmente como combustível pelas refinarias, reduzindo assim os custos de produção, ou para a produção de etanol de segunda geração (PETROBRÁS, 2020). A principal diferença entre as plantas de 1º e 2º geração é que as de 2ª geração incluem etapas de pré-tratamento e hidrólise da celulose antes da fermentação. Finalmente, o etanol anidro é obtido após o processo de desidratação ou retirada de água (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2020). Uma vez que a mistura etanol e água é azeotrópica, pelo processo de destilação é possível obter apenas o etanol hidratado com aproximadamente 96% de etanol em volume. Assim, para a obtenção do etanol anidro, utilizam-se peneiras moleculares que permitem a separação dos compostos devido à diferença entre os tamanhos das moléculas (SOCCOL et al., 2016).

A produção de etanol no Brasil é concentrada principalmente nas regiões sudeste (47% no estado de São Paulo) e centro-oeste do país e a quantidade total produzida em 2019 foi na ordem de 35,3 milhões de metros cúbicos, sendo aproximadamente 70% etanol hidratado e o restante

etanol anidro. A Figura 1 representa a produção regional de etanol em 2019 (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2020).

Figura 1 – Produção regional de etanol – 2019.



Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2020.

Para este trabalho, será considerado e utilizado apenas o etanol anidro, devido ao menor conteúdo de água em sua composição.

2.4 Butanol

O butanol é um álcool com quatro carbonos em sua estrutura e um grupo funcional hidroxila. Devido à posição da hidroxila, este álcool existe na forma de quatro isômeros: 1-butanol, 2-butanol, isobutanol e terc-butanol. Todos os isômeros podem ser obtidos pela produção petroquímica, porém o 1-butanol é também derivado da biomassa, podendo ser considerado um biocombustível (GAUBERT, 2018). O 1-butanol é formado por uma cadeia carbônica linear com o grupo hidroxila posicionado em uma das extremidades, apresentando maior área superficial e interações intermoleculares de van der Waals mais fortes, as quais resultam em pontos de fusão e ebulição mais altos, e uma menor polaridade, facilitando a miscibilidade em óleo diesel.

As propriedades físico-químicas do 1-butanol, em comparação com o etanol e o metanol, são mais próximas às do óleo diesel (KUSKEWSKI, 2018). O 1-butanol possui propriedades de autoignição mais favoráveis, poder calorífico inferior mais baixo e poder calorífico superior mais alto. Este álcool apresenta viscosidade cinemática mais alta, melhor lubrificação, maior ponto de fulgor, maior densidade e uma temperatura de autoignição muito menor que o etanol, a qual resulta em um maior número de cetano. A tabela 3 contém as principais propriedades do 1-butanol.

Tabela 3 – Propriedades do 1-Butanol.

Propriedade	1-Butanol
Fórmula	C_4H_9OH
C, % massa	65,76
H, % massa	12,14
O, % massa	22,10
Densidade Relativa (15°C)	0,813
Viscosidade, mm ² /s (40°C)	2,2614
Calor Latente de Vaporização, cal/g	142
Poder Calorífico Superior, kJ/kg	36067
Poder Calorífico Inferior, kJ/kg	33116
Ponto de Fulgor, °C	37
Ponto de Fusão, °C	-90
Ponto de Ebulição, °C	118
Número de Octanas (equivalente)	87
Número de Cetano Derivado	16,6
Pressão de Vapor, mmHg (20°C)	5

Fonte: HONGJUANN et al., 2013; KUSKEWSKI, 2018.

O 1-butanol é utilizado como solvente para óleos e gorduras, ceras, resinas, goma-laca, vernizes e borrachas. Suas principais aplicações são na produção de plastificantes, revestimentos de nitrocelulose, na fabricação de éteres glicólicos, perfumes, intermediários para detergentes e extração de insumos farmacêuticos. É também utilizado como aditivo em polidores, produtos de limpeza e combustíveis, e como agente solubilizante na indústria têxtil. Este álcool é produzido pelo processo petroquímico de hidroformilação ou durante o processo

de fermentação Acetona-Butanol-Etanol (ABE), podendo também ser considerado um combustível renovável (BRANDÃO, 2017).

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. O processo mais comum é a síntese de oxo, que consiste na adição de um gás de síntese a olefinas, na presença de um catalisador, para fornecer uma mistura isomérica de aldeídos, a qual é submetida a uma hidrogenação catalítica para a formação do butanol. O produto bruto contém 1-butanol, 2-metil-1-propanol e água, o qual é destilado para obter o produto final (UYTTEBROEK; VAN HECKE; VANBROEKHOVEN, 2013).

O biobutanol pode ser produzido a partir de biomassas tradicionais como a cana-de-açúcar, trigo, milho e soja (biobutanol de primeira geração), ou lignocelulósicas, oriundas de resíduos agrícolas, florestais e industriais (biobutanol de segunda geração). De forma análoga ao etanol de segunda geração, a produção do biobutanol de origem lignocelulósica compreende quatro passos principais: pré-tratamento, hidrólise, fermentação e recuperação. Na etapa de pré-tratamento ocorre a ruptura da estrutura rígida da lignina, tornando os oligossacarídeos acessíveis. Na hidrólise são utilizadas enzimas para um aumento na concentração de glicose, liberando os açúcares simples que são fermentados, gerando os produtos: acetona, etanol e butanol, este último componente obtido em maior proporção, que segue para a etapa de destilação e recuperação do produto final.

O presente trabalho utiliza apenas o 1-butanol, por ser o isômero que primeiro alcança a combustão espontânea, que ocorre a autoignição mais facilmente e conseqüentemente o início da liberação de calor ocorre de forma mais rápida e tem a maior temperatura máxima de combustão. Além disso, as emissões de HC e CO tendem a ser menores que dos outros isômeros. Desta forma, o 1-butanol é o isômero que melhor se adapta a motores a diesel (XIA et al., 2019).

2.5 Misturas Óleo Diesel + Álcoois

Torres-Jimenez et al. (2011) analisaram as propriedades físico-químicas mais importantes de misturas de óleo diesel e etanol. De acordo com os autores, os testes provaram a necessidade de aditivos para manter a estabilidade das misturas a baixas temperaturas, entretanto, as

misturas de óleo diesel e etanol apresentam propriedades semelhantes quando comparadas ao óleo diesel puro, com valores dentro dos limites da legislação para o combustível, exceto ponto de fulgor. A adição de etanol provoca uma diminuição da densidade, viscosidade e ponto de fluidez e um aumento no conteúdo de água, contudo, provoca um aumento do ponto de névoa e da lubrificidade do combustível e uma melhora na tendência de obstrução do filtro. Também observou que não há mudança significativa no ponto de obstrução do filtro frio e que a adição do álcool não promove um aumento na corrosão, comparando com o óleo diesel. Devido à alta volatilidade do etanol, alguns problemas podem ocorrer durante o armazenamento e também podem influenciar as características de tempo de injeção, ignição e combustão. Por fim, os autores recomendam um uso de até 15% em volume de etanol em misturas de óleo diesel, desde que o ponto de fulgor e a estabilidade da mistura sejam aprimorados pelo uso de aditivos (TORRES-JIMENEZ et al., 2011).

Lapuerta et al. (2007) estudaram a estabilidade de misturas contendo óleo diesel e bioetanol. Ensaio experimentais provaram que a estabilidade é afetada por três principais fatores: temperatura, conteúdo de água e conteúdo inicial de etanol. A presença de água na mistura, baixas temperaturas e alta concentração de etanol favorecem a separação de fases de misturas de óleo diesel e etanol, porém esses fatores podem ser reduzidos na presença de um aditivo. Segundo os autores, a sensibilidade do efeito do conteúdo de água se torna maior com o aumento da temperatura da mistura (LAPUERTA et al., 2007). De forma análoga, Kwanchareon, Luengnaruemitchai e Jai-In (2007) estudaram a miscibilidade visual de misturas contendo óleo diesel, biodiesel e etanol, suas propriedades e emissões. Assim como Torres-Jimenez et al. (2011), os autores encontraram as propriedades da mistura semelhantes às do óleo diesel puro, exceto o ponto de fulgor. A queda de número de cetanos da adição de etanol é compensada pelo biodiesel e misturas com menos de 10% de etanol não modificaram o poder calorífico da mistura. As emissões de CO e HC são reduzidas significativamente, contudo as emissões de NOx aumentam, em comparação ao óleo diesel puro. Por fim, os autores propuseram uma mistura de 80% de óleo diesel, 15% de biodiesel e 5% de etanol como a melhor proporção em termos de propriedades da mistura e redução das emissões atmosféricas (KWANCHAREON; LUENGNARUEMITCHAI; JAI-IN, 2007).

Reafirmando os outros trabalhos, Hansen, Zhang e Lyne, (2005) publicaram uma revisão das misturas de óleo diesel e etanol, na qual afirmam que um aumento no consumo de combustível, aproximadamente equivalente à redução do seu conteúdo energético, pode ser esperado ao usar estas misturas e que para porcentagens menores de 10% de etanol não ocorrem

diferenças visíveis no desempenho em comparação com o uso de óleo diesel. Os autores afirmam que a adição de etanol promove um efeito positivo em relação às emissões atmosféricas e consideram pequenos ajustes no motor para maiores reduções nas emissões (HANSEN; ZHANG; LYNE, 2005).

De acordo com todos os autores acima, para uma melhor miscibilidade e propriedades da mistura mais semelhantes às do óleo diesel puro, recomenda-se o uso de aditivos, como o 1-butanol. Este álcool foi estudado por diversos autores na adição ao óleo diesel e suas misturas e melhores estabilidades foram relatadas ao misturar 1-butanol ao óleo diesel, também sendo aprimorado com a adição de biodiesel.

Kuszewki (2018) estudou as propriedades físico-químicas de misturas de óleo diesel e 1-butanol, observando o impacto no processo de combustão e na operação do motor a diesel. O autor observou que o aumento da concentração de 1-butanol, diminui linearmente a densidade da mistura em relação à densidade do óleo diesel, provoca uma leve redução da viscosidade cinemática, sendo esta mais baixa que para os compostos puros, reduz o ponto de ebulição inicial, decresce linearmente o poder calorífico superior e conseqüentemente o poder calorífico inferior e causa uma diminuição linear no número de cetano derivado. O aumento da fração de 1-butanol também resulta em um aumento linear no conteúdo de água na mistura e um aumento no diâmetro de cicatriz de desgaste, utilizado para a medição da lubrificidade. Entretanto, observou-se que o ponto de fulgor da mistura, levemente mais baixo que o do óleo diesel puro, se mantém constante com frações volumétricas de 1-butanol maiores que 15%. Finalmente, para as frações de 1-butanol de até 15%, foi observado um efeito sinérgico e, como resultado, essas misturas foram caracterizadas por uma melhor lubrificação do que os combustíveis puros, e as frações volumétricas de 1-butanol não alteraram os pontos característicos da curva de destilação em relação ao óleo diesel. O estudo mostrou que misturas de óleo diesel/1-butanol, podem ser usadas em um motor a diesel, entretanto, no caso de frações mais altas de 1-butanol (acima de 10%), deve-se atentar às propriedades de autoignição deterioradas da mistura e a baixa viscosidade cinemática, as quais podem afetar negativamente a durabilidade dos elementos do mecanismo de pistão da manivela e interromper o sistema de injeção (KUSZEWKI, 2018).

Wang et al. (2017) estudaram misturas contendo óleo diesel, biodiesel e n-butanol e afirmaram que essas misturas alcançam uma série de melhorias em relação às propriedades físico-químicas, ao desempenho e à algumas emissões, quando comparadas ao combustível

livre de álcool. No mesmo torque, a fumaça resultante da mistura e os níveis de CO são menores que a do óleo diesel puro, e quanto maior a proporção de álcool, maior a redução na opacidade da fumaça. Contudo há um aumento das emissões de HC com um aumento da concentração de álcool na mistura (WANG et al., 2017).

Giakoumis et al. (2013) revisaram as emissões dos motores a diesel quando utilizando misturas de óleo diesel, etanol e n-butanol em condições transientes. Para ambos os álcoois, os autores reportaram uma queda na emissão de MP e CO, o que pode ser explicado pela alta concentração de oxigênio na mistura de álcool, contrastada por um aumento na emissão de HC. Quando comparando com a adição de biodiesel ao óleo diesel, as misturas óleo diesel e álcoois se comportam de maneira mais eficiente na redução da fumaça do escapamento, mesmo quando o conteúdo de oxigênio na mistura de combustível é o mesmo. Entretanto, os autores relataram que o conteúdo de álcool na mistura e as variáveis do sistema são de alta importância, uma vez que influenciam o aumento ou a redução das emissões (GIAKOUMIS et al., 2013).

Lapuerta et al. (2017b) mediram as viscosidades cinemáticas de misturas contendo óleo diesel, biodiesel, etanol e n-butanol e mostraram que o aumento do conteúdo de álcool contribui para uma diminuição não linear da viscosidade. Em outro trabalho, os autores investigaram o efeito da concentração de butanol nas misturas de óleo diesel e biodiesel em relação ao tempo de autoignição, comparando a misturas equivalentes com etanol, em uma câmara de combustão de volume constante (LAPUERTA et al., 2017a). O aumento do teor de álcool nos combustíveis levou a um maior tempo de autoignição, entretanto esse aumento foi mais acentuado com etanol, o que pode ser explicado por apresentar menor número de cetanos. Do mesmo modo, a pressão máxima durante a combustão diminui à medida que o teor de álcool é aumentado, especialmente no caso de etanol (LAPUERTA et al., 2017a).

Aguiar et al. (2017) analisaram estabilidade visual entre as fases dos combustíveis em misturas de óleo diesel comercial contendo 7% de biodiesel, etanol hidratado comercial e n-butanol. Devido ao etanol hidratado apresentar um alto conteúdo de água, as amostras contendo apenas óleo diesel e etanol não se misturaram, mesmo em baixas concentrações de etanol (5% em massa). Quando adicionado o n-butanol, verificou-se que quanto maior a concentração de n-butanol na mistura, maior a miscibilidade dos combustíveis e os casos com mais de 10% em massa de n-butanol formaram uma única fase estável. Somente as misturas estáveis foram aplicadas ao sistema do motor. Analisando as emissões de gases poluentes e o desempenho de um grupo motor gerador com as diferentes misturas, os autores observaram que ocorreu um

aumento no consumo de combustível quando se aumentou a concentração de etanol hidratado e n-butanol na mistura e que a adição dos álcoois no óleo diesel reduziu a eficiência de conversão de combustível e aumentou as emissões de CO. Entretanto, as emissões de NO_x e CO₂ foram reduzidas com a aplicação do etanol e n-butanol (AGUIAR et al, 2017).

Li et al. (2016) analisaram o comportamento de misturas de n-alcanos, metanol e ésteres metílicos, utilizando os modelos NRTL e UNIFAC-Dortmund. De forma semelhante, Casás et al. (2004) analisaram o comportamento de misturas de n-alcanos, metanol e ésteres metílicos, utilizando os modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e suas modificações. Ambos estudos demonstraram que estes modelos podem ser utilizados para os cálculos de ELL de misturas semelhantes.

Com base nestes estudos e vários outros que se encontram na literatura, as misturas de óleo diesel e álcoois mostraram ter propriedades semelhantes às do óleo diesel puro, e assim, ressalta-se a importância do estudo da miscibilidade e do equilíbrio de fases dessas misturas para o uso em motores.

2.6 Equilíbrio de fases

O equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Para o sistema estar em equilíbrio é necessária uma igualdade de potenciais. O equilíbrio de um sistema fechado, a temperatura (T) e pressão (P) constantes, ocorre quando a energia de Gibbs total é um mínimo. Porém, este mínimo deve ser o mínimo global, o que pode ocasionar problemas na minimização da função, devido à dependência das estimativas iniciais, podendo convergir a equação para mínimos locais (SMITH et al., 2018).

A estabilidade de fases de um sistema, a T e P constantes, é analisada através da verificação do sinal da derivada segunda da energia de Gibbs em relação à composição x do componente i :

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_i^2}\right)_{T,P} > 0, \text{ o sistema possui apenas uma fase e é estável}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_i^2}\right)_{T,P} < 0, \text{ o sistema é instável e ocorre separação de fases}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_i^2}\right)_{T,P} = 0, \text{ fornece a região limite de uma fase estável}$$

Em se tratando de equilíbrio líquido-líquido, quando ocorre a separação de fases, existe uma mistura heterogênea com duas fases líquidas de composições diferentes, na qual o equilíbrio entre estas fases fica estabelecido. Como a fugacidade é proporcional à energia livre de Gibbs, o equilíbrio também poderá ser caracterizado pela igualdade das fugacidades dos componentes da mistura nas várias fases do sistema. Desta forma, o critério necessário para o equilíbrio líquido-líquido (ELL) é a igualdade da fugacidade (f) de cada espécie química ao longo de ambas as fases, a T e P constantes. Identificando as fases líquidas pelos sobrescritos I e II , escreve-se o critério de equilíbrio como:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (1)$$

Onde \hat{f}_i^I e \hat{f}_i^{II} são as fugacidades da espécie i em solução nas fases I e II . Introduzindo os coeficientes de atividade, a equação 1 se torna:

$$x_i^I \gamma_i^I f_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^{II} \quad (2)$$

Onde f_i^I e f_i^{II} são as fugacidades da espécie pura i nas fases I e II . Sendo as fugacidades das espécies puras função apenas da T e P , então $f_i^I = f_i^{II}$:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (3)$$

Onde:

$$\gamma_i^I = \gamma_i(T, P, x^I) \quad (4)$$

$$\gamma_i^{II} = \gamma_i(T, P, x^{II}) \quad (5)$$

Para um sistema ideal, os coeficientes de atividade de ambas as fases seriam iguais a 1 ($\gamma_i^I = \gamma_i^{II} = 1$), o que resultaria em apenas uma fase de composição $x_i^I = x_i^{II}$. Além disso, as frações molares dos NC compostos devem somar um:

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i^I = \sum_{i=1}^{NC} x_i^{II} = 1 \quad (6)$$

As composições de cada fase em equilíbrio são obtidas pelo método de Rachford-Rice (RACHFORD; RICE, 1952), o qual foi originalmente desenvolvido para cálculos de *flash* de

equilíbrio líquido-vapor, porém pode ser utilizado para os cálculos de ELL. A equação 7 descreve o procedimento para o cálculo de *flash*.

$$1 - \sum_i^{NC} \frac{K_i z_i}{1 + v(K_i - 1)} = 0 \quad (7)$$

Onde z_i representa a fração molar do componente i de alimentação; v , a fração da alimentação na fase de composição mais leve; e a constante de equilíbrio K_i é dada por:

$$K_i = \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^II} \quad (8)$$

Os coeficientes de atividade são estimados através de modelos de energia livre de Gibbs em excesso. Dessa forma, para o cálculo das frações molares reais de cada fase, primeiramente, estimam-se valores iniciais e calculam-se os coeficientes de atividade, para se obter K_i . Utilizando um método numérico, como Newton-Raphson (BEQUETTE, 1998), resolve-se a equação 7 para v e em seguida, recalculam-se as frações molares de cada fase através das equações 9 e 10.

$$x_i^I = \frac{z_i}{\frac{1-v}{K_i} + v} \quad (9)$$

$$x_i^{II} = \frac{z_i - vx_i^I}{1-v} \quad (10)$$

Assim, recalculam-se os novos coeficientes de atividade e um novo K_i , repetindo o procedimento iterativo até que se atinja uma tolerância ε desejada:

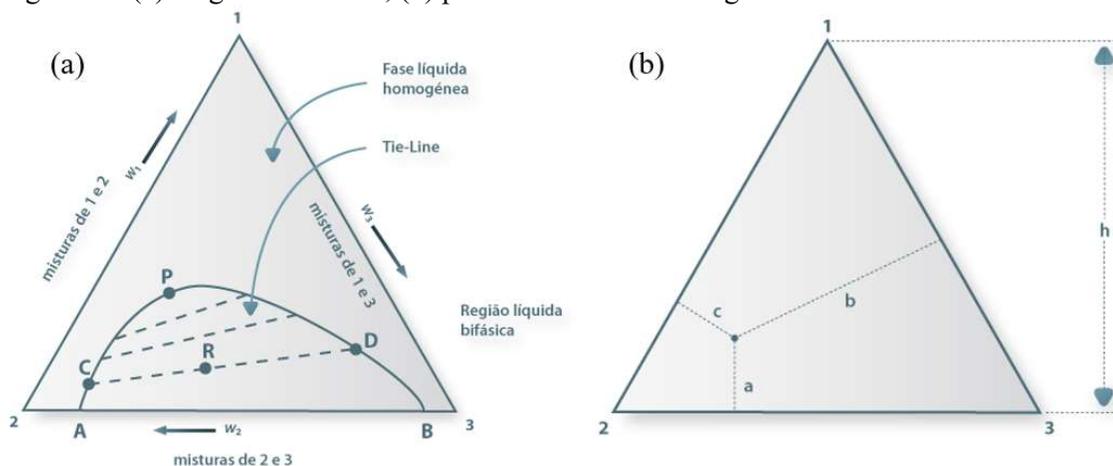
$$|x_{i,k}^I - x_{i,k-1}^I| < \varepsilon \quad (11)$$

Onde o subscrito k indica o número de iterações do algoritmo. O fluxograma para o algoritmo deste método pode ser visualizado no capítulo 3 deste trabalho.

Finalmente, com as frações molares de cada fase em equilíbrio, pode-se construir diagramas ternários, que são representações gráficas para delimitar a região de separação de fases da mistura. Estes diagramas fornecem informações sobre o comportamento dos componentes em função da temperatura e da concentração de alimentação (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A curva de equilíbrio de um sistema ternário separa a região de duas fases (inferior) da região homogênea (superior) e é denominada curva binodal, podendo ser representada a temperatura e pressão constantes através de um diagrama triangular. A Figura 2(a) representa um exemplo de diagrama ternário, onde os vértices do triângulo correspondem aos componentes puros, as arestas correspondem às misturas binárias e pontos no interior do triângulo correspondem às misturas dos três componentes. Quando a composição de alimentação é representada por um ponto na área inferior da curva, o sistema desdobra-se em duas fases líquidas ternárias em equilíbrio termodinâmico. A linha reta que une as duas fases em equilíbrio é chamada de *tie-line*. A Figura 2(b) ilustra um ponto no interior do triângulo e suas distâncias até cada aresta.

Figura 2 – (a) diagrama ternário; (b) ponto no interior do diagrama.



Fonte: PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2020.

Como a soma das distâncias de um ponto no interior de um triângulo equilátero aos três lados é igual à sua altura (h), as composições de cada componente são calculadas como:

$$x_1 = \frac{a}{h} \quad x_2 = \frac{b}{h} \quad x_3 = \frac{c}{h}$$

Neste trabalho, são desenvolvidos diagramas ternários comparando dados experimentais com simulações computacionais para a mistura de óleo diesel S10 com os álcoois etanol e 1-butanol.

2.7 Modelos de energia livre de Gibbs em excesso

Por ser difícil obter dados experimentais de uma mistura de interesse nas condições de temperatura, pressão e composição desejadas, a predição do comportamento real de misturas é importante. Para a determinação do equilíbrio de fases de uma mistura, é preciso obter primeiramente o coeficiente de atividade.

Existem vários modelos termodinâmicos que visam calcular os coeficientes de atividade de misturas para a obtenção do equilíbrio de fases. A teoria da composição local postula que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula não é igual à composição global da mistura, o que ocorre devido à diferença no tamanho e nas energias de interação da molécula. Os modelos de composição local como Wilson (WILSON, 1964), *non-random two-liquid* (NRTL) (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e *universal quasi-chemical* (UNIQUAC) (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) consideram a energia de interação entre as moléculas na forma de parâmetros de interação binária, obtidos a partir do ajuste de dados experimentais. Para calcular o equilíbrio de fase usando estes modelos, é necessário estimar parâmetros binários para cada componente da mistura, o que requer um número muito alto de dados experimentais para sistemas de multicomponentes, e mesmo se bons dados experimentais estiverem disponíveis para cada um dos binários, ainda há uma incerteza sobre os parâmetros (SMITH et al., 2018).

A Equação 12, proposta por Wilson (1964), é utilizada para cálculos de equilíbrio líquido-vapor e representa o coeficiente de atividade de uma mistura de número de componentes (NC) que pode ser ajustada com $NC(NC - 1)$ parâmetros binários.

$$\ln(\gamma_i) = -\sum_j x_j \Lambda_{j/i} \quad (12)$$

Onde $\Lambda_{j/i}$ é o parâmetro de interação relativa ajustável da equação, com as restrições:

$$\Lambda_{i/i} = 0 \quad (13)$$

$$\Lambda_{j/i} \neq \Lambda_{i/j} \quad (14)$$

Como sempre há interação na fase líquida, se o desvio da idealidade for positivo, os parâmetros também devem ser positivos e se o desvio for negativo, os parâmetros são negativos. Se um parâmetro for igual a 1, significa que a interação relativa é nula.

O modelo NRTL desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968) é baseado na hipótese de Wilson (WILSON, 1964) da distribuição de moléculas ao redor de uma molécula central, porém

levando em consideração a não-aleatoriedade da mistura. A equação do modelo NRTL é descrita por:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j x_j \tau_{ij} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (15)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (16)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (17)$$

Onde α_{ji} é uma constante característica da não-aleatoriedade da mistura, τ_{ij} é característico da interação entre as moléculas i e j . Quando $\alpha = 0$, a mistura é completamente randômica, porém o ajuste para uma variedade de dados experimentais mostrou que α varia de 0,20 a 0,47 (RENON; PRAUSNITZ, 1968).

O modelo semi-teórico UNIQUAC, proposto por Abrams e Prausnitz (1975), baseia-se na mecânica estatística, considerando as composições locais como resultado de diferentes energias e tamanho entre as moléculas. Este modelo considera que uma molécula de um componente é descrita por uma série de segmentos interligados, e o número de segmentos por molécula é representado por r_i . Devido à possibilidade destes segmentos diferirem na área externa de contato, utiliza-se um parâmetro de proporcionalidade para a área de superfície externa, q_i , possibilitando que o modelo UNIQUAC considere a degeneração das moléculas.

A equação característica do modelo UNIQUAC considera a soma de duas contribuições: combinatorial e residual. A contribuição combinatorial descreve predominantemente as contribuições entrópicas dos componentes e é relacionada às diferenças de tamanho e forma das moléculas. A contribuição residual expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura e é relacionada às diferenças energéticas entre as moléculas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Desta forma, tem-se:

$$\frac{\bar{G}^{ex}}{RT} = \frac{\bar{G}_{comb}^{ex}}{RT} + \frac{\bar{G}_{res}^{ex}}{RT} \quad (18)$$

Onde os subscritos *comb* e *res* representam as partes combinatorial e residual, respectivamente. Para uma mistura de NC , os termos combinatorial e residual resolvem as equações:

$$\frac{\bar{G}_{comb}^{ex}}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{NC} x_i q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) \quad (19)$$

$$\frac{\bar{G}_{res}^{ex}}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} q_i x_i \ln\left(\sum_{j=1}^{NC} \theta_j \tau_{ji}\right) \quad (20)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (21)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (22)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji}-u_{ji}}{RT}\right) \quad (23)$$

Onde ϕ_i e θ_i representam, respectivamente, a fração volumétrica e a fração de área da espécie i , z representa o número de coordenação, τ_{ji} é o termo que contabiliza a interação energética de uma espécie i com uma espécie j , u_{ij} é a energia de interação média das espécies i e j e R é a constante dos gases ideais.

Da mesma maneira, o coeficiente de atividade é calculado pelas partes residual e combinatória e é obtido por:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_{i,comb}) + \ln(\gamma_{i,res}) \quad (24)$$

$$\ln(\gamma_{i,comb}) = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (25)$$

$$\ln(\gamma_{i,res}) = q_i \left[1 - \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{ki}} \right] \quad (26)$$

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{z}{2} - (r_i - 1) \quad (27)$$

Os parâmetros r_i e q_i estão disponíveis em bases de dados para diversos *softwares* (AspenPlus, HYSYS, DWSim, iiSE, ChemSep).

O modelo UNIFAC desenvolvido por Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975) tem como base as equações do modelo UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975), porém é um modelo de contribuição de grupos. Este modelo estima o coeficiente de atividade dos componentes, considerando que uma mistura líquida é uma solução de grupos estruturais dos quais as moléculas são formadas, e não uma solução das próprias moléculas (SMITH et al., 2018). Isto é, o modelo UNIFAC contabiliza a contribuição dos grupos funcionais que compõem as

moléculas de uma mistura, e dessa maneira as espécies passam a ser estudadas no nível dos grupos funcionais das quais são constituídas.

De forma análoga ao modelo UNIQUAC, o modelo UNIFAC considera os termos combinatorial (dependente do tamanho e da forma das moléculas) e residual (dependente da área superficial dos grupo e interações entre eles). Assim, na equação do coeficiente de atividade se mantém a soma das contribuições combinatorial e residual.

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_{i,comb}) + \ln(\gamma_{i,res}) \quad (28)$$

$$\ln(\gamma_{i,comb}) = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (29)$$

$$\ln(\gamma_{i,res}) = \sum_k v_k^{(i)} \left(\ln(\Gamma_k) - \ln(\Gamma_k^{(i)}) \right) \quad (30)$$

$$\Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln\left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}\right) - \sum_m \left(\frac{\Theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (31)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (32)$$

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{(u_{mn}-u_{nn})}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (33)$$

Onde Γ_k representa o coeficiente de atividade residual do grupo funcional k , $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo funcional k em uma solução de referência que contém apenas moléculas da espécie i , v_k é o número de grupos funcionais do tipo k presentes na espécie i , Q_k é um parâmetro de superfície do grupo k , X_m é a fração molar do grupo m na mistura, u_{mn} é uma medida de interação energética entre os grupos m e n , e a_{mn} é o parâmetro de interação relativa entre os grupos.

A grande vantagem do modelo UNIFAC é que nem toda mistura precisa constar no banco de dados, apenas as interações entre os grupos funcionais (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975). Assim, este modelo torna-se muito mais simples para o estudo de novas misturas.

Para trazer melhorias para os resultados dos cálculos de ELL, os parâmetros do modelo UNIFAC foram estimados e publicados por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981). Os

autores apresentaram uma tabela com 32 grupos funcionais e seus parâmetros otimizados para os cálculos de ELL.

Existe outra variação do modelo UNIFAC, proposta por Weidlich e Gmehling (1987), denominada UNIFAC-Dortmund (UNIFAC(Do)). Neste modelo, os autores modificam a parte combinatorial, que é descrita por:

$$\ln(\gamma_{i,comb}) = 1 - \phi'_i + \ln(\phi'_i) - 5q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln\left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right)\right) \quad (34)$$

$$\phi'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (35)$$

Onde ϕ'_i representa uma alteração empírica em ϕ_i .

Outra modificação ocorre no termo que descreve a interação energética entre os grupos funcionais. O modelo UNIFAC(Do) descreve as interações como uma função diferente da temperatura, descrito na Equação 36. Além disso, foram estimados parâmetros estruturais de volume e superfície juntamente dos parâmetros a_{mn} , b_{mn} e c_{mn} , adicionados parâmetros estruturais especiais para os grupos funcionais cíclicos CH₂ e CH para que os cálculos de sistemas com alcanos cíclicos sejam mais precisos, e separados os parâmetros de volume e área de álcoois em álcoois primários, secundários e terciários. Para sistemas de equilíbrio líquido-vapor, os autores reportaram melhorias significativas nos resultados do modelo modificado em comparação ao original (WEIDLICH; GMEHLING, 1987).

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2}{T}\right) \quad (36)$$

Este trabalho utiliza as equações do modelo UNIFAC com os parâmetros otimizados para o ELL, devido à melhor aproximação para cálculos de ELL, no intuito de simular o equilíbrio líquido-líquido das misturas de óleo diesel e álcoois.

2.8 Métodos analíticos para detecção e quantificação de misturas de combustíveis

O óleo diesel comercial pode conter hidrocarbonetos alifáticos, cicloparafínicos e aromáticos, e aditivos (SANDMEYER, 1981). Alcanos normais, ramificados e cíclicos são os componentes mais abundantes do combustível, compondo até 95% em volume. O total de

cicloalcanos constituem uma porção significativa da mistura, porém os compostos individuais estão presentes em baixos níveis, sendo de difícil detecção. Alcenos não são componentes comuns do petróleo bruto, mas podem estar presentes no óleo diesel se os produtos convertidos forem adicionados após o craqueamento, que podem chegar até 10% em volume. Por fim, os compostos aromáticos compreendem de 5 a 30% em volume do combustível (CONCAWE, 1985). Essas informações são essenciais para a escolha do método analítico e seus detalhes, assim como para o tratamento dos dados.

Diferentes métodos analíticos foram testados para a detecção e quantificação dos compostos que compõem o óleo diesel. Dentre os mais comuns estão a detecção por infravermelho e a cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) acoplada ao detector de ionização de chamas (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*) ou à espectrometria de massas (MS, do inglês *Mass Spectrometry*).

Na detecção por infravermelho, a absorvância dos hidrocarbonetos é detectada em uma matriz de solvente no valor máximo. Essa frequência de estiramento da ligação carbono-hidrogênio está diretamente relacionada à concentração de hidrocarboneto no extrato, e os resultados dependem do padrão usado para quantificação. Esta técnica é rápida e relativamente simples, no entanto, não fornece informações qualitativas e quantitativas suficientes sobre a composição do combustível (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1996).

Por outro lado, a cromatografia gasosa fornece informações de grande valor na avaliação do óleo diesel, uma vez que o procedimento pode representar o padrão de destilação de uma mistura (HÖNIG ET AL., 2015). Desta forma, a GC é amplamente utilizada para investigação dos componentes que apresentam maiores contribuições.

Liang et al. (2005) analisaram a composição orgânica do óleo diesel comercial, o material particulado das emissões do óleo diesel e óleo de motor de um gerador a diesel não rodoviário. Para o óleo diesel, os autores utilizaram a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), com uma coluna capilar de sílica de tamanho 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm. Como padrão de quantificação, foram utilizadas misturas de alcanos de n-C₁₀ a n-C₂₅, alcanos ramificados, cicloalcanos de C₁₃ a C₂₅, um conjunto de 16 hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), 16 hidrocarbonetos aromáticos alquilados (PAHs alquilados), alquilbenzenos de C₁-benzeno a C₆-benzeno e 13 ácidos alcanóicos de C₆ a C₁₈ e ácido benzoico. Os autores identificaram aproximadamente 70% do óleo diesel comercial e as frações

foram contabilizadas como alcanos (27.90%), alcanos ramificados (53.87%), cicloalcanos (7.72%), PAHs (0.26%), PAHs alquilados (3.70%) e alquilbenzenos (6.55%). Os resultados foram consistentes com seus predecessores, provando a eficiência da metodologia utilizada.

Utilizando uma metodologia semelhante, Hönig et al. (2015) analisaram misturas binárias de óleo diesel com etanol, n-butanol e isobutanol. Os autores utilizaram a cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização de chamas (GC/FID), com uma coluna capilar de sílica de tamanho 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm , utilizando nonano como padrão de quantificação e isooctano como solvente. Este trabalho provou a eficiência do método utilizado na quantificação de álcoois em misturas de óleo diesel.

De forma análoga, Ogundare, Adekola e Oladosu (2019) analisaram amostras de óleo diesel, querosene e óleos de palma e de amendoim, utilizando a cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização de chamas (GC/FID), com uma coluna capilar de sílica de tamanho 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm .

Briker et al. (2001) descreveram uma metodologia de caracterização do óleo diesel baseada em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa por ionização de campo (FIMS, do inglês *Field Ionization Mass Spectrometry*). Os autores utilizaram, também, uma coluna capilar de sílica de tamanho 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm , porém o equipamento GC/MS foi equipado com uma fonte de ionização (FI). Diferente de outros métodos, o GC/FIMS é capaz de determinar isoparafinas e parafinas normais como grupos de hidrocarbonetos separados. Os resultados de GC/FIMS para três tipos de hidrocarbonetos saturados foram calculados e comparados com os resultados obtidos por outros métodos, demonstrando a aplicabilidade do método GC/FIMS na análise de compostos saturados.

Todavia, devido aos tempos de retenção dos álcoois serem menores que os dos compostos do óleo diesel, a metodologia utilizada por Hönig et al. (2015) pode ser útil em casos onde o objetivo é quantificar o conteúdo de álcool na mistura do combustível, como, por exemplo, em experimentos de equilíbrio líquido-líquido.

Devido a vários países criarem legislações sobre a adição de biodiesel em óleo diesel, técnicas analíticas para essas misturas também vem sendo exploradas. De acordo com a legislação brasileira, as normas que devem ser empregadas para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel são ABNT NBR 15568 e EN 14078 que utilizam o método de espectroscopia na região do infravermelho. Metodologias como infravermelho (IR, do inglês

InfraRed), ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) e cromatografia gasosa (GC) são as mais utilizadas, porém há estudos que contribuem com outras técnicas. Shimamoto e Tubino (2016) consideraram a espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) por ser uma técnica mais simples, mais barata, mais acessível e prática. Os autores propuseram um método alternativo usando a espectroscopia UV-Vis para a análise quantitativa de biodiesel em misturas de óleo diesel/biodiesel, suspeitas de adulteração com óleo vegetal. O método apresentou nível de confiança de 95% aos resultados do método de IR (SHIMAMOTO; TUBINO, 2016).

A detecção ultravioleta também foi utilizada por Weber, Walsh e Harynuk (2016). A proposta do trabalho foi a determinação de grupos de hidrocarbonetos utilizando cromatografia gasosa acoplada ao detector ultravioleta a vácuo (GC/vacuum UV). Os experimentos foram realizados utilizando uma coluna de líquido iônico (IL) medindo 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, por exibir seletividade exclusiva para hidrocarbonetos poliaromáticos sobre compostos alifáticos e estabilidade térmica muito mais alta do que as fases polares convencionais. O detector ultravioleta a vácuo permite a coleta de espectros de absorção de fase gasosa na faixa de 115-240 nm, a qual compõe a maioria dos compostos. Os resultados foram semelhantes aos dados coletados de acordo com as normas norte americanas (WEBER; WALSH; HARYNUK, 2016).

As metodologias estudadas utilizando cromatografia gasosa provam ser as melhores para a determinação dos compostos do óleo diesel, assim como para a quantificação de suas misturas. Desta forma, o embasamento científico justifica o método utilizado no presente trabalho.

3. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR THE TERNARY SYSTEM CONTAINING DIESEL/BIODIESEL/ETHANOL/1-BUTANOL FUEL BLEND

Rafaela Nunes Bonacorso*¹, Gustavo Andrade Ugalde², Christian Luiz da Silveira¹,
Nina Paula Gonçalves Salau¹

¹Chemical Engineering Department, Universidade Federal de Santa Maria

²Department of Crop Protection, Universidade Federal de Santa Maria

ABSTRACT

Fossil fuels like diesel are known to contribute to global warming and climate change through high atmospheric emissions. The addition of oxygenated fuels such as alcohols and biodiesel to diesel fuel can reduce the emission of pollutants, however, it may cause phase separation between the fuels and can result in serious consequences on the engine operation. To analyze if the components of a mixture form one stable phase or a two-phase solution and to delimitate the unstable area, the liquid liquid equilibria (LLE) can be simulated through thermodynamic modeling. UNIFAC is a predictive group contribution model that considers only the interaction between the functional groups present in the solution, which can facilitate LLE calculations when in comparison to other models that consider the interaction between each pair of molecules. The present work developed a new method for implementing the UNIFAC-LLE model and UNIFAC correlated for simulating the LLE of diesel/alcohol fuel blends. This method considered diesel fuel as a mixture of ten main molecules of its composition plus four biodiesel compounds identified by a gas chromatograph coupled to a Flame Ionization Detector (FID) and the simulation was performed using the software MATLAB®. The model was validated using experimental phase equilibria data of a ternary system containing diesel/ethanol/1-butanol. Results have shown that the experimental and calculated data are in a better agreement for UNIFAC correlated and that this method can be utilized to improve the estimation of LLE in diesel fuel blends simulations. The study has also found that there is one-phase solution for diesel fuel containing less than 13% w/w of ethanol and in systems containing 1-butanol the mass percentage of alcohol for one stable phase is higher at any temperature above 278.15 K.

Key-words: Diesel/biodiesel/alcohol blends, thermodynamic models, liquid liquid equilibria, UNIFAC-LLE, UNIFAC correlated, Gas chromatography.

1. Introduction

The abundant use of fossil fuels has been a long-term hazard for the environment, causing climatic changes and gradual increase in the average global temperature. The main contributor to global warming is carbon dioxide (CO₂) emitted from various combustion sources such as vehicles [1]. Emissions of greenhouse gases are internationally expressed in carbon dioxide equivalent (CO₂-eq) to compare their impacts, as some gases have higher global warming potential (GWP) than others. In order to decrease exhaust emissions, policies like Clean Air Act [2] from the Environmental Protective Agency (EPA) in the United States have been mandatory for car dealer companies. In September 2015, due to a global exposure, a car dealer company named Volkswagen admitted to use special software to lower emissions during laboratory tests of some of its diesel vehicles [3, 4]. Diesel emissions contain particulate matter (PM), hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂) and nitrogen oxides (NO_x) [5], which are threats to the environment and can cause severe respiratory problems [6]. Hence, the awareness of the need to attenuate the emissions of motor vehicles is increasing the demand on developing means for reducing exhaust emissions.

Engine development coupled with diesel fuel reformulation or additive introduction can cooperate for cleaner combustion [7-9]. The use of fuel additives is one of the most attractive solutions [10, 11], and oxygenated fuels are found to be an effective way to reduce soot emissions and to improve the combustion process [12]. Biofuels, such as bioethanol and biodiesel, have been studied to partly replace petroleum fuel [7-28], reduce toxic emissions and restrain emission of CO₂ [29]. Since biofuels can be produced from agricultural products, they can also scale down the dependence of countries on oil imports and support local agricultural industries [30-34]. Thus, many countries have legislated policies mandating a content of biodiesel in commercial diesel fuel in order to promote the use of biofuels for transport. Moreover, when comparing to pure diesel fuel, the combustion of diesel/biodiesel blends generates better engine performance and cleaner emissions [35] and it can also be used as blend stabilizer [36, 37], but normally require additives to improve lubricity and combustion efficiency by increasing the cetane number [7, 38].

The addition of alcohols to diesel fuel blends has been studied by many authors [1, 7-29, 33, 34, 39-54]. Diesel/ethanol blends have shown a significant reduction of PM and CO, as a result of its high oxygen content, but an increase of NO_x and unburned HC [13, 16, 19, 33, 39-45]. Although ethanol has been one of the most promising blending components for fuels and

successfully used in blends with gasoline as part of the alternative to reduce the consumption of fossil fuels in many countries, it has not been commercially used to replace part of the diesel fuel to diesel engines due to its difficulty to mix with diesel [16], which causes phase separation between the fuels that can result in serious consequences on the engine operation [1]. Moreover, ethanol has lower calorific value than diesel fuel, which increases the fuel consumption [1, 13-16], and its addition reduces the lubricity of the blend and can create potential wear problems in fuel pumps [1]. In order to ensure miscibility of anhydrous ethanol in diesel fuel, improve ignition delay and mitigate cyclic irregularity, additives can be requested [1, 14]. Since 1-butanol has similar physicochemical properties to diesel fuel [52, 53], favorable autoignition properties [23, 34, 53, 54] and great miscibility with diesel fuel, from the technical point of view of the engine operation, it can be used in a diesel engine [15]. Furthermore, studies have demonstrated that the addition of 1-butanol to diesel fuel reduces the concentration of NO₂ and PM [23, 46-52]. Hence, the use of 1-butanol as co-solvent produces a better solubility of ethanol in the fuel blend, increases the properties of the blend [16] and assists on reducing atmospheric emissions.

Aguiar et al. [13] and Huang et al. [16] studied the performance and emissions of a diesel engine fueled by blends of diesel/ethanol/butanol and noticed a slightly increase on fuel consumption compensated by a reduction on NO_x, CO₂ and smoke emissions. Both works analyzed the visual phase-splitting of the blends, although no thermodynamic modeling were performed to obtain the liquid-liquid equilibrium (LLE) of the blends. Atmanli [17] compared the efficiency of ternary blends of diesel, waste oil biodiesel and higher alcohols such as propanol, 1-butanol, and 1-pentanol. Yoshimoto et al. [18] studied the efficiency of a diesel engine with different amounts of 1-butanol in a diesel/palm oil methyl ester blends. These studies successfully tested the performance and emissions of diesel engines fueled with diesel-alcohol fuel blends, which confirms the necessity of alternatives for fossil fuels such as diesel, but none of them provided thermodynamic modeling and simulation of real systems.

Since it is required to have a homogeneous and stable one-phase mixture for the commercially use of the fuel blends, the study of the liquid-liquid equilibrium is relevant. The importance of LLE is to analyze if the components of a mixture of known global composition, at constant temperature, form a one stable phase or a two-phase solution, to calculate the compositions of each phase in equilibrium and to delimitate the unstable area. Previous studies have demonstrated that phase-separation of diesel/ethanol blends depends on temperature, ethanol concentration and water content [19, 36] and that it can be improved by using different

kind of additives [55, 56]. Silveira et al. [57] studied the LLE of systems containing methanol + methyl soybean biodiesel + diesel and ethanol + ethyl soybean biodiesel + diesel for two temperatures and observed that increasing temperature increases the solubility of the components. As the fuel blends can be used all around the world, the prediction of the real behavior of the mixtures is relevant due to the significant temperature differences. Despite of the previous studies, there are few data about the liquid-liquid equilibria of real systems containing diesel/alcohol fuel blends and even less data when biodiesel is added to the blend.

Thermodynamic models like Wilson [58], Non-Random Two Liquid (NRTL) [59], Universal Quasi Chemical (UNIQUAC) [60] and UNIFAC [61, 62] are applied to predict the activity coefficient for vapor-liquid equilibria (VLE) and liquid-liquid equilibria (LLE) calculations. Wilson is a local composition model, which provides a convenient method for introducing nonrandomness into the liquid-mixture. However, it contains an inapplicability to liquid mixtures with only partial miscibility [58, 63]. To overcome the disadvantage of the Wilson model while retaining the useful local composition concept, Renon and Prauznitz [59] developed the NRTL equation. The NRTL model provides a description of the excess Gibbs energies of strong nonideal mixtures that can be completely miscible or not, and the parameters can be estimated from limiting activity coefficients or from mutual solubility [64]. The UNIQUAC equation introduces the effects of molecular size and shape and, unlike Wilson equation, it can also represent LLE [60]. Although these local composition models require no ternary or higher constants for multicomponent mixtures [58-60], are effective and offer several advantages in terms of an easy numerical implementation without compromising the thermodynamic modeling performance, they consider the interaction energy between the molecules in the form of binary interaction parameters that are obtained from the adjustment of experimental data. It is convenient to remark that the reliability of a thermodynamic model for predicting and correlating phase equilibrium data depends strongly on the value of its adjustable parameters and that systems of multiple components require a high number of parameters to be estimated. Aiming to use parameters from the literature, the UNIFAC model can be used for calculating LLE of systems of multiple components.

The UNIFAC model was developed by Fredenslund et al. [61] and was based on the UNIQUAC equations [60]. The model calculates the activity coefficients by the summation of the combinatorial and residual parts, and the equations are described in Section 2.3. In this model the combinatorial contribution to the activity coefficient depends only on the sizes and shapes of the molecules, which are evaluated from pure-component molecular structure data.

The residual contribution to the activity coefficient depends on group areas and group interactions, which are evaluated from existing experimental phase equilibrium data. These parameters are collected from existing data in the literature or can be estimated for each system by using experimental data, in this case they are called UNIFAC correlated parameters. UNIFAC is a group contribution model that considers that a liquid mixture is a solution of functional groups from which the molecules are formed and not a solution of the molecules themselves [65]. In this way, the model considers each compound of a mixture as its functional groups from which it is constituted. The fundamental idea of this model is to predict phase equilibria of systems with no available experimental data, but containing the same functional groups of existing phase equilibrium data [61].

Some works in the literature [20, 66-69] have simulated VLE or LLE calculations by approximating diesel fuel to one or two components in order to facilitate modeling procedures. However, these calculations may have lost the real characteristics of the molecule and had imprecise results, as the accurate diesel fuel composition is essential for thermodynamic simulations. Despite the fact that the chemical composition of commercial diesel fuel was identified by Liang et al. [70] through GC/MS as n-alkanes (27.90%), branched alkanes (53.87%), cycloalkanes (7.72%), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (0.26%), alkylated PAHs (3.70%) and alkylbenzenes (6.55%), the percentage of each category may vary with manufactures, mining locations, refining processes and sulfur content, as indicated by previous study [71]. In addition, the diesel used by the authors did not have biodiesel in its content, which requires a new determination of diesel composition.

There are many analytical methods studied for fuel samples. These methods use different mechanisms of separation and identification, such as ultraviolet (UV), visible (vis), infrared (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography/field ionization mass spectrometry (GC/FIMS), two dimensional gas chromatography (GCxGC), gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) and gas chromatography/flame ionization detection (GC/FID) [70, 72-85]. In spite of all these techniques, GC usually provides a higher specificity and sensitivity [76] and presents selective, robust, efficient and effective results [78], and FID provides greater precision for quantification, through its high sensitivity, with a minimum detectable amount of 10^{-12} for n-alkanes. The magnitude of the signal generated by the FID is proportional to the carbon atoms attached to hydrogen atoms [86], being more specific for detecting organic compounds. GC/FID was also

used for determining fuel quality in diesel/alcohol fuel blends, and has shown an acceptable accuracy for the alcohols quantification [78].

Previous liquid liquid equilibria experiments on biodiesel ternary mixtures were studied by Basso et al. [87, 88], which used a method of considering all esters individually for the UNIFAC model and by summing all mass fractions for representing a ternary system. Li et al. [20] used similar method to estimate the phase equilibrium data of multi-component system of n-alkane mixtures/fatty acid methyl ester mixtures/methanol. These works compared the model to experimental data and proved that the method is interesting in approximating the model to a real system of similar components and predicting behavior closer to reality. Therefore, it can be used for estimating the LLE of system containing diesel fuel.

There is a lack in the literature about the liquid-liquid equilibrium of diesel/ethanol/1-butanol fuel blends, and since the oxygenated fuels can cause phase separation in diesel fuel blends, the LLE simulation is essential to analyze if the components of the blend form one stable phase or a two-phase solution and to delimitate the unstable area. The objective of the present work is to obtain experimental LLE data for ternary systems composed of diesel (1) + ethanol (2) + 1-butanol (3) at different temperatures, to test the predictions based on UNIFAC-LLE model by considering low sulfur commercial diesel, with 12% v/v of biodiesel, a mixture of the ten main molecules of its composition and four biodiesel fatty acid methyl esters (FAMEs), and to discuss the miscibility of diesel/ethanol/1-butanol blended fuel. Additionally, this work also aims to demonstrate the applicability of the composition of the blends to a correlated UNIFAC model, providing sufficient data to simulate the real characteristics of the molecules and to achieve more accurate results for LLE calculations.

2. Experimental Methods

2.1 Materials

Low sulfur commercial Diesel S10 with 12% v/v biodiesel was purchased from gas station (Santa Maria/RS, Brazil), anhydrous ethanol (99.8% mass purity) and 1-butanol (99.6% mass purity) were purchased from Neon (Suzano/SP, Brazil) and their properties are shown on Table 1. The solvent used was isooctane from Neon (Suzano/SP, Brazil), with mass purity of 99.7%. Methyl tricosanoate (99.7% mass purity) and a mixture of $C_7 - C_{30}$ saturated n-alkanes from

Sigma (São Paulo/SP, Brazil) and 1-propanol (99.5% mass purity) from Vetec (Rio de Janeiro/RJ, Brazil) were used as internal standards.

Table 1 – Diesel S10, ethanol and 1-butanol properties [15, 89-94].

Properties	Diesel S10	Ethanol	1-Butanol
Relative density (at 20 °C)	0.815 – 0.853	0.789	0.8098
Viscosity (Cst)	2.0 – 4.5 (at 40 °C)	1.074 (at 25 °C)	2.544 (at 25 °C)
Vapor pressure (kPa)	0.4 (at 40 °C)	16 (at 38 °C)	0.58 (at 20 °C)
Melting point (°C)	- 40 – 6	-114.14	-88.6
Boiling point (°C)	150 – 471	78.2	117.6
Flash point (°C)	38	12.8	37
Lower heating value (kJ.kg ⁻¹)	42600	21.09	33116
Cetane number	48	8	16.6

2.2 Apparatus and Procedures

Initial test samples were prepared as diesel, diesel/ethanol blend and diesel/ethanol/1-butanol blend at known compositions. The samples were analyzed in a GC/FID system and the device's parameters and measurement conditions are shown in Table 2. The gas chromatography analysis was performed on a GC-2010 Plus gas chromatograph coupled to a Flame Ionization Detector (FID) with an automatic AOC-20is series injector, all from Shimadzu (Kyoto, Japan). The column used was Rtx®-5 MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm film thickness) with 5% diphenyl and 95% dimethyl polysiloxane from Restek Corporation (Bellefonte, USA). Helium was the carrier gas at a flow rate of 1 mL.min⁻¹. A volume of 1 µL of sample was injected with a 1:20 split ratio. The injector temperature was maintained at 300 °C, the oven temperature was increased from 50 °C to 300 °C at a rate of 10 °C.min⁻¹ and the detector temperature was maintained at 300 °C.

Table 2 – Parameters of GC/FID system

Chromatograph and FID	GC-2010 Plus
Analytical column	Rtx-5MS, 30 m × 0.25 mm ID × film thickness 0.25 µm
Injector	sample volume 1 µL, split ratio 1:20, temperature 30 °C
Carrier gas	helium, 1 mL.min ⁻¹
FID Temperature	50 °C (3 min), gradient 6 °C.min ⁻¹ , 300 °C (5 min)
Software for data collection	GC Solutions Version 2.44

Individual components were identified by injection of individual ethanol and 1-butanol analytical standards at the concentration of 10 mg.mL⁻¹ and previous injection of an external n-alkane standard mixture (n-C₇ to n-C₃₀, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) at the concentration of 1 mg.mL⁻¹. In order to minimize injection errors, the analyte peak areas were adjusted with the respective integration area of the internal standard peak (1-propanol and methyl tricosanoate). Thus, mass fractions were determined from the areas of the corresponding chromatographic peaks, adjusted by the response factors obtained by previous calibration. Calibration curves for ethanol and 1-butanol were measured using standard solutions of these substances in 1-propanol and methyl tricosanoate at five concentrations levels varying from 0 to 50 mg.mL⁻¹, in triplicate. Likewise, the n-alkanes calibration curves were constructed by injecting a dilution series of the n-alkane standard mixture at five concentrations levels varying from 0 to 200 µg.mL⁻¹, in triplicate. The main n-alkanes were quantified, and the results for alcohol fractions and n-alkane fractions were expressed in mg alcohol.g sample⁻¹ and mg n-alkane.g sample⁻¹, respectively.

The biodiesel fraction determination was performed using the method of Visentainer [86]. The fatty acid methyl esters (FAMES) peaks were identified by the comparison of retention time of the reference standards (Supelco 37 Component FAME Mix, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) in the same condition. Subsequently, the FAMES peaks were quantified based on the FID correction factor between the analyte peak and methyl tricosanoate (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) used as internal standard and the results were expressed as mg FAME.g sample⁻¹. Each sample was analyzed at least three times for reliability, and the values reported in the present work are the average ones.

The quantified chemical composition of Diesel S10 is listed in Table 3.

Table 3– Diesel S10 composition.

Retention time (min)	Compounds	Molecular formula	M (g.mol ⁻¹)	Composition (mg.g sample ⁻¹)
<i>n-alkanes</i>				
11.566	n-Nonane	C ₉ H ₂₀	128.25	4.79
13.911	n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	142.28	5.25
15.813	n-Undecane	C ₁₁ H ₂₄	156.31	9.15

17.463	n-Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170.33	10.07
18.955	n-Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	184.36	9.71
20.334	n-Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	198.39	11.01
21.621	n-Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	212.41	10.27
22.835	n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226.44	7.87
23.984	n-Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	240.47	6.51
25.074	n-Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	254.49	4.80
26.112	n-Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	268.52	4.70
27.101	n-Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	282.55	3.65
28.949	n-Docosane	C ₂₂ H ₄₄	310.60	2.65
29.816	n-Tricosane	C ₂₃ H ₄₆	324.63	2.11
30.646	n-Tetracosane	C ₂₄ H ₄₈	338.65	1.77
31.445	n-Pentacosane	C ₂₅ H ₅₀	352.68	1.65
32.215	n-Hexacosane	C ₂₆ H ₅₂	366.71	1.39
32.955	n-Heptacosane	C ₂₇ H ₅₄	380.73	2.69
33.674	n-Octacosane	C ₂₈ H ₅₆	394.76	2.25
34.433	n-Nonacosane	C ₂₉ H ₅₈	408.79	1.82
35.273	n-Triacontane	C ₃₀ H ₆₀	422.81	1.16
	<i>FAMES</i>			
26.393	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45	11.93
28.092	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.47	58.09
28.134	9-Octadecanoic acid (Z,Z)-, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.49	34.31
28.325	Octadecanoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298.50	5.93

The liquid–liquid equilibria data for the systems containing diesel (1) + ethanol (2) + 1-butanol (3) were determined at 278.15 and 303.15 K. The temperatures were chosen as ordinary low and high temperatures found around the globe, in order to evaluate its effect for the LLE of the blends. For determination of LLE data, separatory funnels (250 mL) were used. Known quantities of each component were weighed on a Marte analytical balance, model AY220, with a precision of 0.001 g, and added directly to test tubes with screw caps. The mixtures were maintained under intensive agitation, for 10 min at constant temperature and pressure using a

centrifuge (Eppendorf, model 5804 R) and transferred to the separatory funnels. All systems were left to rest for 24 h with temperature controlled at 278.15 and 303.15 K using a Solab germination chamber with photoperiod, model SL-225, (Piracicaba/SP, Brazil) accurate to $T/K = 0.5$. When the systems reached the equilibrium state, two clear layers, an alcohol-rich phase and a diesel-rich phase, and a well-defined interface were formed. The samples were taken separately from the upper and bottom phase using syringes and the compositions were determined by the GC/FID method described above.

2.3 Modeling procedure

The liquid-liquid equilibrium condition was established by equation 1 [65].

$$x_i^I \gamma_i^I(T, P, x^I) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(T, P, x^{II}) \quad (1)$$

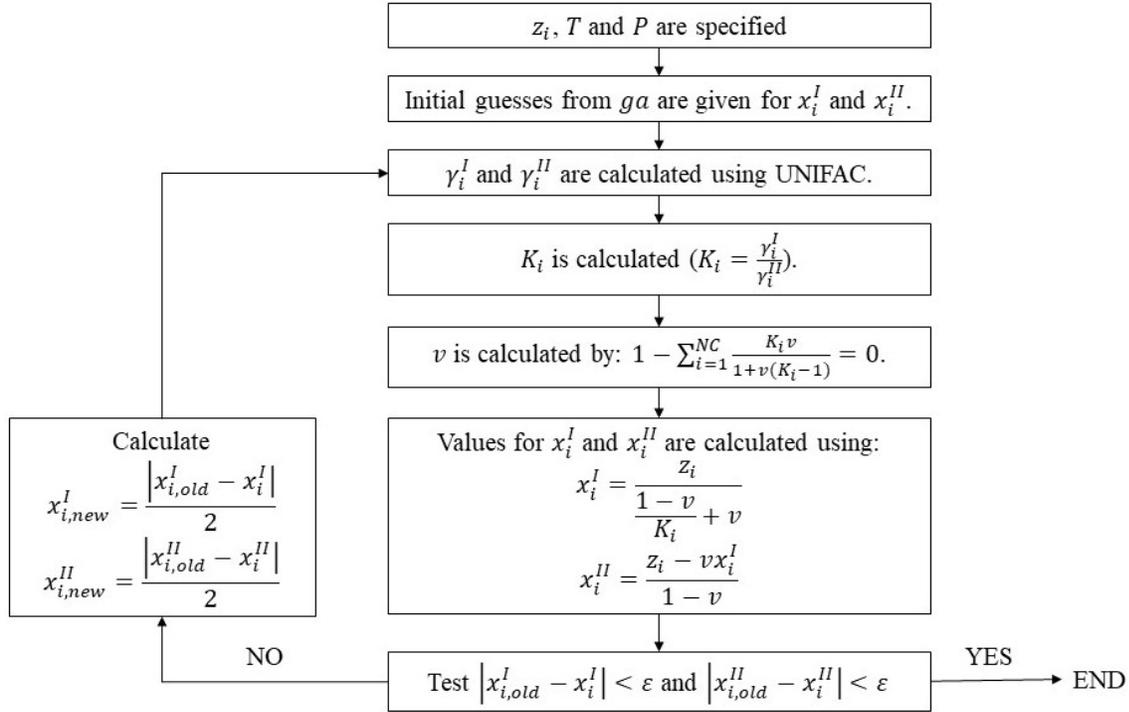
Where x_i^I and γ_i^I are the molar fraction and activity coefficient of the component i in phase I (the same notation is valid for phase II), T and P are the temperature and pressure of the system, and x^I and x^{II} are the vector of compositions of the phases I and II .

The LLE calculations were performed based on a phase stability test. Once instability is observed, a genetic algorithm (*ga*), embedded in MATLAB® as a hybrid function with the *fmincon* function, is performed to find a local unconstrained region of the global minimum. The objective function used for the genetic algorithm is described in equation 2 for phase I, which is the same for phase II. Then, the results obtained by the genetic algorithm were used as initial guess for calculating the multiphase liquid-liquid flash algorithm as described in Figure 1.

$$F = \sum_i X^I x_i^I \log(P_i^{vap} x_i^I \gamma_i^I) \quad (2)$$

Where X^I is the phase fraction for phase I and P_i^{vap} is the vapor pressure for component i .

Figure 1 – Liquid-liquid flash algorithm using UNIFAC.



There are many excess Gibbs energy models to obtain the activity coefficients for LLE calculations. In this work, the UNIFAC-LLE model was used to predict the LLE of the system. The UNIFAC model was developed by Fredenslund et al. [61] and, although it was based on the UNIQUAC equations [60], it is a group contribution model. For the UNIQUAC model, Abrams and Prausnitz [60] considered that a molecule of a component is described by a set of bonded segments, and the number of segments per molecule is represented by r_i . The segments, although they have the same size, by definition, may differ in their external contact area, the parameter q_i is a proportionality parameter for the external surface area. These parameters are also used by the UNIFAC model, which ends up with the activity coefficients given by the summation of the combinatorial and residual parts, being the combinatorial contribution dependent on the sizes and shapes of the molecules, and the residual contribution dependent on the areas and interactions of the groups [61]. The UNIFAC model is given by equations 3, 4 and 5.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,comb} + \ln \gamma_{i,res} \quad (3)$$

$$\ln \gamma_{i,comb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (4)$$

$$\ln \gamma_{i,res} = \sum_k v_k (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (5)$$

Where γ_i is the activity coefficient of the component i and the subscripts *comb* and *res* represent the combinatorial and residual parts; z represents the number of coordination; Φ_i and θ_i represent the volumetric fraction and the area fraction of the component i . Φ_i , θ_i and l_i are given by equations 6, 7 and 8 and $z = 10$.

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (6)$$

$$\theta_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (7)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (8)$$

Where r_i and q_i are given by equations 9 and 10. R_k and Q_k are the group volume and surface area parameters, which are obtained from molecular van der Waals volumes and molecular surface areas, and are available in literature. v_k is the number of functional groups k present on the component i .

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (9)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (10)$$

And where Γ_k is the group residual activity coefficient, and $\Gamma_k^{(i)}$ is the residual activity coefficient of group k in a solution containing only molecules of type i . Therefore, the main difference between the UNIQUAC and UNIFAC is that the latter uses a solution-of-groups concept for the residual contribution. The group residual activity coefficient Γ_k is computed as equation 11.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln(\sum_m \theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (11)$$

Equation 10 also holds for $\Gamma_k^{(i)}$. θ_m and Ψ_{mn} are given by equations 12 and 13.

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (12)$$

$$\Psi_{mn} = e^{-\left(\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right)} = e^{-\left(\frac{a_{mn}}{T}\right)} \quad (13)$$

Where X_m is the mole fraction of group m in the mixture, U_{mn} is a measure of the energy of interaction between the groups m and n , and R is the gas constant. The a_{mn} is the parameter that must be evaluated from experimental data and has units of degrees Kelvin.

Fredenslund et al. [61] have shown in their work that the use of the UNIFAC method for new mixtures, without previous parameters estimation, can provide satisfactory results if the groups contained in the mixture have already been studied. This provides a great advantage,

meaning that not every mixture needs to be in the database, only its groups' interactions, which is much more feasible.

To validate the pseudo-pure component methodology and certify the accuracy of the obtained model, the experimental LLE data were used for the pseudoternary system of diesel/ethanol/1-butanol at 278.15 and 303.15 K. For diesel S10, ten n-alkanes plus four biodiesel molecules of its composition were considered individually for UNIFAC modeling calculations, as shown in Table 4. However, in ternary diagram representations, diesel was grouped by the addition of each individual mass fraction and the systems were graphically represented as a pseudoternary system containing diesel (1) + ethanol (2) + 1-butanol (3).

Table 4 – Diesel S10 considered composition for calculations.

Compounds	Condensed structural formula	w_i
<i>n-alkanes</i>		
n-Nonane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	0.0536
n-Decane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	0.0588
n-Undecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	0.1025
n-Dodecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	0.1128
n-Tridecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	0.1088
n-Tetradecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	0.1233
n-Pentadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	0.1150
n-Hexadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	0.0882
n-Heptadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	0.0729
n-Octadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	0.0537
<i>FAMES</i>		
Hexadecanoic acid, methyl ester	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$	0.0119
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	0.5809
9-Octadecanoic acid (Z,Z)-, methyl ester	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	0.0343
Octadecanoic acid, methyl ester	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3$	0.0059

w_i = mass fraction

The functional molecular groups selected to represent the studied system were “CH₃”, “CH₂” and “CH” for diesel fuel, addition of “CH=CH” and “CH₃COO” for biodiesel (FAMES) and addition of “OH” for alcohols. Table 5 shows the group volume and surface area parameters and the binary interaction parameters for LLE updated by Magnussen et al. [62] and the UNIFAC correlated parameters estimated in this work. The UNIFAC correlated parameters, a_{mn} , were estimated by an optimization using the *particleswarm* and *fmincon* functions embedded in MATLAB® to find the region of the global minimum of the objective function, which is described in equation 14. The particle swarm is an optimization algorithm that determines the parameter value within an interval between pre-defined superior and inferior limits. When comparing to the genetic algorithm used to obtain the initial guess of the region of the global minimum, the particle swarm searches the minimum in a specific interval, which helps to reduce randomness through each new interaction.

$$F = \sum_k \sum_i (x_{i,exp} - x_{i,calc}) \quad (14)$$

Table 5 – UNIFAC-LLE structural molecular groups and binary interaction parameters for diesel/biodiesel/alcohol blends.

Structural molecular groups						
	CH ₃	CH ₂	CH	CH=CH	CH ₃ COO	OH
Volume (R_k)	0.9011	0.6744	0.4469	1.1167	1.9031	1.000
Surface area (Q_k)	0.848	0.540	0.228	0.867	1.728	1.200
Binary interaction parameters						
UNIFAC-LLE						
	CH ₃	CH ₂	CH	CH=CH	CH ₃ COO	OH
CH ₃	0.000	0.000	0.000	74.54	972.4	644.6
CH ₂	0.000	0.000	0.000	74.54	972.4	644.6
CH	0.000	0.000	0.000	74.54	972.4	644.6
CH=CH	292.3	292.3	292.3	0.000	-577.5	724.4
CH ₃ COO	-320.1	-320.1	-320.1	485.6	0.000	180.6
OH	328.2	328.2	328.2	470.7	195.6	0.000
UNIFAC correlated parameters						
	CH ₃	CH ₂	CH	CH=CH	CH ₃ COO	OH
CH ₃	0.000	0.000	0.000	58.80	1204.2	702.5
CH ₂	0.000	0.000	0.000	58.80	1204.2	702.5

CH	0.000	0.000	0.000	58.80	1204.2	702.5
CH=CH	317.3	317.3	317.3	0.000	-574.3	568.0
CH ₃ COO	-240.1	-240.1	-240.1	558.2	0.000	168.4
OH	246.2	246.2	246.2	404.7	185.6	0.000

2.4 Statistical analysis

The quality of the experimental method was assured by the calculation of recovery and its precision following the EU Commission [95]. The recovery (R) of the method, calculated by equation 15, was assessed by additions of known amounts of the analytes to a blank matrix of commercial Diesel S10 in seven known concentrations in sextuplicate. The precision was expressed as the coefficient of variation (CV), calculated by equation 16, between the replicates in each point. At the concentration levels used in this work, the acceptance criteria for precision was determined by coefficient of variation with values less than or equal to 10%. For recovery, values between 80% and 120% were considered satisfactory.

$$R(\%) = \frac{\text{Concentration Obtained by the Instrument}}{\text{Expected Concentration}} \times 100 \quad (15)$$

$$CV(\%) = \frac{\text{Standard Deviation}}{\text{Mean}} \times 100 \quad (16)$$

The quality of the thermodynamic modeling and its prediction accuracy were measured by comparing the experimental data and the results predicted by the model, calculated by the average absolute deviation (AAD) and the average relative deviation ($\%ARD$), expressed by equations 17 and 18 respectively.

$$AAD = \frac{1}{NY} \sum_{k=1}^{NY} |w_k^{exp} - w_k^{calc}| \quad (17)$$

$$\%ARD = \frac{1}{NY} \frac{\sum_{k=1}^{NY} |w_k^{exp} - w_k^{calc}|}{w_k^{exp}} \times 100 \quad (18)$$

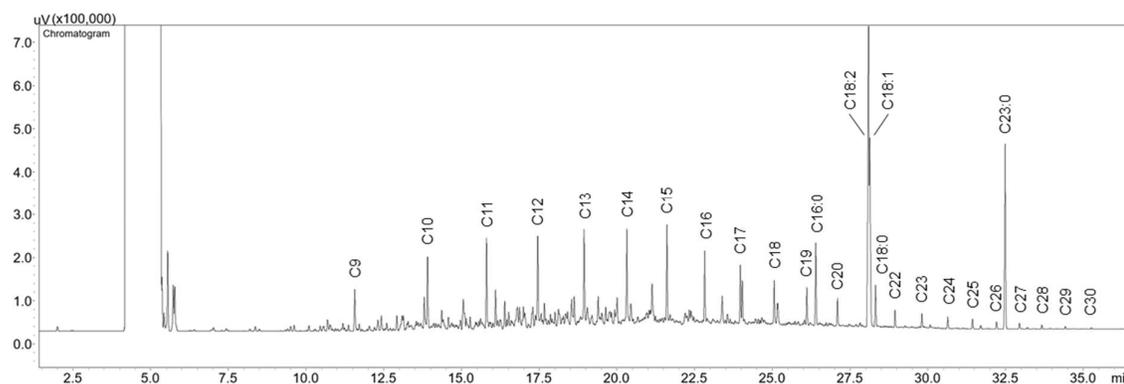
Where NY is the number of experimental points and w_k^{calc} and w_k^{exp} are the calculated and experimental mass fraction for the experimental point k .

3. Results and Discussion

3.1 Diesel composition

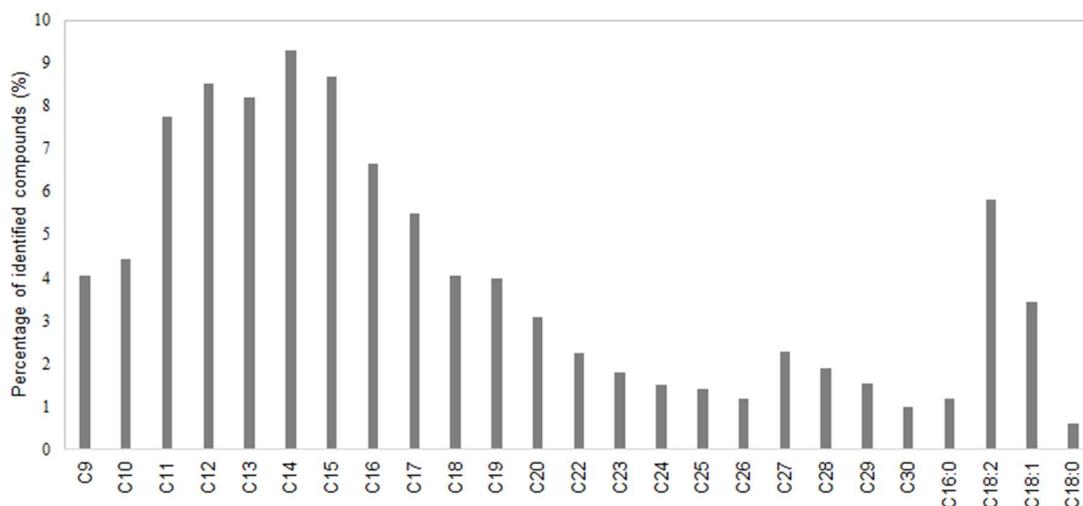
The present study analyzed Diesel S10 with 12% v/v of biodiesel and its alcohol blends through GC/FID. The characteristic of the fuel blends was considered to choose an adequate capillary column for the GC method. Since the n-alkane content in low sulfur diesel fuel corresponds to approximately 30% of its composition, the fuel was quantified only for n-alkanes and FAMES. The analytical method employed in this work successfully separated the quantified diesel compounds with satisfactory resolution as it can be seen in Figure 2, which shows the chromatogram of Diesel S10 from GC/FID. By comparing to Liang et al. [70], the chromatogram generated in this study has presented a significant improvement on the baseline, due to the reducing of disturbances by the adjustment of the method.

Figure 2 – Diesel fuel S10 chromatogram. Peaks C9-C30: n-alkanes. Peaks C16:0 and C18:2-C18:0: FAMES. Peak C23:0: methyl tricosanoate.



Since there is a relation to the retention time and the molecular weight, the peaks from C₉ to C₃₀ correspond to the n-alkanes varying from nonane to triacontane. Between the n-alkanes, the peaks C_{16:0} and C_{18:2} to C_{18:0} correspond to the FAMES (Hexadecanoic acid, methyl ester, 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester, 9-Octadecanoic acid (Z,Z)-, methyl ester and Octadecanoic acid, methyl ester, respectively) and the peak C_{23:0} correspond to the internal standard methyl tricosanoate. Figure 3 shows the percentage of the compounds identified on the sample of diesel fuel. Biodiesel (sum of FAMES) corresponds to approximately 11% w/w of the blend and almost 50% w/w of the identified compounds are from C₁₁ to C₁₆.

Figure 3 – Percentage of identified compounds in Diesel S10.



The alcohol peaks on the diesel/alcohol blends analysis were identified up to 4 minutes because of two main reasons: ethanol and 1-butanol are significantly lighter than the other compounds found in diesel fuel in terms of molecular weight and both have significantly greater polarity than the stationary phase of the column, thus they eluted with shorter retention times, reaching the detector before the isooctane. Similar results were obtained by Hönig et al. [78], which developed a GC/FID method for the identification and quantification of diesel/alcohol fuel blends with no biodiesel in their content. The retention time for ethanol was 1.97 minutes and for butanol was 3.66 minutes. Figure 4 and Figure 5 show chromatograms of diesel/ethanol fuel blend and diesel/ethanol/1-butanol fuel blend, respectively. The chromatograms also indicate the solvent peak at 5.27 minutes and internal standards peaks at 2.77 minutes for 1-propanol and 32.5 minutes for methyl tricosanoate. All chromatograms were terminated after 44 minutes. Furthermore, the present method also elucidated some impurities in the isooctane used as solvent.

Figure 4 – Diesel/ethanol fuel blend chromatogram.

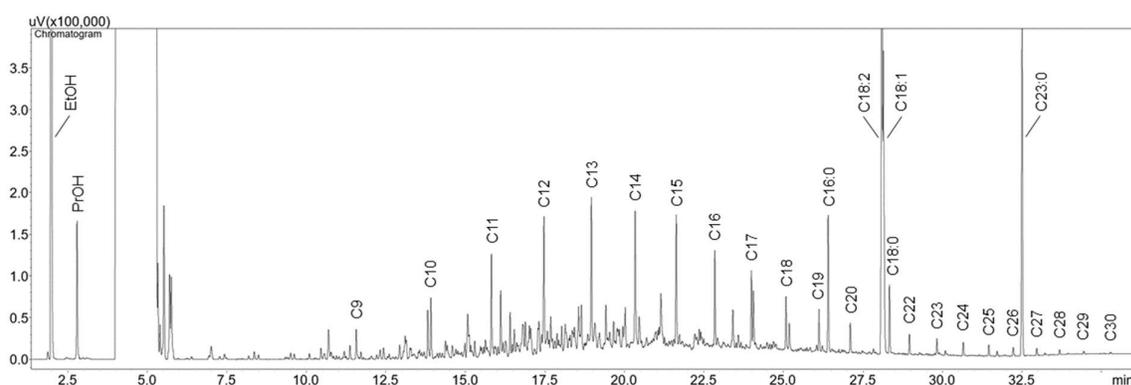
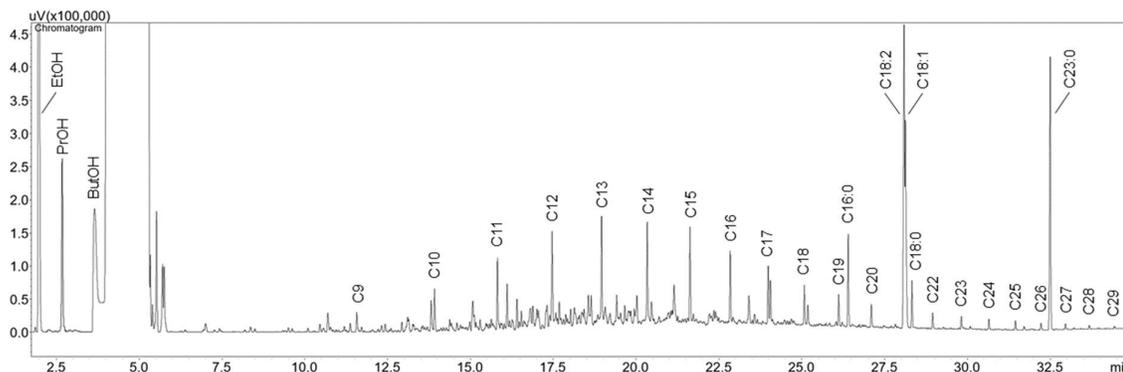


Figure 5 – Diesel/ethanol/1-butanol fuel blend chromatogram.



The alcohol content of samples of diesel/alcohol blends of known composition was quantified following the methodology described in Subsection 2.2. Table 6 compares the known composition at the first column and the percentage of the quantified composition at the second and third columns. The following data in Table 6 represent the coefficient of variation (*CV*) and recovery (*R*) for each fuel blend. The concentration columns are in agreement and the calculated *CV* and *R* are respectively 0.0587% and 99.07% for ethanol and 0.0916% and 95.04% for butanol. The inferior quality obtained by the quantification of 1-butanol may be explained by the partial overlapping of the alcohol peak with the solvent in the chromatogram. This happens because the analytical mechanism of separation between the molecules in a Rtx-5MS column considers the boiling points, which are relatively close for 1-butanol and isooctane (117.6 and 99 °C, respectively). Although the quantification for 1-butanol has reached inferior quality, the method used in this work has proven to be effective for the quantification of the compounds.

Table 6 – Alcohol content in diesel-alcohol fuel blends.

Fuel blend ^a	Alcohol Percentage ^a		Ethanol		Butanol	
	Ethanol	Butanol	CV (%)	R (%)	CV (%)	R (%)
95% Diesel + 5% Ethanol	5.76	0.00	0.045	115.2	-	-
90% Diesel + 10% Ethanol	9.27	0.00	0.150	92.7	-	-
90% Diesel + 5% Ethanol + 5% Butanol	5.53	4.31	0.030	110.6	0.109	86.2
89% Diesel + 10% Ethanol + 1% Butanol	9.59	0.99	0.094	95.9	0.208	99.2
80% Diesel + 10% Ethanol + 10% Butanol	8.94	11.14	0.052	89.4	0.038	111.4

67% Diesel + 30% Ethanol + 3% Butanol	28.30	2.92	0.037	94.3	0.028	97.2
45% Diesel + 50% Ethanol + 5% Butanol	47.68	4.87	0.003	95.4	0.075	81.2
Average			0.0587	99.07	0.0916	95.04

^a Percentages in % w/w

3.2 Liquid liquid equilibria

In order to test the prediction capability of the UNIFAC group contribution method using the LLE group interaction parameters published by Magnussen et al. [62] for diesel/alcohol blends, the model was primarily applied to simulate the stability of diesel/ethanol blends at 278.15 and 303.15 K. An instability of the mixture was observed with 13% and 16% w/w of ethanol at the correspondent temperatures, demonstrating the temperature effect as expected: when the temperature increases the blend becomes more stable and the solubility of ethanol in the diesel fuel also increases [96]. This means that ethanol could be blended directly to diesel fuel in mass concentrations up to 13% for a one stable phase for temperatures above 278.15 K. Similar results were proposed by Lapuerta et al. [96], who suggested the use of diesel fuel blends with bioethanol contents up to 10% v/v in countries where winter temperatures rarely fall to 268.15 K. The values of ethanol percentages in diesel fuel blend obtained by the simulation are also in agreement with percentages endorsed by other authors. Torres-Jimenez et al. [14] tested the physical and chemical properties of ethanol/diesel fuel blends and recommended a blend of up to 15% v/v ethanol for diesel engines once flash point and blend stability are improved by the use of additives. In a previous study, Kwanchaeron et al. [37] tested the solubility, fuel properties and emission characteristics of a diesel/biodiesel/ethanol blend, in which biodiesel was used as an effective additive for diesohol emulsions of up to 15% of ethanol in diesel fuel, and the intersolubility of the components decreased with decreasing temperature. Moreover, the authors found higher cetane index and most acceptable fuel properties and reduction of emissions for the blend of 80% diesel, 15% biodiesel and 5% ethanol. Meanwhile, in systems containing 1-butanol, the mass percentage of alcohol for one stable phase is higher. That can be explained taking into account that the compounds in diesel fuel are non-polar and consequently 1-butanol (less polar) is more miscible in diesel than ethanol.

The method described in Subsection 2.2 was then applied to obtain the liquid liquid equilibria data for the diesel/ethanol/1-butanol systems. Heterogeneous region was used in the selection of the global compositions needed for tie-lines measurements. Mass compositions of initial solutions of the system were chosen so that experimental compositions of coexisting phases (tie-lines) were ordered uniformly. Liquid–liquid equilibria data at atmospheric pressure for the studied system at 278.15 and 303.15 K are presented in Table 7. The accuracy and precision of the experimental data were calculated by the standard deviations of the analytical measurements, which was estimated in mass fraction for the equilibrium data 0.0066 for ethanol and 0.0013 for 1-butanol, indicating good accuracy of the analytical procedure.

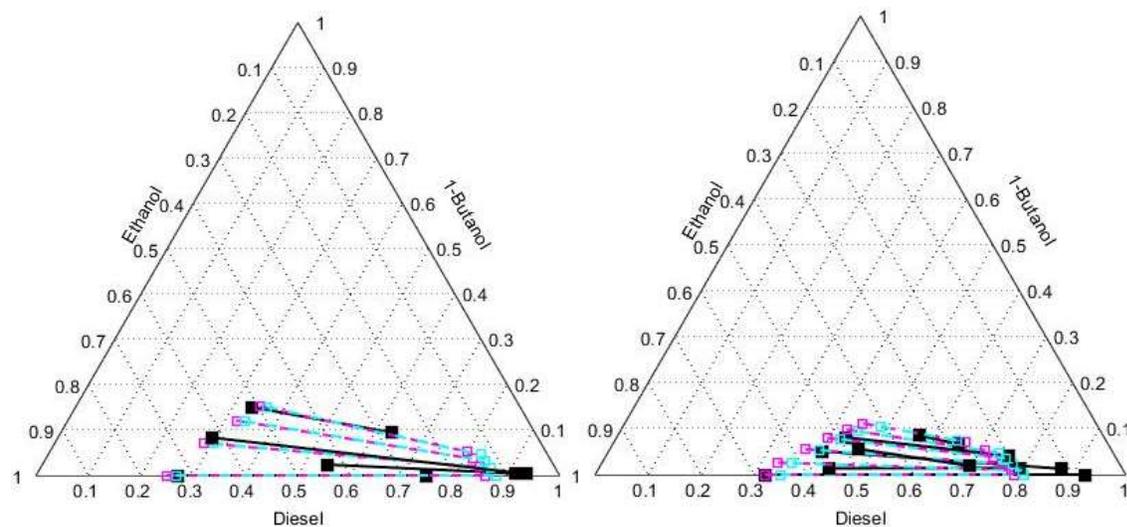
Table 7 – LLE data for the ternary system diesel (1) + ethanol (2) + 1-butanol (3).

T (K)	Overall composition			Alcohol-rich phase			Diesel-rich phase		
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
278.15	0.7198	0.2802	0.0000	0.2694	0.7306	0.0000	0.7451	0.2549	0.0000
	0.7198	0.2502	0.0300	0.5446	0.4314	0.0240	0.9139	0.0817	0.0044
	0.7399	0.2102	0.0499	0.2947	0.6218	0.0835	0.9347	0.0618	0.0035
	0.7201	0.2100	0.0700	0.3357	0.5133	0.1510	0.6318	0.2736	0.0946
303.15	0.7000	0.3000	0.0000	0.3215	0.6785	0.0000	0.9243	0.0757	0.0000
	0.4999	0.4801	0.0200	0.4341	0.5520	0.0139	0.7944	0.1911	0.0144
	0.6800	0.2900	0.0300	0.4016	0.5474	0.0510	0.8725	0.1147	0.0128
	0.6400	0.3100	0.0500	0.4314	0.4873	0.0813	0.7592	0.1998	0.0410
	0.5998	0.3302	0.0700	0.4669	0.4769	0.0562	0.6970	0.2840	0.0190
	0.4992	0.3986	0.1022	0.5685	0.3463	0.0852	0.6507	0.2826	0.0667

The corresponding phase equilibrium ternary diagrams are presented in Figures 6a and 6b. The compositions of each phase in equilibrium present a tendency that forms a phase envelope to separate the stable from the unstable region. The diagrams reveal a lack of this tendency, which can be explained by a possible experimental error, in which the temperature of the blend appears to alter the accuracy of the phase envelope, as the higher temperature showed a greater tendency. The effect of the temperature on the system can be observed, since an increase in the temperature reduces the biphasic unstable region. The predicted tie-lines given in these figures were calculated using the Rachford-Rice method [97], which was originally developed for flash calculations of the vapor-liquid equilibria but it can also be used for LLE [98]. The UNIFAC

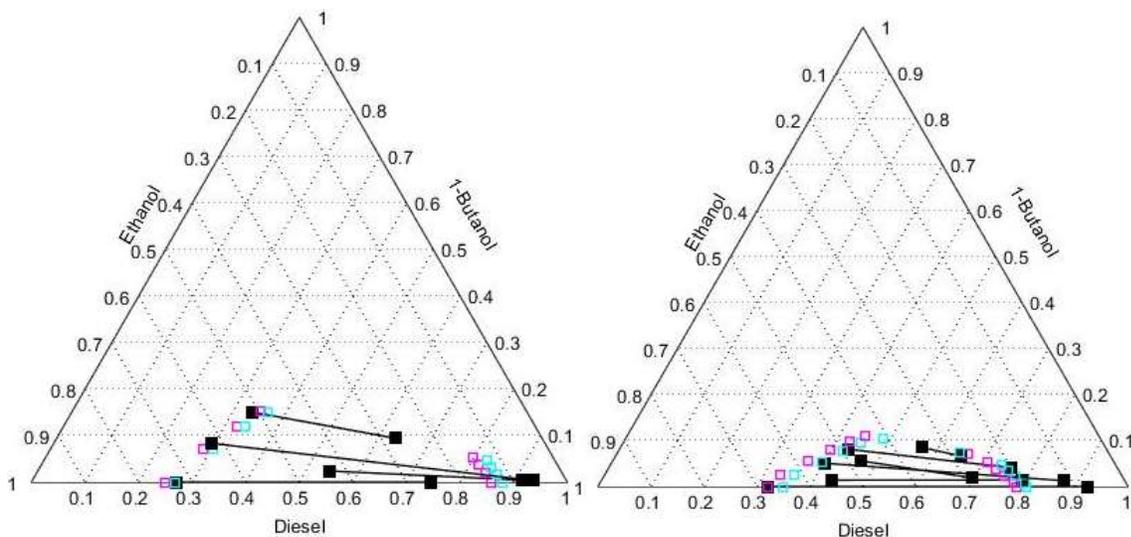
model for LLE [62] and correlated parameters was used to calculate the activity coefficients and the components considered for diesel fuel are listed in Table 5 in Subsection 2.3.

Figure 6 – Experimental (black) and UNIFAC-LLE calculated (magenta), UNIFAC correlated calculated (cyan) LLE data for diesel + ethanol + 1-butanol at 278.15 and 303.15 K.



(a) At 278.15 K

(b) At 303.15 K



(c) At 278.15 K

(d) At 303.15 K

The average deviations between the experimental and predicted compositions was analyzed for each compound in each phase and also for the global system as presented in Tables 8 and 9. Both models showed a good agreement with the experimental data, while as expected the UNIFAC correlated has reached more accurate values as the ARD% for all compounds have

decreased when comparing to UNIFAC-LLE. This indicates that by estimating the UNIFAC parameters, results closer to reality can be achieved. The greater discrepancies from the experimental data are the 1-butanol concentrations, which can be explained by an experimental error as mentioned earlier, considering that the 1-butanol peak overlaps with solvent in the chromatogram and that low concentrations can be difficult to detect with precision. Another fact to be noticed as experimental discrepancies is the lack of tendency of the tie-lines, which does not occur in the calculations. In spite of some divergences, it has been demonstrated that the method of considering diesel fuel a mixture itself can be used to predict LLE data of systems containing diesel/alcohol blends.

Table 8 – Statistical analysis for the ternary system diesel + ethanol + 1-butanol at 278.15 and 303.15 K, global and each compound.

UNIFAC-LLE				
Temperature (K)	Sum of Residues	AAD	ARD (%)	Compound
278.15	1.6748	0.0698	86.51	Global
	0.7977	0.0997	16.46	Diesel
	0.7005	0.0875	46.33	Ethanol
	0.1767	0.0294	262.33	1-Butanol
303.15	1.4058	0.0391	27.78	Global
	0.6558	0.0547	9.01	Diesel
	0.6067	0.0506	31.33	Ethanol
	0.1433	0.0143	51.59	1-Butanol
Average	1.5403	0.0544	57.15	Global
UNIFAC correlated				
Temperature (K)	Sum of Residues	AAD	ARD (%)	Compound
278.15	1.6576	0.0691	76.71	Global
	0.7921	0.0990	16.66	Diesel
	0.6926	0.0866	40.74	Ethanol
	0.1729	0.0216	172.71	1-Butanol
303.15	1.0877	0.0302	23.61	Global
	0.4823	0.0402	6.53	Diesel

	0.4720	0.0393	24.95	Ethanol
	0.1334	0.0111	39.34	1-Butanol
Average	1.3727	0.0496	50.16	Global

Table 9 – Statistical analysis for the ternary system diesel + ethanol + 1-butanol at 278.15 and 303.15 K, each phase and each compound.

UNIFAC-LLE							
Alcohol-rich phase				Diesel-rich phase			Compound
Temperature (K)	Sum of Residues	AAD	ARD (%)	Sum of Residues	AAD	ARD (%)	
278.15	0.7243	0.0604	31.49	0.9505	0.0792	141.53	Global
	0.3225	0.0806	17.28	0.4752	0.1188	15.65	Diesel
	0.3150	0.0787	16.45	0.3854	0.0964	76.21	Ethanol
	0.0868	0.0289	81.01	0.0899	0.0300	443.66	1-Butanol
303.15	0.6717	0.0373	18.41	0.7341	0.408	37.14	Global
	0.3344	0.0557	11.78	0.3214	0.0536	6.24	Diesel
	0.2509	0.0418	9.39	0.3558	0.0593	53.28	Ethanol
	0.0864	0.0173	40.88	0.0569	0.0114	62.30	1-Butanol
UNIFAC correlated							
Alcohol-rich phase				Diesel-rich phase			Compound
Temperature (K)	Sum of Residues	AAD	ARD (%)	Sum of Residues	AAD	ARD (%)	
278.15	0.7072	0.0589	30.85	0.9504	0.0792	122.57	Global
	0.3168	0.0792	17.19	0.4753	0.1188	16.15	Diesel
	0.3072	0.0768	16.05	0.3854	0.0964	65.44	Ethanol
	0.0832	0.0208	59.30	0.0897	0.0224	286.13	1-Butanol
303.15	0.4797	0.0266	15.03	0.6080	0.0338	32.19	Global
	0.2244	0.0357	7.82	0.2679	0.0446	5.25	Diesel
	0.1898	0.0316	6.86	0.2822	0.0470	43.04	Ethanol
	0.0755	0.0126	30.40	0.0579	0.0097	48.27	1-Butanol

Since it is not recommended the use of higher fractions of 1-butanol (above 10%) for diesel fuel blends as it can deteriorate autoignition properties of the blend and lower kinematic viscosity [15], a blend of 80% w/w diesel (with 12% v/v biodiesel), 13% w/w ethanol and 7% w/w 1-butanol at any of the tested temperatures are found to be in one stable phase and can be recommended for the use in diesel engines although further experiments in diesel engines is needed for confirmation.

4. Conclusion

To reduce vehicle emissions, the use of fuel additives has been one of the most attractive solutions. Biodiesel and alcohols have been used to partly replace petroleum fuel, reduce toxic emissions and restrain emission of CO₂. The addition of alcohols may cause phase separation between the fuels and can result in serious consequences on the engine operation, implying the importance of liquid-liquid equilibria simulation to analyze if the components of a mixture form one stable phase or a two-phase solution and to delimitate the unstable area. Since thermodynamic models consider the components of the mixture to the LLE, the knowledge of the composition of diesel fuel and its blends is mandatory. Although there are many analytical methods studied for diesel fuel samples that use different mechanisms of separation, GC usually provides a higher specificity and sensitivity. The chemical composition of low sulfur commercial diesel fuel with 12% v/v biodiesel was investigated combining GC/FID to provide a greater precision for quantification. The method determined the distillation profile of the fuel and its fatty acid methyl esters content, proving efficiency to identify and quantify diesel fuel blends. A mixture of 21 n-alkanes plus 4 FAMEs was detected and the higher percentages were found to be between n-undecane (C₁₁) and n-hexadecane (C₁₆). The verified method also showed accuracy for the alcohol content, such as ethanol and 1-butanol, in diesel/biodiesel/alcohol fuel blends, as their quantification was in agreement to the samples of known composition and the calculated CV and R are respectively 0.0587% and 99.07% for ethanol and 0.0916% and 95.04% for butanol. Hence, this analytical method can be used to establish either the alcohol content of a diesel fuel blend or the composition of the fuel.

Liquid-liquid equilibrium data for diesel/ethanol/1-butanol system was measured at 278.15 and 303.15 K in order to determine the heterogeneous region of the blend. The calculated and the experimental data were found to be in acceptable agreement with better results for UNIFAC

correlated. The LLE data indicate that the instability region is affected by temperature, as increasing temperature increases the miscibility of the blend and alcohol content. Although the diesel fuel used in this work presented 12% v/v of biodiesel in its content, the presence of hydrocarbons (nonpolar molecules in diesel) hinders the miscibility with alcohols of small chains due to the polarity of the molecules. That explains why a higher content of ethanol contributed to the formation of an unstable mixture. Systems containing 1-butanol presented a greater mass percentage of alcohol for one stable phase, due to a higher carbon chain of the alcohol comparing to ethanol, which contributes to a decrease in the polar character of the molecule. The study found that blends with mass concentrations of less than 13% of ethanol can be commercially used at temperatures higher than 278.15K, as there is one-phase solution. A blend of 80% w/w diesel (with 12% v/v biodiesel), 13% w/w ethanol and 7% w/w 1-butanol at any of the tested temperatures are also found to be in one stable phase and can be recommended for the use in diesel engines as long as further experiments in diesel engines are tested for confirmation. Beyond that, the method of considering diesel fuel a mixture itself for UNIFAC-LLE and UNIFAC correlated calculations was successfully used to predict liquid liquid equilibria data of systems containing diesel/alcohol blends and it can be applied to other thermodynamic modeling simulations.

References

- [1] E. Giakoumis, C. Rakopoulos, A. Dimaratos, D. Rakopoulos, Exhaust emissions with ethanol or n-butanol diesel fuel blends during transient operation: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 17 (2013) 170–90. doi:10.1016/j.rser.2012.09.017.
- [2] US-EPA, Clean air act, 09/2020. URL: <https://www.epa.gov/clean-air-act-overview/clean-air-act-text>.
- [3] B. Blackwelder, K. Coleman, S. Colunga-Santoyo, J. Harrison, D. Wozniak, The volkswagen scandal. Case study, University of Richmond: Robins School of Business (2016).
- [4] L. Li, A. McMurray, J. Xue, Z. Liu, M. Sy., Industry-wide corporate fraud: The truth behind the volkswagen scandal, *Journal of Cleaner Production* 172 (2017) 3167–75. doi:10.1016/j.jclepro.2017.11.051.
- [5] W. Majewski, M. Khair, D. Rakopoulos, Diesel emissions and their control, SAE International (2006).
- [6] J. Kagawa, Health effects of diesel exhaust emissions – a mixture of air pollutants of worldwide concern, *Toxicology* 181-182 (2002) 349–53. doi:10.1016/s0300-483x(02)00461-4.

- [7] N. Ribeiro, A. Pinto, C. Quintella, G. da Rocha, L. Teixeira, L. Guarieiro, M. Rangel, M. Veloso, M. Rezende, R. da Cruz, A. de Oliveira, E. Torres, J. de Andrade, The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review, *Energy & Fuels* 21 (2007) 2433–45. doi:10.1021/ef070060r.
- [8] A. Ulrich, A. Wichser, Analysis of additive metals in fuel and emission of diesel vehicles with and without particle traps, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 71–81. doi:10.1007/s00216-003-2054-3.
- [9] B. He, S. Shuai, J. Wang, H. He, The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 4965–71. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.08.029.
- [10] G. Yanfeng, L. Shenghua, G. Hejun, H. Tiegang, Z. Longbao, A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions, *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 202–7. doi:10.1016/j.applthermaleng.2006.04.021.
- [11] M. Gurü, U. Karakaya, D. Altıparmak, A. Alicilar, Improvement of diesel fuel properties by using additives, *Energy ConVers. Manage.* 43 (2002) 1021–5. doi:10.1016/S0196-8904(01)00094-2.
- [12] C.D. Rakopoulos, K.A. Antonopoulos, D.C Rakopoulos. Experimental heat release analysis and emissions of a HSDI diesel engine fueled with ethanol-diesel fuel blends. *Energy* 32 (2007) 1791–808. doi:10.1016/j.energy.2007.03.005.
- [13] I.B.C. de Aguiar, T.R.M. Souza, M.A.M. Justino, A. de Oliveira. Performance and emissions of a diesel engine fueled by diesel oil-ethanol-n-butanol blends. *SAE International* (2017) - Tech Pap Ser. 2017-36-0342.
- [14] E. Torres-Jimenez, M.S. Jerman, A. Gregorc, I. Lisec, M.P. Dorado, B. Kegl. Physical and chemical properties of ethanol-diesel fuel blends. *Fuel* 90 (2011) 795-802. doi:10.1016/j.fuel.2010.09.045.
- [15] H. Kuszewski. Physical and chemical properties of 1-butanol-diesel fuel blends. *Energy Fuels* 32 (2018) 11619-11631. doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b02912.
- [16] J. Huang, Y. Wang, S. Li, A.P. Roskilly, H. Yu, L. Huifen. Experimental investigation on the performance and emissions of a diesel engine fuelled with ethanol diesel blends. *Appl. Therm. Eng.* 29 (2009) 2484-2490. doi:10.1016/j.applthermaleng.2008.12.016.
- [17] A. Atmanli. Comparative analyses of diesel-waste oil biodiesel and propanol, n-butanol or 1-pentanol blends in a diesel engine. *Fuel* 176 (2016) 209-215. doi:10.1016/j.fuel.2016.02.076.
- [18] Y. Yoshimoto, E. Kinoshita, L. Shanbu, T. Ohmura. Influence of 1-butanol addition on diesel combustion with palm oil methyl ester/gas oil blends. *Energy* 61 (2013) 44-51. doi:10.1016/j.energy.2012.11.039.
- [19] A.C. Hansen, Q. Zhang, P.W.L. Lyne. Ethanol – diesel fuel blends – a review. *Bioresource Technology* 96 (2005) 277–285. doi:10.1016/j.biortech.2004.04.007.

- [20] H. Li, S. Xia, H. Luo, P. Ma. Experimental and computational study on the compatibility of biodiesel/diesel/methanol blended fuel. *Fuel* 173 (2016) 52-59. doi:10.1016/j.fuel.2016.01.036
- [21] I. de Oliveira, A. Caires, K. Baskarc, S. Ponnusamyd, P. Lakshmanane, V. Veerappan, Biodiesel as an additive for diesel-ethanol (diesohol) blend: physicalchemical parameters and origin of the fuels' miscibility, *Fuel* 263 (2020) 116753. doi:10.1016/j.fuel.2019.116753.
- [22] H. Imdadul, H. Masjuki, M. Kalam, N. Zulkifli, A. Alabdulkarem, M. Rashed, Y. Teoh, H. How, Higher alcohol–biodiesel–diesel blends: An approach for improving the performance, emission, and combustion of light-duty diesel engine., *Energy Conversion and Management* 111 (2016) 174–85. doi:10.1016/j.enconman.2015.12.066.
- [23] S. Kumar, J. Cho, J. Park, I. Moon, Advances in diesel–alcohol blends and their effects on the performance and emissions of diesel engines, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 22 (2013) 46–72. doi:10.1016/j.rser.2013.01.017.
- [24] O. Emiroglu, M. S. en, Combustion, performance and emission characteristics of various alcohol blends in a single cylinder diesel engine, *Fuel* 212 (2018) 34–40. doi:10.1016/j.fuel.2017.10.016.
- [25] O. Emiroglu, M. S, en, Combustion, performance and exhaust emission characterizations of a diesel engine operating with a ternary blend (alcohol-biodiesel-diesel fuel), *Applied Thermal Engineering* 133 (2018) 371–80. doi:10.1016/j.applthermaleng.2018.01.069.
- [26] R. Niculescu, A. Clenci, V. Iorga-Siman, Review on the use of diesel–biodiesel alcohol blends in compression ignition engines, *Energies* 12 (2019) 1194. doi:10.3390/en12071194.
- [27] X. Wang, C. Cheung, Y. Di, Z. Huang, Diesel engine gaseous and particle emissions fueled with diesel-oxygenate blends, *Fuel* 94 (2012) 317–23. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.016.
- [28] X. Shi, Y. Yu, H. He, S. Shuai, J. Wang, R. Li, Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine, *Fuel* 84 (2005) 1543–9. doi:10.1016/j.fuel.2005.03.001.
- [29] L. Zhu, C. Cheung, W. Zhang, Z. Huang, Emissions characteristics of a diesel engine operating on biodiesel and biodiesel blended with ethanol and methanol, *Science of the Total Environment* 408 (2010) 914–21. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.10.078.
- [30] A. Hansen, D. Kyritsis, C. Lee, Characteristics of biofuels and renewable fuel standards. Biomass to biofuels—strategies for global industries, Oxford: Blackwell Publishing, 2009.
- [31] A. Markevicius, V. Katinas, E. Perednis, M. Tamasaukiene, Trends and sustainability criteria of the production and use of liquid biofuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 3226–31. doi:10.1016/j.rser.2010.07.015.

- [32] N. Komninou, C. Rakopoulos, Modeling hcci combustion of biofuels: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 1588–620. doi:10.1016/j.rser.2011.11.026.
- [33] A. Agarwal, Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels in internal combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science* 32 (2007) 233–71. doi:10.1016/j.pecs.2006.08.003.
- [34] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C.-F. Lee, J. Ji, Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 4048–106. doi:10.1016/j.rser.2011.06.001.
- [35] B. Ghobadian, H. Rahimi, A. Nikbakht, G. Najafi, T. Yusaf, Diesel engine performance and exhaust emission analysis using waste cooking biodiesel fuel with an artificial neural network, *Renew. Energy* 34 (2009) 976–82. doi:10.1016/j.renene.2008.08.008.
- [36] M. Lapuerta, O. Armas, R. García-Contreras, Effect of ethanol on blending stability and diesel engine emissions, *Energy Fuels* 23(9) (2009) 4343–54. doi:10.1021/ef900448m.
- [37] P. Kwanchareon, A. Luengnaruemitchai, S. Jai-In, Solubility of a diesel–biodiesel–ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine, *Fuel* 86(7-8) (2007) 1053–60. doi:10.1016/j.fuel.2006.09.034.
- [38] K. Mani, E. Sutinyas, Effect on the ignition delay and the characteristics of engine by using biodiesel fuel, *Int. J. Eng. Res.* 5(12) (2016).
- [39] E. Ajav, B. Singh, T. Bhattacharya, Experimental study of some performance parameters of a constant speed stationary diesel engine using ethanol–diesel blends as fuel, *Biomass and Bioenergy* 17 (1999) 357–65. doi:10.1016/S0961-9534(99)00048-3.
- [40] H. Chen, S. Shuai, J. Wang, Study on combustion characteristics and pm emission of diesel engines using ester–ethanol/diesel blended fuels, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 2981–9. doi:10.1016/j.proci.2006.07.130.
- [41] D. Rakopoulos, C. Rakopoulos, E. Kakaras, E. Giakoumis, Effects of ethanol/diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of heavy duty di diesel engine, *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 3155–62. doi:10.1016/j.enconman.2008.05.023.
- [42] R. Cole, R. Poola, R. Sekar, S. Schaus, P. McPartlin, Effects of ethanol additives on diesel particulate and nox emissions, *SAE International* (2001).
- [43] A. Kowalewicz, Eco-diesel engine fuelled with rapeseed oil methyl ester and ethanol. part 1: Efficiency and emission, *Institution of Mechanical Engineers* 219 (2005) 715–23. doi:10.1243/095440705X28295.
- [44] M. Lapuerta, O. Armas, J. Herreros, Emissions from a diesel–bioethanol blend in an automotive diesel engine, *Fuel* 87 (2008) 25–31. doi:10.1016/j.fuel.2007.04.007.

- [45] D. Li, H. Zhen, L. Xingcai, Z. Wugao, Y. Jianguang, Physico-chemical properties of ethanol–diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines, *Renew Energy* 30 (2005) 67–76. doi:10.1016/j.renene.2004.07.010.
- [46] B. Choi, X. Jiang, Y. Kim, G. Jung, C. Lee, I. Choi, C. Song, Effect of diesel fuel blend with n-butanol on the emission of a turbocharged common rail direct injection diesel engine, *Appl. Energy* 146 (2015) 20–8. doi:10.1016/j.apenergy.2015.02.061.
- [47] L. Siwale, L. Kristof, T. Adam, A. Bereczky, A. Penninger, M. Mbarawa, K. Andrei, Performance characteristics of n-butanol diesel fuel blend fired in a turbo-charged compression ignition engine, *J. Power Energy Eng.* 01 (2013) 77–83. doi:10.4236/jpee.2013.15013.
- [48] N. Nabi, A. Zare, F. Hossain, T. Bodisco, Z. Ristovski, R. Brown, A parametric study on engine performance and emissions with neat diesel and diesel-butanol blends in the 13-mode european stationary cycle, *Energy Convers. Manage.* 148 (2017) 251–9. doi:10.1016/j.enconman.2017.06.001.
- [49] L. Siwale, L. Kristof, T. Adam, A. Bereczky, M. Mbarawa, A. Penninger, A. Kolesnikov, Combustion and emission characteristics of n-butanol/diesel fuel blend in a turbo-charged compression ignition engine, *Fuel* 107 (2013) 409–18. doi:10.1016/j.fuel.2012.11.083.
- [50] Z. Chen, J. Liu, Z. Han, B. Du, Y. Liu, C. Lee, Study on performance and emissions of a passenger-car diesel engine fueled with butanol-diesel blends, *Energy* 55 (2013) 638–46. doi:10.1016/j.energy.2013.03.054.
- [51] O. Dogan, The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions, *Fuel* 90 (2011) 2467–72. doi:10.1016/j.fuel.2011.02.033.
- [52] D. Rakopoulos, C. Rakopoulos, E. Giakoumis, A. Dimaratos, D. Kyritsis, Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed di diesel engine, *Energy Convers. Manage.* 51 (2010) 1989–97. doi:10.1016/j.enconman.2010.02.032.
- [53] B. Kumar, S. Saravanan, Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 60 (2016) 84–115. doi:10.1016/j.rser.2016.01.085.
- [54] M. Lapuerta, R. Garcia-contreras, J. Campos-Fernandez, M. Dorado, Stability, lubricity, viscosity, and cold-flow properties of alcohol-diesel blends, *Energy Fuels* 24 (2010) 4497–502. doi:10.1021/ef100498u.
- [55] E. Weber de Menezes, R. da Silva, R. Cataluña, R. Ortega, Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests, *Fuel* 85(5-6) (2006) 815–22. doi:10.1016/j.fuel.2005.08.027.
- [56] Y. Reyes, D. Aranda, L. Santander, A. Cavado, C.R.P.Belchior, Action principles of cosolvent additives in ethanol-diesel blends: stability studies. *Energy Fuels* 23(5) (2009) 2731–5. doi:10.1021/ef8018492.

- [57] M.B. Silveira, F.R. do Carmo, R.S. Santiago-Aguiar, H.B. de Sant'Ana. Ab-diesel: Liquid-liquid equilibrium and volumetric transport properties. *Fuel* 119 (2014) 292-300. doi:10.1016/j.fuel.2013.11.022.
- [58] G. Wilson, Vapor-liquid equilibrium. xi. a new expression for the excess free energy of mixing, *Journal of the American Chemical Society* 86 (1964) 127–30. doi:10.1021/ja01056a002.
- [59] H. Renon, J. Prausnitz, Local compositions in thermodynamics excess functions for liquids mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135–44. doi:10.1002/aic.690140124.
- [60] D. Abrams, J. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 21 (1975) 116–28. doi:10.1002/aic.690210115.
- [61] A. Fredenslund, R. Jones, J. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in non-ideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21 (1975) 1086–99. doi:10.1002/aic.690210607.
- [61] T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, Unifac parameter table for prediction of liquid–liquid equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 331–9. doi:10.1021/i200013a024.
- [63] R. Orye, J. Prausnitz, Multicomponent equilibria – the wilson equation, *Ind. Eng. Chem.* 57 (1965) 5. doi:10.1021/ie50665a005.
- [64] H. Renon, J. Prausnitz, Estimation of parameters for the nrtl equation for excess gibbs energies of strongly nonideal liquid mixtures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 8 (1969) 413–9. doi:10.1021/i260031a019.
- [65] J. Smith, H. V. Ness, M. Abbott, M. Swihart, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 8 ed., McGraw-Hill Education, 2018.
- [66] M. Mafi, B. Mokhtarani, M. Dehghani, Removal of thiophene from model diesel oil with nitrate based ionic liquids at several temperatures, *Journal of Molecular Liquids* 221 (2016) 1104–10. doi:10.1016/j.molliq.2016.06.078.
- [67] H. Hizaddin, M. Hadj-Kali, A. Ramalingam, M. Hashim, Extractive denitrogenation of diesel fuel using ammonium- and phosphonium-based deep eutectic solvents, *J. Chem. Thermodynamics* 95 (2016) 164–73. doi:10.1016/j.jct.2015.12.009.
- [68] A. Ramalingam, A. Balaji, Liquid–liquid equilibrium (lle) data for ternary mixtures of [EMIM][EtSO₄] + thiophene/benzothiophene + n-hexadecane and [EMIM][MeSO₃] + thiophene/benzothiophene + n-hexadecane at 298.15 k, *Journal of Molecular Liquids* 212 (2015) 372–81. doi:10.1016/j.molliq.2015.09.003.
- [69] I.-C. Hwan, S.-J. Park, D.-W. Seo, K.-J. Han, Binary liquid-liquid equilibrium (lle) for n-methylformamide (nmf) + hexadecane between (288.15 and 318.15) k and ternary LLE for systems of nmf + heterocyclic nitrogen compounds + hexadecane at 298.15 k, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 78–82. doi:10.1021/je8006265.

- [70] F. Liang, M. Lu, T. Keener, Z. Liua, S. Khang, The organic composition of diesel particulate matter, diesel fuel and engine oil of a non-road diesel generator, *J. Environ. Monit.* 7 (2015) 983–8. doi:10.1039/b504728e.
- [71] M. Sjögren, H. Li, U. Rannug, R. Westerholm, A multivariate statistical analysis of chemical composition and physical characteristics of ten diesel fuels, *Fuel* 74 (1995) 983–9. doi:0016-2361/95.
- [72] G. Shimamoto, M. Tubino, Alternative methods to quantify biodiesel in standard diesel-biodiesel blends and samples adulterated with vegetable oil through uv–visible spectroscopy, *Fuel* 186 (2016) 199–203. doi:10.1016/j.fuel.2016.08.076.
- [73] B. Weber, P. Walsh, J. Harynuk, Determination of hydrocarbon group-type of diesel fuels by gas chromatography with vacuum ultraviolet detection, *Anal. Chem.* 88 (2016) 5809–17. doi:10.1021/acs.analchem.6b00383.
- [74] G. Boczaj, M. Jaszczolt, A. Przyjazny, M. Kaminski, Application of normal-phase high performance liquid chromatography followed by gas chromatography for analytics of diesel fuel additives., *Analytical and Bioanalytical Biochemistry* 405(18) (2013) 6095–103. doi:10.1007/s00216-013-7038-3.
- [75] Y. Briker, Z. Ring, A. Iacchelli, N. McLean, C. Fairbridge, Diesel fuel analysis by gc-fims: Normal paraffins, isoparaffins, and cycloparaffins, *Energy & Fuels* 15 (2001) 996–1002. doi:10.1021/ef010057m.
- [76] F. Wang, K. Qian, L. Green, Gc×ms of diesel: A two-dimensional separation approach, *Anal. Chem.* 77 (2005) 2777–85. doi:10.1021/ac0401624.
- [77] F. Ogundare, F. Adekola, I. Oladosu, Compositions and photon mass attenuation coefficients of diesel, kerosene, palm and groundnut oils, *Fuel* 255 (2019) 115697. doi:10.1016/j.fuel.2019.115697.
- [78] V. Hönig, J. Taborsky, M. Orsak, R. Ilves, Using gas chromatography to determine the amount of alcohols in diesel fuels, *Agronomy Research* 13 (2015) 1234–40.
- [79] WHO, Environmental health criteria 171. Diesel fuel and exhaust emissions. 1996, 09/2020. URL: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc171.htm>.
- [80] R. Balabin, R. Safieva, Gasoline classifications by source and type based on near infrared (nir) spectroscopy data, *Fuel* 87(7) (2008) 1096–101. doi:10.1016/j.fuel.2007.07.018.
- [81] R. Balabin, R. Safieva, E. Lomakina, Gasoline classification using near infrared (nir) spectroscopy data: comparison of multivariate techniques, *Analitica Chimica acta.* 671(1-2) (2010) 27–35. doi:10.1016/j.aca.2010.05.013.
- [82] D. Flumigan, N. Boralle, J. de Oliveira, Screening brazilian commercial gasoline quality by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopic fingerprintings and pattern-recognition multivariate chemometric analysis, *Talanta.* 82(1) (2010) 99–105. doi:10.1016/j.talanta.2010.04.002.

- [83] W.-C. Lai, C. Song, Temperature-programmed retention indices for g.c. and g.c.-m.s. analysis of coal- and petroleum-derived liquid fuels, *Fuel* 74(10) (1995) 1436–51. doi:10.1016/0016-2361(95)00108-H.
- [84] D. Papazova, A. Pavlova, Development of a simple gas chromatographic method for differentiation of spilled oils, *Journal of Chromatographic Science* 37(1) (1999) 1–4. doi:10.1093/chromsci/37.1.1.
- [85] L. Ugena, S. Moncayo, S. Manzoor, D. Rosales, J. Caceres, Identification and discrimination of brands of fuels by gas chromatography and neural networks algorithm in forensic research, *Journal of Analytical Methods in Chemistry* 2016 (2006) 6758281. doi:10.1155/2016/6758281.
- [86] J. Visentainer, Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para Ésteres metílicos de Ácidos graxos em biodiesel e alimentos, *Quim. Nova* 32(2) (2012) 274–9. doi:10.1590/S0100-40422012000200008.
- [87] R.C. Basso, A.J.A. Meirelles, E.A.C. Batista. Liquid–liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethylic biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K = (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilib* 333 (2012) 55–62. doi:10.1016/j.fluid.2012.07.018.
- [88] R.C. Basso, C.A.S da Silva, C.O Sousa, A.J.A Meirelles, E.A.C Batista. LLE experimental data, thermodynamic modeling and sensitivity analysis in the ethyl biodiesel from macauba pulp oil settling step. *Bioresource Technology* 131 (2013) 468-475. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.190.
- [89] Petrobras, Ficha de informações de segurança de produto químico (FISPQ): Óleo diesel S10 tipo A (2020).
- [90] Manual técnico diesel S10 Petrobrás, 2020. URL: www.sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciaticnica.
- [91] D. L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemical*, Elsevier, 1998.
- [92] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95 ed., CRC Press LLC, Boca Raton, 2014–2015.
- [93] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 94 ed., CRC Press LLC, Boca Raton, 2013–2014.
- [94] L. Hongjuann, W. Genyu, Z. Jianan, *The Promising Fuel – Biobutanol*. Em F. Zhen, *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels – Conversion Techniques*, Intech, Beijing, 2013.
- [95] European Commission, EU commission decision of 12 august 2002 implementing council directive 96/23/ec concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. 2014, 11/2020. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/>.
- [96] M. Lapuerta, O. Armas, R. García-Contreras, Stability of diesel–bioethanol blends for use in diesel engines, *Fuel* 86 (2007) 1351—1357. doi:10.1016/j.fuel.2006.11.042.
- [97] H. Rachford Jr, J. Rice, Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium, *Journal of Petroleum Technology* 4 (1952) 19–3.

- [98] L.F.K. Possani, Correlação Simultânea de IDAC, VLE e LLE com o Modelo FSAC, (2014).
<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/107500/000945081.pdf?sequence=1>.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O artigo apresentado no capítulo 3 teve como objetivo analisar a composição real do óleo diesel S10 brasileiro, com 12% em volume de biodiesel, e suas misturas com etanol e 1-butanol. O método analítico foi desenvolvido e ajustado de acordo com as propriedades dos compostos, resultando em cromatogramas com a linha de base com poucos ruídos. O combustível foi quantificado apenas para n-alcenos ($C_9 - C_{30}$) e ésteres metílicos (biodiesel), com as maiores concentrações entre n-undecano (C_{11}) e n-hexadecano (C_{16}). Os álcoois foram quantificados com sucesso, promovendo boas médias de coeficiente de variação ($CV\%$) e recuperação ($R\%$): 0,0587% e 99,07% para etanol e 0,0916% e 95,04% para 1-butanol, respectivamente, provando que o método utilizado foi efetivo para a quantificação de álcoois em misturas de combustíveis.

Posteriormente, experimentos de equilíbrio líquido-líquido foram realizados nas temperaturas 278,15 e 303,15 K. Como foram analisados os equilíbrios em dois extremos de temperatura permitindo uma abrangência global, os resultados dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido possibilitaram analisar o efeito da temperatura, uma vez que a região de instabilidade da mistura é muito menor para a temperatura mais alta. O efeito da temperatura na miscibilidade de etanol também foi observado em outros estudos (LAPUERTA, ARMAS, GARCÍA-CONTRERAS, 2007; HANSEN, ZHANG, LYNE, 2005), o qual foi demonstrado por este trabalho. Outro fator que modifica a miscibilidade de etanol no óleo diesel é a quantidade de água na mistura. Por este motivo, utilizou-se neste trabalho apenas etanol anidro para as misturas de combustível. Além disso, para aumentar o conteúdo de álcool no óleo diesel, é necessária a adição de agentes co-solventes, principalmente sob baixas temperaturas e quando expostos à umidade do ar. Esses aditivos devem ter como características básicas a existência de grupos polares e apolares para promover a interação simultânea com o óleo diesel e com o etanol, assim como o 1-butanol que foi proposto neste estudo.

Com a finalidade de facilitar modelagens termodinâmicas para as misturas pseudoternárias de óleo diesel/biodiesel/álcoois, uma tabela dos grupos funcionais do modelo UNIFAC foi ajustada para os cálculos de equilíbrio líquido-líquido e os parâmetros foram retirados da literatura (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981) e estimados (UNIFAC correlativo). O óleo diesel foi considerado uma mistura de dez n-alcenos e quatro ésteres metílicos, conforme a composição encontrada. Os cálculos do equilíbrio líquido-líquido para as misturas de óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol foram simuladas no *software* MATLAB® e a comparação dos dados experimentais com os calculados são visualizados nos diagramas

ternários do artigo. O modelo foi validado comparando os dados experimentais e calculados, e como esperado, o UNIFAC correlativo demonstrou ser mais eficiente para a simulação do LLE. Isso se explica, uma vez que os parâmetros do UNIFAC para o ELL encontrados na literatura foram estimados para vários sistemas com diferentes compostos. No caso do UNIFAC correlativo os parâmetros de interação binária entre os grupos funcionais foram estimados para o sistema estudado, fixando limites inferiores e superiores de 25% em relação aos parâmetros da literatura. Segundo a análise estatística os maiores desvios entre os dados do modelo e reais foram encontrados para as frações mássicas de 1-butanol. Este fato pode ser explicado devido ao pico de 1-butanol sobrepor parcialmente o pico do solvente e à baixa concentração de 1-butanol nas misturas, principalmente nas amostras de fase rica em diesel, resultando em um aumento do erro experimental. Isso acontece, pois, a separação analítica entre moléculas em uma coluna Rtx-5MS ocorre por diferenças nos pontos de ebulição, os quais são relativamente próximos para 1-butanol e isooctano. Com este estudo, foi possível recomendar o uso de uma mistura de 80% de óleo diesel (com 12% em volume de biodiesel), 13% de etanol e 7% de 1-butanol para temperaturas acima de 278,15 K, devido a formação de uma fase estável, desde que sejam feitos experimentos em motores de ciclo diesel para confirmação.

Além das temperaturas apresentadas acima, esse trabalho também estudou os dados do ELL para 291,15 K. Entretanto, foram gerados poucos dados de equilíbrio com resultados confiáveis, não sendo suficiente para ser considerado no trabalho de simulação. As condições experimentais nas quais foram colhidos os dados são as prováveis fontes de erros e a falha mais provável foi a retirada das amostras, na qual houve uma maior dependência de procedimentos manuais. Todos os dados de equilíbrio estão listados no Anexo C.

O cálculo do erro experimental do ELL considerou a reprodutibilidade das amostras, o erro associado à metodologia analítica e o erro associado ao preparo das misturas. Para o preparo dos experimentos, foi calculado um desvio médio em fração mássica de 0,0003. Para a metodologia analítica, foram calculados desvios padrões médios em frações mássicas de 0,0066 para o etanol e 0,0013 para o 1-butanol. Por fim, para a reprodutibilidade das amostras, foram consideradas apenas amostras que foram refeitas em dias diferentes e seus desvios padrões relativos médios para as temperaturas 278,15 K, 291,15 K e 303,15 K foram respectivamente 28,37, 25,79 e 20,81%. Os valores dos erros apresentados são menores que 30%, o que pode ser considerado suficiente o tipo de método apresentado (MSA, 2002).

5. CONCLUSÃO

Com a finalidade de simular o equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleo diesel com 12% de biodiesel, etanol e 1-butanol, a composição do óleo diesel S10 foi identificada e quantificada, assim como o conteúdo de álcool em misturas de composição conhecida para assegurar a confiabilidade do método analítico. O óleo diesel foi quantificado apenas para n-alcenos ($C_9 - C_{30}$) e ésteres metílicos (biodiesel), com as maiores concentrações entre n-undecano (C_{11}) e n-hexadecano (C_{16}). Os álcoois proporcionaram boas médias de coeficiente de variação ($CV\%$) e recuperação ($R\%$) com valores de 0.0587% e 99.07% para etanol e 0.0916% e 95.04% para 1-butanol, respectivamente, provando que o método utilizado foi efetivo para a quantificação de álcoois em misturas de combustíveis.

Posteriormente, experimentos de equilíbrio líquido-líquido foram realizados nas temperaturas 278,15, 291,15 e 303,15 K. Os resultados dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido possibilitaram confirmar o efeito da temperatura, uma vez que a região de instabilidade da mistura é decrescente em relação ao aumento da temperatura, conforme discutido por Lapuerta, Armas e García-Contreras (2007) e Hansen, Zhang e Lyne, (2005). Os cálculos do equilíbrio líquido-líquido para as misturas pseudoternárias de óleo diesel/etanol/1-butanol foram simuladas utilizando o modelo UNIFAC-LLE e UNIFAC correlativo no *software* MATLAB®. Para estes cálculos, o óleo diesel foi considerado uma mistura de dez n-alcenos e quatro ésteres metílicos, conforme a composição encontrada. A comparação dos dados experimentais com os calculados é visualizada nos diagramas ternários. O modelo com uma aproximação maior da realidade foi o UNIFAC correlativo com ARD de 76,71% para 278,15 K e 23,61% para 303,15 K comparado com o UNIFAC-LLE de 86,51% e 27,78% nas respectivas temperaturas. A maior diferença entre os modelos se deu no composto 1-butanol, no qual o ARD baixou de 262,33% para o modelo UNIFAC-LLE para 172,71% a 278,15 K.

Do ponto de vista do equilíbrio líquido-líquido o uso de uma mistura de 80% de óleo diesel (com 12% em volume de biodiesel), 13% de etanol e 7% de 1-butanol para temperaturas acima de 278,15 K é recomendado, devido à formação de uma fase estável. Finalmente, para trabalhos futuros são aconselhados:

- Experimentos com dados do ELL da mistura óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol em outras temperaturas.
- Experimentos com dados do ELL da mistura óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol

utilizando álcool hidratado ao invés de etanol anidro para verificar a influência da presença da água no ELL.

- Experimentos que testem as propriedades da mistura óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol como combustível para seu uso motores de ciclo diesel.
- Testes da mistura óleo diesel/biodiesel/etanol/1-butanol em motores ciclo diesel para determinar sua viabilidade técnica, econômica e ambiental como combustível alternativo.

BIBLIOGRAFIA

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. **Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems.** *AIChE Journal*, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acessado em: 2020.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acessado em: 2020.

Despacho ANP nº 621, 06/08/2019. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/despacho-n-621-2019?origin=instituicao&q=621/2019>>. Acessado em: 2020.

DE AGUIAR, I. B. C.; SOUZA, T. R. M.; JUSTINO, M. A. M.; DE OLIVEIRA, A. **Performance and emissions of a diesel engine fueled by diesel oil-ethanol-n-butanol blends.** *SAE Int - Tech Pap Ser.* 2017-36-0342.

BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. **Liquid–liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethylic biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K = (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling.** *Fluid Phase Equilibria* v. 333, p. 55–62, 2012. doi:10.1016/j.fluid.2012.07.018.

BASSO, R. C.; DA SILVA, C. A. S.; SOUSA, C. O.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. **LLE experimental data, thermodynamic modeling and sensitivity analysis in the ethyl biodiesel from macauba pulp oil settling step.** *Bioresource Technology* v. 131, p. 468-475, 2013. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.190.

BEHZADI, S.; FARID, M. M. **Production of biodiesel using a continuous gas–liquid reactor.** *Bioresource Technology* v. 100, p. 683–689, 2009. doi:10.1016/j.biortech.2008.06.037

BEQUETTE, B. W. **PROCESS DYNAMICS – Modeling, Analysis, and Simulation.** 1998.

BHATTI, H. N.; HANIF, M. A.; QASIM, M.; ATA-UR-REHMAN. **Biodiesel production from waste tallow**. Fuel v. 87, p. 2961-2966, 2008. doi:10.1016/j.fuel.2008.04.016

BHUIYA, M. M. K.; RASUL, M. G.; KHAN, M. M. K.; ASHWATH, N.; AZAD, A. K. **Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel—Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews v. 55, p. 1109-1128, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.163>

BRANDÃO, L. F. P. **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**. 2017.156 f. Tese (Doutorado em Química) — Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

BRIKER, Y.; RING, Z.; IACCHELLI, A.; MCLEAN, N.; FAIRBRIDGE, C. **Diesel Fuel Analysis by GC-FIMS: Normal Paraffins, Isoparaffins, and Cycloparaffins**. Energy & Fuels v. 15, p. 996-1002, 2001.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P. **Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process**. Renew. Energy v. 34, p. 1059–1063, 2009. doi:10.1016/j.renene.2008.07.008

CONCAWE REPORT, 1985. Disponível em: <www.concawe.eu>. Acessado em: 2020.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO (FISPQ). **Óleo Diesel S10 Tipo A**, 2020.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO (FISPQ). **Biodiesel (B-100)**, 2019.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. **Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures**. AIChE Journal, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

GAUBERT, R. **Reduced Exhaust Emissions through Blending n-Butanol with Ultra Low Sulfur Diesel and Synthetic Paraffinic Kerosene in Reactivity Controlled Compression Ignition Combustion**, 2018.

GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. **Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids.** *Biomass & Bioenergy* v. 28, p. 601-605, 2005. doi:10.1016/j.biombioe.2004.11.009

GIAKOUMIS, E. G.; RAKOPOULOS, C. D.; DIMARATOS, A. M.; RAKOPOULOS, D. C. **Exhaust emissions with ethanol or n-butanol diesel fuel blends during transient operation: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v. 17, p. 170–190, 2013. doi:10.1016/j.rser.2012.09.017

HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. **Ethanol – diesel fuel blends – a review.** *Bioresource Technology* v. 96, p. 277–285, 2005. doi:10.1016/j.biortech.2004.04.007.

HONGJUANN, L.; GENYU, W.; JIANAN, Z. **The Promising Fuel – Biobutanol.** *Em F. Zhen, Liquid, Gaseous and Solid Biofuels – Conversion Techniques* (p. Chapter 6). Beijing: Intech, 2013.

HÖNIG, V.; TÁBORSKÝ, J.; ORSÁK, M.; ILVES, R. **Using gas chromatography to determine the amount of alcohols in diesel fuels.** *Agronomy Research* v. 13, p. 1234–1240, 2015.

HUANG, J.; WANG, Y.; LI, S.; ROSKILLY, A. P.; YU, H.; HUIFEN, L. **Experimental investigation on the performance and emissions of a diesel engine fuelled with ethanol diesel blends.** *Appl. Therm. Eng.* v. 29, p. 2484-2490, 2009. doi:10.1016/j.applthermaleng.2008.12.016.

KLASS, D. L. **Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemical.** Elsevier, 1998.

KUSZEWSKI, H. **Physical and chemical properties of 1-butanol-diesel fuel blends.** *Energy Fuels* v. 32, p. 11619-11631, 2018. doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b02912.

KWANCHAREON, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. **Solubility of a diesel biodiesel–ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine.** *Fuel* v. 86, p. 1053–1061, 2007. doi:10.1016/j.fuel.2006.09.034

LAPUERTA, M.; HERNÁNDEZ, J. J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, D.; COVA-BONILLO, A. **Autoignition of blends of n-butanol and ethanol with diesel or biodiesel fuels in a**

constant-volume combustion chamber. Energy v. 118, p. 613-621, 2017. doi:10.1016/j.energy.2016.10.090

LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, D.; PATIÑO-CAMINO, R. **Modeling viscosity of butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels.** Fuel v. 199, p. 332–338, 2017. doi:10.1016/j.fuel.2017.02.101

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification.** Applied Energy v. 87, p. 1083-1095, 2010. doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006

LI, H.; XIA, S.; LUO, H.; MA, P. **Experimental and computational study on the compatibility of biodiesel/diesel/methanol blended fuel.** Fuel v. 173, p. 52-59, 2016. doi:10.1016/j.fuel.2016.01.036

LIANG, F.; LU, M.; KEENER, T. C.; LIUA, Z.; KHANG, S. J. **The organic composition of diesel particulate matter, diesel fuel and engine oil of a non-road diesel generator.** J. Environ. Monit. v. 7, p. 983 – 988, 2005. doi: 10.1039/b504728e.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. **Unifac Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria.** Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, v. 20, n. 2, p. 331–339, 1981.

MSA. **Manual de referência de análises de sistemas de medição.** 3ª. ed. São Paulo: IQA, 2002.

OGUNDARE, F. O.; ADEKOLA, F. M.; OLADOSU, I. A. **Compositions and photon mass attenuation coefficients of diesel, kerosene, palm and groundnut oils.** Fuel v. 255, p. 115697, 2019. doi: 10.1016/j.fuel.2019.115697

PETROBRÁS. Disponível em: <www.petrobras.com.br>. Acessado em: 2020.

PETROBRÁS. **Manual Técnico Diesel S10,** 2020. Disponível em: <www.sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica>. Acessado em: 2020.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA. **Produtos – Diesel.** Disponível em: <www.br.com.br>. Acessado em: 2020.

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=150&Itemid=303>. Acessado em: 2020.

Portaria MAPA nº 75, 05/03/2015. Disponível em: <www.udop.com.br>. Acessado em: 2020.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed, New Jersey: 1999. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs 1999.

RACHFORD JR, H. H.; RICE, J. D. **Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium**. Journal of Petroleum Technology, v. 4, n. 10, p. 19-3, 1952.

RAKOPOULOS, C. D.; ANTONOPOULOS, K. A.; RAKOPOULOS, D. C. **Experimental heat release analysis and emissions of a HSDI diesel engine fueled with ethanol-diesel fuel blends**. Energy v. 32, p. 1791–808, 2007. doi:10.1016/j.energy.2007.03.005.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. **Local compositions in thermodynamics excess functions for liquids mixtures**. AIChE J., v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.

Resolução ANP nº 65, 09/12/11. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-65-2011?origin=instituicao&q=65/2011>>. Acessado em: 2020.

Resolução CNPE nº 16, 29/10/2018. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acessado em: 2020.

RODRIGUES, A.; BORDADO, J. C.; DOS SANTOS, R. G. **Upgrading the Glycerol from Biodiesel Production as a Source of Energy Carriers and Chemicals— A Technological Review for Three Chemical Pathways**. Energies v. 10, p. 1817, 2017.

SHIMAMOTO, G. G.; TUBINO, M. **Alternative methods to quantify biodiesel in standard diesel-biodiesel blends and samples adulterated with vegetable oil through UV–Visible spectroscopy**. Fuel v. 186, p. 199–203, 2016. doi: 10.1016/j.fuel.2016.08.076

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SWIHART, M. T. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 8th ed., 2018.

SOCCOL, C. R.; BRAR, S. K.; FAULDS, C.; RAMOS, L. P. **Green Fuel Technology – Biofuels**, 2016.

TORRES-JIMENEZ, E.; JERMAN, M. S.; GREGORC, A.; LISEC, I.; DORADO, M. P.; KEGL, B. **Physical and chemical properties of ethanol-diesel fuel blends**. *Fuel* v. 90, p. 795-802, 2011. doi:10.1016/j.fuel.2010.09.045.

UYTTEBROEK, M.; VAN HECKE, W.; VANBROEKHOVEN, K. **Sustainability metrics of 1-butanol**. *Catalysis Today*, v. 239, p. 7-10, 2015.

WANG, Z.; LEI, T.; LIN, L.; YANG, M.; LI, Z.; XIN, X.; QI, T.; HE, X.; SHI, J.; YAN, X. **Comparison of the Physical and Chemical Properties, Performance, and Emissions of Ethyl Levulinate-Biodiesel-Diesel and n-Butanol- Biodiesel-Diesel Blends**. *Energy Fuels* v. 31, p. 5055-5062, 2017. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b02851

WEBER, B. M.; WALSH, P.; HARYNUK, J. J. **Determination of Hydrocarbon Group-Type of Diesel Fuels by Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Detection**. *Anal. Chem.* v. 88 p. 5809-5817, 2016. doi: 10.1021/acs.analchem.6b00383

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. **A modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and y_{∞}** . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, p. 1372–1381, 1987.

WILSON, G. M. **Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964

WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1996. **Environmental Health Criteria 171. Diesel Fuel And Exhaust Emissions**. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc171.htm>>. Acessado em: 2020.

XIA, Q.; WANG, K.; HAN, Z.; TIAN, W. **A comparative study of combustion and emission characteristics of butanol isomers on a diesel engine with dual fuel butanol isomers/diesel compound combustion**. *Fuel* v. 254, p. 115581, 2019. doi:10.1016/j.fuel.2019.05.164

YANG, F.; HANNA, M. A.; SUN, R. **Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production**. *Biotechnol Biofuels* v. 5, n. 13, 2012. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-13>

ANEXO A

FISPQ – Óleo Diesel S10, 2020.

PRODUTO: **ÓLEO DIESEL B S10 ADIT. PETROBRAS GRID**

Página 1 de 12

Data: 10/03/2020

Nº FISPQ: BR0140

Versão: 11

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

1 - IDENTIFICAÇÃO

Nome do produto: ÓLEO DIESEL B S10 ADIT. PETROBRAS GRID

Código interno de identificação: BR0140

Principais usos recomendados para a substância ou mistura: Utilizado como combustível.

Nome da empresa: PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A.

Endereço: Rua Correia Vasques, 250
20211-140 - Cidade Nova - Rio de Janeiro (RJ).

Telefone: 0800 728 9001

Telefone para emergências: 08000 24 44 33

2 - IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Classificação de perigo do produto: Líquidos inflamáveis – Categoria 3
Corrosão/ irritação à pele – Categoria 2
Carcinogenicidade – Categoria 2
Toxicidade para órgãos-alvo específicos – Exposição única – Categoria 3
Perigo por aspiração – Categoria 2

Sistema de classificação utilizado: Norma ABNT-NBR 14725-2:2009 – versão corrigida 2:2010.
Sistema Globalmente Harmonizado para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, ONU.

Outros perigos que não resultam em uma classificação: O produto não possui outros perigos.

ELEMENTOS APROPRIADOS DA ROTULAGEM

Pictogramas



Palavra de advertência

PERIGO.

Frases de perigo:

Líquido e vapores inflamáveis.
Provoca irritação à pele.

Suspeito de provocar câncer.

Pode provocar irritação das vias respiratórias.

Pode provocar sonolência ou vertigem.

Pode ser nocivo se ingerido e penetrar nas vias respiratórias.

Frases de precaução:

NÃO provoque vômito

EM CASO DE INGESTÃO: Contate imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA ou um médico.

EM CASO DE INALAÇÃO: Remova a pessoa para local ventilado e a mantenha em repouso numa posição que não dificulte a respiração.

EM CASO DE exposição ou suspeita de exposição: Consulte um médico.

Em caso de irritação cutânea: Consulte um médico.

Em caso de incêndio: Para a extinção utilize espuma para hidrocarbonetos, neblina d'água, pó químico e dióxido de carbono (CO₂).

3 - COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

>>>SUBSTÂNCIA DE PETRÓLEO

Nome químico comum ou nome técnico:

Gasóleos: Óleo diesel

Grupo de substância de petróleo:

Gasóleos e óleos destilados são misturas complexas de petróleo, compostas primariamente de hidrocarbonetos saturados (parafínicos ou naftênicos) ou aromáticos com cadeia carbônica composta de 9 a 30 átomos de carbono e ponto de ebulição entre 150 e 471°C.

Sinônimo:

Combustível diesel; óleo diesel automotivo.

Número de registro CAS:

68334-30-5

Impurezas que contribuam para o perigo:

Ingredientes	Concentração (%)	CAS
Compostos de enxofre	-	NA
Compostos oxigenados	-	NA
Compostos nitrogenados	-	NA
Enxofre	máx. 0,001 % (p/p)	7704-34-9, orgânico
Biodiesel B100	12%	NA

PRODUTO: **ÓLEO DIESEL B S10 ADIT. PETROBRAS GRID**

Página 3 de 12

Data: 10/03/2020

Nº FISPQ: BR0140

Versão: 11

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

Aditivos	0,5%	NA
----------	------	----

NA: Não aplicável.

4 - MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

Inalação:	Remova a vítima para local ventilado e a mantenha em repouso numa posição que não dificulte a respiração. Caso sinta indisposição, contate um CENTRO DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA ou um médico. Leve esta FISPQ.
Contato com a pele:	Lave a pele exposta com quantidade suficiente de água para remoção do material. Em caso de irritação cutânea: Consulte um médico. Leve esta FISPQ.
Contato com os olhos:	Enxágue cuidadosamente com água durante vários minutos. No caso de uso de lentes de contato, remova-as, se for fácil. Continue enxaguando. Caso a irritação ocular persista: consulte um médico. Leve esta FISPQ.
Ingestão:	Não induza o vômito. Nunca forneça algo por via oral a uma pessoa inconsciente. Lave a boca da vítima com água em abundância. Caso sinta indisposição, contate um CENTRO DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA ou um médico. Leve esta FISPQ.
Sintomas e efeitos mais importantes, agudos ou tardios:	Pode provocar irritação à pele com vermelhidão, dor e ressecamento. Pode provocar leve irritação ocular com vermelhidão e lacrimejamento. Pode ser nocivo se ingerido e penetrar nas vias respiratórias com pneumonite química. A exposição única pode provocar efeitos narcóticos como sonolência, confusão mental, perda de consciência, dor de cabeça e tontura; e irritação às vias respiratórias com tosse, dor de garganta e falta de ar.
Notas para médico:	Evite contato com o produto ao socorrer a vítima. Se necessário, o tratamento sintomático deve compreender, sobretudo, medidas de suporte como correção de distúrbios hidroeletrólíticos, metabólicos, além de assistência respiratória. Em caso de contato com a pele não friccione o local atingido.

5 - MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios de extinção	Apropriados: Compatível com espuma para hidrocarbonetos, neblina d'água, pó químico e dióxido de carbono (CO ₂). Não recomendados: Água diretamente sobre o líquido em chamas.
Perigos específicos da mistura ou substância:	A combustão do produto químico ou de sua embalagem pode formar gases irritantes e tóxicos como monóxido, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Muito perigoso quando exposto a calor excessivo ou outras fontes de ignição como: faíscas, chamas abertas ou chamas de fósforos e cigarros, operações de solda,

lâmpadas-piloto e motores elétricos. Pode acumular carga estática por fluxo ou agitação. Os vapores do líquido aquecido podem incendiar-se por descarga estática. Os vapores são mais densos que o ar e tendem a se acumular em áreas baixas ou confinadas, como bueiros, porões, etc. Podem deslocar-se por grandes distâncias provocando retrocesso da chama ou novos focos de incêndio tanto em ambientes abertos como confinados. Os contêineres podem explodir se aquecidos.

Medidas de proteção da equipe de combate a incêndio:

Equipamento de proteção respiratória do tipo autônomo (SCBA) com pressão positiva e vestuário protetor completo. Contêineres e tanques envolvidos no incêndio devem ser resfriados com neblina d'água.

6 - MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

Precauções pessoais

Para o pessoal que não faz parte dos serviços de emergência:

Isole o vazamento de fontes de ignição. Impeça fagulhas ou serviços de emergência: chamas. Não fume. Evacuar a área, num raio de 50 metros. Não toque nos recipientes danificados ou no material derramado sem o uso de vestimentas adequadas. Evite inalação, contato com os olhos e com a pele. Utilize equipamento de proteção individual conforme descrito na seção 8.

Para pessoal de serviço de emergência:

Utilizar EPI completo, com luvas de proteção de PVC, óculos de segurança com proteção lateral e vestimenta protetora adequada. O material utilizado deve ser impermeável. Em caso de grandes vazamentos, onde a exposição é grande, recomenda-se o uso de máscara de proteção com filtro contra vapores ou névoas.

Precauções ao meio ambiente:

Evite que o produto derramado atinja cursos d'água e rede de esgotos. A água de diluição proveniente do combate ao fogo pode causar poluição. Não descarte diretamente no meio ambiente ou na rede de esgoto.

Métodos e materiais para contenção e limpeza:

Utilize névoa de água ou espuma supressora de vapor para reduzir a dispersão dos vapores. Utilize barreiras naturais ou de contenção de derrame. Colete o produto derramado e coloque em recipientes próprios. Adsorva o produto remanescente, com areia seca, terra, vermiculite, ou qualquer outro material inerte. Coloque o material adsorvido em recipientes apropriados e remova-os para local seguro. Para destinação final, proceder conforme a Seção 13 desta FISPQ.

Diferenças na ação de grandes e pequenos vazamentos:

Não há distinção entre as ações de grandes e pequenos vazamentos para este produto.

7 - MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

MEDIDAS TÉCNICAS APROPRIADAS PARA O MANUSEIO

Precauções para manuseio seguro:

Manuseie o produto somente em locais bem arejados ou com sistemas de ventilação geral. Evite formação de vapores ou névoas do produto. Não fume. Evite inalação e o contato com a pele, olhos e roupas. Utilize equipamento de proteção individual ao manusear o produto, descritos na seção 8.

Medidas de higiene:

Lave as mãos e o rosto cuidadosamente após o manuseio e antes de comer, beber, fumar ou ir ao banheiro. Roupas contaminadas devem ser trocadas e lavadas antes de sua reutilização. Remova a roupa e o equipamento de proteção contaminado antes de entrar nas áreas de alimentação.

Condições de armazenamento seguro, incluindo qualquer incompatibilidade

Prevenção de incêndio e explosão:

Mantenha afastado do calor, faísca, chama aberta e superfícies quentes. — Não fume. Mantenha o recipiente hermeticamente fechado. Aterre o vaso contentor e o receptor do produto durante transferências. Utilize apenas ferramentas antifaiscantes. Evite o acúmulo de cargas eletrostáticas. Utilize equipamento elétrico, de ventilação e de iluminação à prova de explosão.

Condições adequadas:

Mantenha o produto em local fresco, seco e bem ventilado, distante de fontes de calor e ignição. O local de armazenamento deve conter bacia de contenção para reter o produto, em caso de vazamento. Mantenha os recipientes bem fechados e devidamente identificados. O local de armazenamento deve ter piso impermeável, isento de materiais combustíveis e com dique de contenção para reter em caso de vazamento. Mantenha afastado de materiais incompatíveis. Não é necessária adição de estabilizantes e antioxidantes para garantir a durabilidade do produto.

Materiais para embalagens:

Semelhante à embalagem original.

8 - CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

Parâmetros de controle

Limites de exposição ocupacional:

Componente	TLV – TWA (ACGIH, 2012)
Óleo diesel	100 mg/m ³ ^(FIV)

^(FIV): Fração Inalável e vapor.

Indicadores biológicos:

Não estabelecidos.

PRODUTO: **ÓLEO DIESEL B S10 ADIT. PETROBRAS GRID**

Página 6 de 12

Data: 10/03/2020

Nº FISPQ: BR0140

Versão: 11

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

Medidas de controle de engenharia:

Promova ventilação mecânica e sistema de exaustão direta para o meio exterior. Estas medidas auxiliam na redução da exposição ao produto. Manter as concentrações atmosféricas, dos constituintes do produto, abaixo dos limites de exposição ocupacional indicados.

Medidas de proteção pessoal

Proteção dos olhos:

Óculos de segurança (onde houver risco de espirros).

Proteção da pele e do corpo:

Luvas de proteção (recomenda-se PVC ou nitrílica) e vestimenta protetora resistente ao produto (onde houver risco de espirro).

Proteção respiratória:

Recomenda-se a utilização de respirador com filtro para vapores orgânicos para exposições médias acima da metade do TLV-TWA. Nos casos em que a exposição exceda 3 vezes o valor TLV-TWA, utilize respirador do tipo autônomo (SCBA) com suprimento de ar, de peça facial inteira, operado em modo de pressão positiva.

Siga orientação do Programa de Prevenção Respiratória (PPR), 3ª ed. São Paulo: Fundacentro, 2002.

Perigos térmicos:

Não apresenta perigos térmicos.

9 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto:

Líquido límpido (isento de materiais em suspensão)

Odor:

Característico

Ph:

Não aplicável.

Ponto de fusão/ponto de congelamento:

- 40 – 6°C

Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição:

150 – 471°C

Ponto de fulgor:

38 °C Mín. (Método NBR-7974).

Taxa de evaporação:

Não disponível.

Inflamabilidade:

Não aplicável.

Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade:

1,0 a 6,0% Vol.

Pressão de vapor:

0,4 kPa a 40°C

Densidade de vapor:

> 2 (Ar = 1)

PRODUTO: **ÓLEO DIESEL B S10 ADIT. PETROBRAS GRID**

Página 7 de 12

Data: 10/03/2020

Nº FISPQ: BR0140

Versão: 11

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

Densidade relativa:	0,815 – 0,853 @ 20 °C; (Método NBR-7148)
Solubilidade:	Insolúvel em água. Solúvel em solventes orgânicos.
Coefficiente de partição – n-octanol/água:	Log kow: 7,22 (Valor estimado).
Temperatura de auto-ignição:	≥ 225°C
Temperatura de decomposição:	400°C
Viscosidade:	2,0–4,5 Cst a 40°C (Método: ASTM D-445)
Outras informações:	Faixa de destilação: 100–400 °C a 760 mmHg Condutividade elétrica: 25 pS/m (mín.)

10 - ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Estabilidade e reatividade:	Produto estável em condições normais de temperatura e pressão.
Possibilidade de reações perigosas:	Não são conhecidas reações perigosas com relação ao produto.
Condições a serem evitadas:	Temperaturas elevadas. Fontes de ignição. Contato com materiais incompatíveis.
Materiais incompatíveis:	Agentes oxidantes fortes como peróxidos, cloratos e ácido crômico.
Produtos perigosos da decomposição:	Em combustão libera hidrocarbonetos leves e pesados e coque. Quando aquecido pode liberar sulfeto de hidrogênio.

11 - INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Toxicidade aguda:	Produto não classificado como tóxico agudo por via oral e dérmica. DL50(oral, ratos): > 7500 mg/kg DL50 (dérmica, coelhos): > 4100 mg/kg
Corrosão/irritação da pele:	Provoca irritação à pele com vermelhidão, dor e ressecamento.
Lesões oculares graves/ irritação ocular:	Pode provocar leve irritação ocular com vermelhidão e lacrimejamento.
Sensibilização respiratória ou à pele:	A exposição repetida e prolongada pode causar dermatite por ressecamento. Não é esperado que o produto provoque sensibilização respiratória.

Mutagenicidade em células germinativas:

Não é esperado que o produto apresente mutagenicidade em células germinativas.

Suspeito de provocar câncer.

Carcinogenicidade:

Possivelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2B – IARC).

Toxicidade à reprodução:

Não é esperado que o produto apresente toxicidade à reprodução.

Toxicidade para órgãos-alvo específicos – exposição única:

Pode provocar efeitos narcóticos como sonolência, confusão mental, perda de consciência, dor de cabeça e tontura. Pode provocar irritação às vias respiratórias com tosse, dor de garganta e falta de ar.

Toxicidade para órgãos-alvo específicos – exposição repetida:

Não é esperado que o produto apresente toxicidade ao órgão-alvo específico por exposição repetida.

Perigo por aspiração:

Pode ser nocivo se ingerido e penetrar nas vias respiratórias com pneumonite química.

12 - INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

Efeitos ambientais, comportamentos e impactos do produto

Ecotoxicidade:

Devido à natureza do produto, espera-se que este apresente ecotoxicidade.

Persistência e degradabilidade:

Em função da ausência de dados, espera-se que o produto apresente persistência e não seja rapidamente degradado.

Potencial bioacumulativo:

Apresenta alto potencial bioacumulativo em organismos aquáticos.

Log kow: 7,22 (valor estimado)

Mobilidade no solo:

Não determinado.

Outros efeitos adversos:

A liberação de grandes quantidades de produto pode causar efeitos ambientais indesejáveis, como diminuição da disponibilidade de oxigênio em ambientes aquáticos devido à formação de camada oleosa na superfície, revestimento e conseqüente sufocamento de animais.

13 - CONSIDERAÇÕES SOBRE DESTINAÇÃO FINAL

Métodos recomendados para destinação final

Produto:

Deve ser eliminado como resíduos perigosos de acordo com a legislação local. O tratamento e a disposição devem ser avaliados especificamente para cada produto. Devem ser consultadas legislações federais, estaduais e municipais, dentre estas: Lei

PRODUTO: **ÓLEO DIESEL B S10 ADIT. PETROBRAS GRID**

Página 9 de 12

Data: 10/03/2020

Nº FISPQ: BR0140

Versão: 11

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

nº12.305, de 02 de agosto de 2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos).

Restos de produtos:

Manter restos do produto em suas embalagens originais, fechadas e dentro de tambores metálicos, devidamente fechados, de acordo com a legislação aplicável. O descarte deve ser realizado conforme o estabelecido para o produto, recomendando-se as rotas de processamento em cimenteiras e a incineração.

Embalagem usada:

Nunca reutilize embalagens vazias, pois elas podem conter restos do produto e devem ser mantidas fechadas e encaminhadas para serem destruídas em local apropriado. Neste caso, recomenda-se envio para rotas de recuperação dos tambores ou incineração.

14 - INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

Regulamentações nacionais e internacionais

Terrestre

Resolução nº 5232 de 14 de dezembro de 2016 da Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT), *Aprova as Instruções Complementares ao Regulamento do Transporte Terrestre de Produtos Perigosos e suas modificações.*

Número ONU:

1202

Nome apropriado para embarque:

ÓLEO DIESEL

Classe de risco/ subclasse de risco principal:

3

Classe de risco/ subclasse de risco subsidiário:

NA

Número de risco:

30

Grupo de embalagem:

III

Hidroviário

DPC - Diretoria de Portos e Costas (Transporte em águas brasileiras)

Normas de Autoridade Marítima (NORMAM)

NORMAM 01/DPC: Embarcações Empregadas na Navegação em Mar Aberto

NORMAM 02/DPC: Embarcações Empregadas na Navegação Interior

IMO – “*International Maritime Organization*” (Organização Marítima Internacional)

International Maritime Dangerous Goods Code (IMDG Code).

Número ONU:

1202

PRODUTO: **ÓLEO DIESEL B S10 ADIT. PETROBRAS GRID**

Página 10 de 12

Data: 10/03/2020

Nº FISPQ: BR0140

Versão: 11

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

Nome apropriado para embarque: DIESEL FUEL

Classe de risco/ subclasse de risco principal: 3

Classe de risco/ subclasse de risco subsidiário: NA

Grupo de embalagem: III

EmS: F-E, S-E

Perigo ao meio ambiente: O produto não é considerado poluente marinho.

Aéreo

ANAC - Agência Nacional de Aviação Civil – Resolução nº129 de 8 de dezembro de 2009.

RBAC N°175 – (REGULAMENTO BRASILEIRO DA AVIAÇÃO CIVIL) - TRANSPORTE DE ARTIGOS PERIGOSOS EM AERONAVES CIVIS.

IS N° 175-001 – INSTRUÇÃO SUPLEMENTAR - IS

ICAO – “*International Civil Aviation Organization*” (Organização da Aviação Civil Internacional) – Doc 9284-NA/905

IATA - “*International Air Transport Association*” (Associação Internacional de Transporte Aéreo)

Dangerous Goods Regulation (DGR).

Número ONU: 1202

Nome apropriado para embarque: DIESEL FUEL

Classe de risco/ subclasse de risco principal: 3

Classe de risco/ subclasse de risco subsidiário: NA

Grupo de embalagem: III

15 - INFORMAÇÕES SOBRE REGULAMENTAÇÕES

Regulamentações:

Decreto Federal nº 2.657, de 3 de julho de 1998.

Norma ABNT-NBR 14725-4:2014.

Lei nº12.305, de 02 de agosto de 2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos).

Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro de 2010.

Portaria MTE nº 704 de 28 de maio de 2015 – Altera a Norma Regulamentadora nº 26.

Produto sujeito a controle e fiscalização do Ministério da Justiça - Departamento de Polícia Federal – MJ/DPF, quando se tratar de

PRODUTO: **ÓLEO DIESEL B S10 ADIT. PETROBRAS GRID**

Página 11 de 12

Data: 10/03/2020

Nº FISPQ: BR0140

Versão: 11

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

importação, exportação e reexportação, sendo indispensável Autorização Prévia do DPF para realização destas operações.

16 - OUTRAS INFORMAÇÕES

Esta FISPQ foi elaborada com base nos atuais conhecimentos sobre o manuseio apropriado do produto e sob as condições normais de uso, de acordo com a aplicação especificada na embalagem. Qualquer outra forma de utilização do produto que envolva a sua combinação com outros materiais, além de formas de uso diversas daquelas indicadas, são de responsabilidade do usuário.

Adverte-se que o manuseio de qualquer substância química requer o conhecimento prévio de seus perigos pelo usuário. No local de trabalho cabe à empresa usuária do produto promover o treinamento de seus empregados e contratados quanto aos possíveis riscos advindos da exposição ao produto químico.

Siglas:

ACGIH - *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*

CAS - *Chemical Abstracts Service*

IARC - *International Agency for Research on Cancer*

DL₅₀ - Dose letal 50%

NA - Não aplicável

ONU - Organização das Nações Unidas

TLV - *Threshold Limit Value*

TWA - *Time Weighted Average*

ANEXO B

FISPQ – Biodiesel (B-100), 2019.

1 - IDENTIFICAÇÃO

Nome do produto (nome comercial):	BIODIESEL (B-100)
Código interno de identificação:	Pb0187_p
Principais usos recomendados para a substância ou mistura:	Uso como combustível em caminhões, automóveis, tratores e geradores de eletricidade.
Nome da empresa:	Petróleo Brasileiro S. A.
Endereço:	Avenida Chile, 65 20035-900 Rio de Janeiro (RJ) Brasil
Telefone:	0800-728-9001
Telefone para emergências:	0800 728 9001

2 - IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

- Classificação de perigo do produto:	Lesões oculares graves/irritação ocular – Categoria 2B Toxicidade para órgãos-alvo específicos – Exposição única – Categoria 3
- Sistema de classificação adotado:	Norma ABNT-NBR 14725-2:2009 – versão corrigida 2:2010. Sistema Globalmente Harmonizado para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, ONU.
Outros perigos que não resultam em uma classificação:	O produto pode ser perigoso para o meio ambiente em caso de grandes derramamentos. Quando aquecido pode liberar fumos altamente tóxicos e corrosivos. Risco de incêndio em caso de aquecimento.

ELEMENTOS APROPRIADOS DA ROTULAGEM

- Pictogramas



- Palavra de advertência

ATENÇÃO

- Frases de perigo:** Provoca irritação ocular.
Pode provocar irritação das vias respiratórias.
Pode provocar sonolência ou vertigem.
- Frases de precaução:** Não inale fumos ou gases.
Lave as mãos cuidadosamente após o manuseio.
Utilize apenas ao ar livre ou em locais bem ventilados.
Caso a irritação ocular persista: consulte um médico.

3 - COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÃO SOBRE OS INGREDIENTES

>>> MISTURA

Nome químico comum ou nome técnico: Ésteres graxos de cadeia longa, C14 - C18 e C16 - C22, insaturados.

Natureza química: Ésteres metílicos derivados de óleo de soja ou gordura.

Número de registro CAS: 68990-52-3

Impurezas que contribuam para o perigo:

Componente	Concentração	CAS
Compostos sulfurados	*	NA
Óleo lubrificante bifásico	-	NA

* Concentração de enxofre total: máx 1% (p/p)

NA: Não aplicável.

4 - MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS

Inalação: Remova a vítima para local arejado e mantenha-a em repouso. Monitore a função respiratória. Se a vítima estiver respirando com dificuldade, forneça oxigênio. Se necessário aplique respiração artificial. Procure atenção médica. Leve esta FISPQ.

Contato com a pele: Remova as roupas e sapatos contaminados. Lave a pele exposta com grande quantidade de água, por pelo menos 15 minutos.

Procure atenção médica. Leve esta FISPQ.

Contato com os olhos:

Lave com água corrente em abundância, mantendo as pálpebras abertas. Retire lentes de contato quando for o caso. Se houver sintomas de irritação, procure atenção médica imediatamente. Leve esta FISPQ.

Ingestão:

Lave a boca da vítima com água em abundância. NÃO INDUZA O VÔMITO. Procure atenção médica. Leve esta FISPQ.

Sintomas e efeitos mais importantes, agudos ou tardios:

Tosse, espirros e falta de ar. Vermelhidão ocular e lacrimejamento. Vermelhidão e dor na pele. Náuseas, tonturas e sonolência.

Notas para médico:

Evite contato com o produto ao socorrer a vítima. Mantenha a vítima em repouso e aquecida. Não forneça nada pela boca a uma pessoa inconsciente. O tratamento sintomático deve compreender, sobretudo, medidas de suporte como correção de distúrbios hidroeletrolíticos, metabólicos, além de assistência respiratória.

5 - MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios de extinção:

Apropriados: Pó químico, névoa d'água e dióxido de carbono (CO₂).

Não recomendados: Jatos d'água diretamente.

Perigos específicos da mistura ou substância:

A combustão produz dióxido de carbono, vapor d'água, enxofre e óxidos de nitrogênio. A combustão incompleta produz monóxido de carbono.

Medidas de proteção da equipe de combate a incêndio:

Equipamento de proteção respiratória do tipo autônomo (SCBA) com pressão positiva e vestuário protetor completo. Contêineres e tanques envolvidos no incêndio devem ser resfriados com jatos d'água.

6 - MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

Precauções pessoais

Para o pessoal que não faz parte dos serviços de emergência:

Isole o vazamento de fontes de ignição. Impeça fagulhas ou chamas. Não fume no local. Não toque nos recipientes danificados ou no material derramado sem o uso de vestimentas adequadas. Evite inalação, contato com os olhos e com a pele. Utilize equipamento de proteção individual conforme descrito na seção 8.

Para o pessoal de serviço de emergência:

Utilizar EPI completo, com luvas de PVC, óculos de proteção ou protetor facial contra respingos e avental impermeável. Em caso de grandes vazamentos onde a exposição é grande, recomenda-se o uso de proteção respiratória com filtro contra vapores e névoas.

Precauções ao meio ambiente:

Evite que o produto derramado atinja cursos d'água e rede de esgotos.

Métodos e materiais para contenção e limpeza:

Utilize barreiras naturais ou de contenção de derrame. Colete o produto derramado e coloque em recipientes próprios. Adsorva o produto remanescente, com areia seca, terra, vermiculite, ou qualquer outro material inerte. Coloque o material adsorvido em recipientes apropriados e remova-os para local seguro. Para destinação final, proceder conforme a Seção 13 desta FISPQ.

Diferenças na ação de grandes e pequenos vazamentos:

Não há distinção entre as ações de grandes e pequenos vazamentos para este produto.

7 - MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

MEDIDAS TÉCNICAS APROPRIADAS PARA O MANUSEIO

- **Precauções para manuseio seguro:** Manuseie em uma área ventilada ou com sistema geral de ventilação/exaustão local. Evite formação de vapores ou névoas. Evite exposição ao produto. Evite contato com materiais incompatíveis. Use luvas de proteção contra respingos, roupa de proteção, proteção ocular, proteção facial como indicado na Seção 8.

- Medidas de higiene:

Não coma, beba ou fume durante o manuseio do produto. Lave bem as mãos antes de comer, beber, fumar ou ir ao banheiro. Roupas contaminadas devem ser trocadas e lavadas antes de sua reutilização.

Condições de armazenamento seguro, incluindo qualquer incompatibilidade

Prevenção de incêndio e explosão:

Mantenha afastado do calor, faísca, chama aberta e superfícies quentes. Não fume. Mantenha o recipiente hermeticamente fechado. Aterre o vaso contendor e o receptor do produto durante transferências. Utilize apenas ferramentas anti-faiscante. Evite o acúmulo de cargas eletrostáticas. Utilize equipamento elétrico, de ventilação e de iluminação à prova de explosão.

Condições adequadas:

Mantenha o produto em local fresco, seco e bem ventilado, distante de fontes de calor e ignição. Mantenha os recipientes bem fechados e devidamente identificados. O local de armazenamento deve ter piso impermeável, isento de materiais oxidantes e com dique de contenção para reter em caso de vazamento. Armazene em recipientes adequados em temperaturas entre 10°C e 48°C e em abrigo da luz. Soldas de chumbo, materiais revestidos de zinco e de cobre e latão devem ser evitados. Não é necessária adição de estabilizantes e antioxidantes para garantir a durabilidade do produto.

Este produto pode reagir, de forma perigosa, com alguns materiais incompatíveis conforme destacado na Seção 10.

Materiais para embalagens:

Os tanques de armazenamento podem ser constituídos de alumínio, aço, polietilenos fluorados, Teflon[®] e fibras de vidro. Materiais compostos de borracha nitrílica, polipropileno, polivinil e Tygon[®] são sensíveis ao produto e devem ser evitados.

8 - CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

Parâmetros de controle

- Limites de exposição ocupacional: Não estabelecidos.

- Indicadores biológicos: Não estabelecidos.

Medidas de controle de engenharia:

Promova ventilação combinada com exaustão local, especialmente quando ocorrer formação de vapores/névoas do produto. É recomendado tornar disponíveis chuveiros de emergência e lava olhos na área de trabalho.

Medidas de proteção pessoal

PRODUTO: BIODIESEL (B-100)

Página 6 de 12

Data: 04/06/2019

Nº FISPQ: Pb0187_p

Versão: 1.1P

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

- Proteção dos olhos/face: Óculos de proteção ou protetor facial contra respingos.
- Proteção da pele e do corpo: Avental impermeável e luvas de proteção de PVC.
- Proteção respiratória: Em caso de potencial exposição elevada dos vapores/névoas do produto, use proteção respiratória. Este pode ser usado em combinação com um respirador com suprimento de ar, peça facial completa operada em modo de pressão positiva.
- Perigos térmicos: Não apresenta perigos térmicos.

9 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

- Aspecto (estado físico, forma e cor): Líquido límpido amarelo-claro (isento de material em suspensão).
- Odor e limite de odor: Característico.
- pH: Não aplicável.
- Ponto de fusão/ponto de congelamento: Não aplicável.
- Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição: > 200°C
- Ponto de fulgor: 100°C mín. (Método MB48)
- Taxa de evaporação: Não disponível.
- Inflamabilidade (sólido; gás): Produto não inflamável.
- Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade: Não disponível.
- Pressão de vapor: < 2 mmHg
- Densidade de vapor: >1
- Densidade relativa: 0,880 g/cm³ a 20°C
- Solubilidade(s): Insolúvel em água.

PRODUTO: BIODIESEL (B-100)

Página 7 de 12

Data: 04/06/2019

Nº FISPQ: Pb0187_p

Versão: 1.1P

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

Coefficiente de partição – n-octanol/água:	Não disponível.
Temperatura de auto-ignição:	Não disponível.
Temperatura de decomposição:	Não disponível.
Viscosidade:	3 – 6 mm/s ² (Método: ASTM-D445)
Outras informações:	Parte volátil: < 2,0% por volume

10 - ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Estabilidade e reatividade.	Produto estável em condições normais de temperatura e pressão. Não sofre polimerização.
Possibilidade de reações perigosas:	Quando aquecido pode liberar gases corrosivos e tóxicos. Risco de incêndio em caso de aquecimento. Bronze, cobre, alumínio, estanho e zinco podem acelerar a oxidação do diesel e do biodiesel. Este processo pode levar ao surgimento de óleos insolúveis (sedimentos), géis ou sais que podem reagir com componentes do óleo diesel ou biodiesel.
Condições a serem evitadas:	Temperaturas elevadas. Fontes de ignição. Contato com materiais incompatíveis.
Materiais/substâncias incompatíveis:	Agentes oxidantes fortes como peróxidos, cloratos e nitratos.
Produtos perigosos da decomposição:	Em combustão pode liberar gases irritantes e tóxicos como monóxido de carbono, dióxido de carbono e fumaça.

11 - INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Toxicidade aguda:	Não é esperado que o produto apresente toxicidade aguda.
Corrosão/irritação da pele:	Pode causar queimaduras na pele se manuseado em altas temperaturas, com vermelhidão e dor no local atingido.
Lesões oculares graves/ irritação ocular:	Provoca irritação ocular com vermelhidão e lacrimejamento.

PRODUTO: BIODIESEL (B-100)

Página 8 de 12

Data: 04/06/2019

Nº FISPQ: Pb0187_p

Versão: 1.1P

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

Sensibilização respiratória ou da pele:	Não é esperado que o produto provoque sensibilização respiratória ou à pele.
Mutagenicidade em células germinativas:	Não é esperado que o produto apresente mutagenicidade em células germinativas.
Carcinogenicidade:	Não é esperado que o produto apresente carcinogenicidade.
Toxicidade à reprodução:	Não é esperado que o produto apresente toxicidade à reprodução.
Toxicidade para órgãos-alvo específicos – exposição única:	Pode provocar irritação das vias respiratórias. Pode provocar sonolência ou vertigem com como dores de cabeça, náuseas, tonturas e sonolência.
Toxicidade para órgãos-alvo específicos – exposição repetida:	Não é esperado que o produto apresente toxicidade ao órgão-alvo específico por exposição repetida.
Perigo por aspiração:	Não é esperado que o produto apresente perigo por aspiração.

12 - INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

Efeitos ambientais, comportamentos e impactos do produto

Ecotoxicidade:	Não é esperado que o produto apresente ecotoxicidade.
Persistência e degradabilidade:	É esperada baixa degradabilidade e alta persistência.
Potencial bioacumulativo:	É esperado potencial de bioacumulação em organismos aquáticos.
Mobilidade no solo:	Não determinada
Outros efeitos adversos:	Em caso de grandes derramamentos o produto pode ser perigoso para o meio ambiente devido à possível formação de uma película do produto na superfície da água diminuindo os níveis de oxigênio dissolvido.

13 - CONSIDERAÇÕES SOBRE DESTINAÇÃO FINAL

Métodos recomendados para tratamento e disposição aplicados ao:

- Produto: Devem ser eliminados como resíduos perigosos de acordo com a legislação local. O tratamento e a disposição devem ser avaliados especificamente para cada produto. Devem ser consultadas legislações federais, estaduais e municipais, dentre estas: Resolução CONAMA 005/1993, Lei nº12.305, de 02 de agosto de 2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos).
- Restos de produtos: Manter restos do produto em suas embalagens originais, fechadas e dentro de tambores metálicos, devidamente fechados, de acordo com a legislação aplicável. O descarte deve ser realizado conforme o estabelecido para o produto, recomendando-se as rotas de processamento em cimenteiras e a incineração.
- Embalagem usada: Nunca reutilize embalagens vazias, pois elas podem conter restos do produto e devem ser mantidas fechadas e encaminhadas para serem destruídas em local apropriado. Neste caso, recomenda-se envio para rotas de recuperação dos tambores ou incineração.

14 - INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

Regulamentações nacionais e internacionais

Terrestre

Resolução nº 420 de 12 de Fevereiro de 2004 da Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT), *Aprova as Instruções Complementares ao Regulamento do Transporte Terrestre de Produtos Perigosos e suas modificações.*

Hidroviário

DPC - Diretoria de Portos e Costas (Transporte em águas brasileiras)

Normas de Autoridade Marítima (NORMAM)

NORMAM 01/DPC: Embarcações Empregadas na Navegação em Mar Aberto

NORMAM 02/DPC: Embarcações Empregadas na Navegação Interior

IMO – “*International Maritime Organization*” (Organização Marítima Internacional)

International Maritime Dangerous Goods Code (IMDG Code).

PRODUTO: BIODIESEL (B-100)

Página 10 de 12

Data: 04/06/2019

Nº FISPQ: Pb0187_p

Versão: 1.1P

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

Aérea

ANAC - Agência Nacional de Aviação Civil – Resolução nº129 de 8 de dezembro de 2009.

RBAC Nº175 – (REGULAMENTO BRASILEIRO DA AVIAÇÃO CIVIL) - TRANSPORTE DE ARTIGOS PERIGOSOS EM AERONAVES CIVIS.

IS Nº 175-001 – INSTRUÇÃO SUPLEMENTAR - IS

ICAO – “*International Civil Aviation Organization*” (Organização da Aviação Civil Internacional) – Doc 9284-NA/905

IATA - “*International Air Transport Association*” (Associação Internacional de Transporte Aéreo)

Dangerous Goods Regulation (DGR).

Nº ONU:

Não classificado como perigoso para o transporte nos diferentes modais.

15 - INFORMAÇÕES SOBRE REGULAMENTAÇÕES

Regulamentações:

Decreto Federal nº 2.657, de 3 de julho de 1998

Norma ABNT-NBR 14725:2012.

Lei nº12.305, de 02 de agosto de 2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos).

Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro de 2010.

Portaria nº 229, de 24 de maio de 2011 – Altera a Norma Regulamentadora nº 26.

16 - OUTRAS INFORMAÇÕES

Esta FISPQ foi elaborada com base nos atuais conhecimentos sobre o manuseio apropriado do produto e sob as condições normais de uso, de acordo com a aplicação especificada na embalagem. Qualquer outra forma de utilização do produto que envolva a sua combinação com outros materiais, além de formas de uso diversas daquelas indicadas, são de responsabilidade do usuário.

Adverte-se que o manuseio de qualquer substância química requer o conhecimento prévio de seus perigos pelo usuário. No local de trabalho cabe à empresa usuária do produto promover o treinamento de seus empregados e contratados quanto aos possíveis riscos advindos da exposição ao produto químico.

Siglas:

CAS - *Chemical Abstracts Service*

Bibliografia:

[ACGIH] AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. Disponível em: <http://www.acgih.org/TLV/>. Acesso em: Maio de 2011.

[ECB] EUROPEAN CHEMICALS BUREAU. Diretiva 67/548/EEC (substâncias) e Diretiva 1999/45/EC (preparações). Disponível em: <http://ecb.jrc.it/>. Acesso em: Maio de 2011.

[EPI-USEPA] ESTIMATION PROGRAMS INTERFACE Suite - United States Environmental Protection Agency. Software.

[HSDB] HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. Disponível em: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>. Acesso em: Maio de 2011.

[IARC] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>. Acesso em: Maio de 2011.

[IPCS] INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY – INCHEM. Disponível em: <http://www.inchem.org/>. Acesso em: Maio de 2011.

[IPIECA] INTERNATIONAL PETROLEUM INDUSTRY ENVIRONMENTAL CONSERVATION ASSOCIATION. Guidance on the application of Globally Harmonized System (GHS) criteria to petroleum substances. Version 1. June 17th, 2010. Disponível em: http://www.ipieca.org/system/files/publications/ghs_guidance_17_june_2010.pdf. Acesso em: Maio de 2011.

[IUCLID] INTERNATIONAL UNIFORM CHEMICAL INFORMATION DATABASE. [s.l.]: European chemical Bureau. Disponível em: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu>. Acesso em: Maio de 2011.

[NIOSH] NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY. International Chemical Safety Cards. Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/>. Acesso em: Maio de 2011.

[NITE-GHS JAPAN] NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY AND EVALUATION. Disponível em: http://www.safe.nite.go.jp/english/ghs_index.html. Acesso em: Maio de 2011.

[PETROLEUM HPV] PETROLEUM HIGH PRODUCTION VOLUME. Disponível em: <http://www.petroleumhpv.org/pages/petroleumsubstances.html>. Acesso em: outubro, 2010

[REACH] REGISTRATION, EVALUATION, AUTHORIZATION AND RESTRICTION OF CHEMICALS. Commission Regulation (EC) No 1272/2008 of 16 December 2008 amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals.

[SIRETOX/INTERTOX] SISTEMA DE INFORMAÇÕES SOBRE RISCOS DE EXPOSIÇÃO QUÍMICA. Disponível em: <http://www.intertox.com.br>. Acesso em: Maio de 2011.

[TOXNET] TOXICOLOGY DATA NETWORKING. ChemIDplus Lite. Disponível em:



Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - FISPQ

PRODUTO: BIODIESEL (B-100)

Página 12 de 12

Data: 04/06/2019

Nº FISPQ: Pb0187_p

Versão: 1.1P

Anula e substitui versão: Todas as anteriores

<http://chem.sis.nlm.nih.gov/>. Acesso em: Maio de 2011.

ANEXO C

Tabela C 1 - Dados experimentais do equilíbrio líquido- líquido do sistema óleo diesel (1) + etanol (2) + 1-butanol (3).

T (K)	Composição inicial			Fase rica em álcool			Fase rica em diesel		
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
278,15	0.7541	0.2459	0.0000	0.5731	0.4269	0.0000	0.7425	0.2575	0.0000
	0.7491	0.2508	0.0000	0.6595	0.3405	0.0000	0.7650	0.2350	0.0000
	0.7198	0.2802	0.0000	0.2694	0.7306	0.0000	0.7451	0.2549	0.0000
	0.6999	0.3001	0.0000	0.6152	0.3848	0.0000	0.6700	0.3300	0.0000
	0.5000	0.5000	0.0000	0.4195	0.5805	0.0000	0.8910	0.1090	0.0000
	0.7499	0.2200	0.0301	0.6432	0.3054	0.0514	0.9419	0.0313	0.0268
	0.7492	0.2214	0.0294	0.6861	0.2962	0.0177	0.8314	0.1585	0.0101
	0.6997	0.2701	0.0303	0.2709	0.6268	0.1023	0.6547	0.2761	0.0692
	0.7198	0.2502	0.0300	0.5446	0.4314	0.0240	0.9139	0.0817	0.0044
	0.4999	0.4619	0.0382	0.4951	0.4763	0.0286	0.7375	0.1836	0.0789
	0.4864	0.4689	0.0448	0.5029	0.4642	0.0329	0.5134	0.4544	0.0322
	0.7399	0.2101	0.0500	0.4971	0.4148	0.0881	0.6043	0.3663	0.0294
	0.7399	0.2102	0.0499	0.3674	0.5363	0.0963	0.9329	0.0637	0.0034
	0.7198	0.2301	0.0501	0.2708	0.6405	0.0887	0.9669	0.0304	0.0027
	0.6996	0.2502	0.0602	0.7513	0.1826	0.0661	0.7721	0.1618	0.0661
	0.4999	0.4403	0.0598	0.5243	0.4289	0.0468	0.5786	0.3810	0.0404
	0.7201	0.2100	0.0700	0.3357	0.5133	0.1510	0.6318	0.2736	0.0946
	0.7195	0.2100	0.0705	0.2564	0.6287	0.1149	0.9570	0.0390	0.0040
	0.6996	0.2304	0.0700	0.2791	0.6298	0.0911	0.9513	0.0432	0.0055
	0.6995	0.2302	0.0703	0.5231	0.3537	0.1232	0.5941	0.2944	0.1115
	0.4997	0.4204	0.0799	0.5791	0.3590	0.0618	0.5348	0.4036	0.0616
	0.5001	0.4000	0.0999	0.4849	0.4296	0.0855	0.6123	0.3045	0.0832
	0.4999	0.3801	0.1199	0.6269	0.2692	0.1039	0.5852	0.3194	0.0954
	0.4997	0.3334	0.1669	0.6498	0.2377	0.1125	0.6530	0.2327	0.1143
	0.4997	0.3399	0.1604	0.6408	0.2293	0.1299	0.6513	0.2227	0.1260
	0.4999	0.3199	0.1801	0.6678	0.1943	0.1379	0.6746	0.1908	0.1346
291,15	0.7400	0.2600	0.0000	0.6148	0.3852	0.0000	0.6739	0.3261	0.0000

	0.6888	0.3112	0.0000	0.6318	0.3682	0.0000	0.8418	0.1582	0.0000
	0.6897	0.3103	0.0000	0.4382	0.5618	0.0000	0.7710	0.2290	0.0000
	0.5000	0.5000	0.0000	0.5072	0.4928	0.0000	0.7174	0.2826	0.0000
	0.4997	0.4797	0.0206	0.5575	0.4323	0.0102	0.5255	0.4636	0.0109
	0.6598	0.3101	0.0301	0.5030	0.4145	0.0825	0.5373	0.3795	0.0832
	0.7200	0.2500	0.0301	0.5513	0.3990	0.0497	0.8637	0.1039	0.0324
	0.7196	0.2499	0.0305	0.4023	0.5697	0.0280	0.9522	0.0478	0.0000
	0.6898	0.2799	0.0303	0.3568	0.6083	0.0349	0.9360	0.0640	0.0000
	0.5000	0.4601	0.0399	0.7098	0.2639	0.0263	0.6480	0.3293	0.0227
	0.6398	0.3101	0.0501	0.4420	0.4746	0.0834	0.4971	0.4230	0.0799
	0.6800	0.2700	0.0500	0.5184	0.3976	0.0840	0.8990	0.0696	0.0314
	0.6799	0.2701	0.0500	0.6410	0.3270	0.0320	0.8793	0.1124	0.0083
	0.6501	0.3018	0.0481	0.6862	0.2920	0.0218	0.8642	0.1270	0.0088
	0.5000	0.4399	0.0602	0.5837	0.3651	0.0512	0.6192	0.3343	0.0465
	0.6700	0.2600	0.0700	0.7221	0.1923	0.0856	0.7690	0.1744	0.0566
	0.6198	0.3101	0.0701	0.7126	0.1771	0.1103	0.7075	0.1861	0.1064
	0.6299	0.3014	0.0687	0.6668	0.3023	0.0309	0.7798	0.2051	0.0151
	0.6494	0.2802	0.0704	0.5457	0.4197	0.0346	0.7597	0.2174	0.0229
	0.5000	0.4198	0.0802	0.6348	0.3093	0.0559	0.5990	0.3387	0.0623
	0.4999	0.3999	0.1002	0.5714	0.3454	0.0832	0.5989	0.3206	0.0805
	0.5000	0.3805	0.1195	0.5936	0.3058	0.1006	0.5756	0.3208	0.1036
	0.4998	0.3598	0.1403	0.6600	0.2307	0.1093	0.7162	0.2729	0.0109
303.15	0.7200	0.2800	0.0000	0.6703	0.3297	0.0000	0.7974	0.2026	0.0000
	0.7200	0.2800	0.0000	0.5809	0.4191	0.0000	0.8367	0.1633	0.0000
	0.7000	0.3000	0.0000	0.3215	0.6785	0.0000	0.9243	0.0757	0.0000
	0.4999	0.5001	0.0000	0.3887	0.6113	0.0000	0.9361	0.0639	0.0000
	0.4999	0.4801	0.0200	0.4341	0.5520	0.0139	0.7944	0.1911	0.0144
	0.6198	0.3501	0.0301	0.4840	0.4380	0.0780	0.5094	0.4075	0.0831
	0.6800	0.2900	0.0300	0.4016	0.5474	0.0510	0.8725	0.1147	0.0128
	0.6794	0.2906	0.0300	0.5492	0.4205	0.0303	0.7343	0.2602	0.0055
	0.6500	0.3200	0.0300	0.5636	0.4178	0.0186	0.6115	0.3790	0.0095
	0.5001	0.4602	0.0397	0.5921	0.3817	0.0263	0.6087	0.3665	0.0248

0.6400	0.3100	0.0500	0.4314	0.4873	0.0813	0.7592	0.1998	0.0410
0.6397	0.3109	0.0494	0.4480	0.5143	0.0377	0.8018	0.1916	0.0066
0.6096	0.3404	0.0500	0.5961	0.3797	0.0242	0.5689	0.4067	0.0244
0.5000	0.4399	0.0601	0.5629	0.3893	0.0478	0.8038	0.1684	0.0279
0.5797	0.3537	0.0666	0.4671	0.4973	0.0356	0.4284	0.5356	0.0360
0.5998	0.3302	0.0700	0.4669	0.4769	0.0562	0.6970	0.2840	0.0190
0.6000	0.3300	0.0700	0.4458	0.3601	0.1941	0.5376	0.2960	0.1664
0.5798	0.3500	0.0702	0.2561	0.5836	0.1603	0.3685	0.4980	0.1335
0.5003	0.4198	0.0799	0.5580	0.3790	0.0630	0.7381	0.2235	0.0384
0.4992	0.3986	0.1022	0.5685	0.3463	0.0852	0.6507	0.2826	0.0667

Tabela C 2 - Desvio padrão relativo da reprodutibilidade dos dados de ELL do sistema diesel (1) + etanol (2) + 1-butanol (3).

T (K)	Composição Inicial			Fase rica em álcool			Fase rica em diesel		
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
278,15	0.7541	0.2459	0.0000	0.5731	0.4269	0.0000	0.7425	0.2575	0.0000
	0.7492	0.2508	0.0000	0.6595	0.3405	0.0000	0.7650	0.2350	0.0000
DPR	0.3253	0.9845	-	7.0096	11.259	-	1.4925	4.5685	-
	0.7499	0.2200	0.0301	0.6432	0.3054	0.0514	0.9419	0.0313	0.0268
	0.7492	0.2214	0.0294	0.6861	0.2962	0.0177	0.8314	0.1585	0.0101
DPR	0.0480	0.3194	1.1599	3.2273	1.5293	48.769	6.2313	67.018	45.257
	0.7399	0.2101	0.0500	0.4971	0.4148	0.0881	0.6043	0.3663	0.0294
	0.7399	0.2102	0.0499	0.3674	0.5363	0.0963	0.9329	0.0637	0.0034
DPR	-	0.0357	0.1381	15.003	12.775	4.4468	21.375	70.372	79.268
	0.7201	0.2100	0.0700	0.3357	0.5133	0.1510	0.6318	0.2736	0.0946
	0.7195	0.2100	0.0705	0.2564	0.6287	0.1149	0.9570	0.0390	0.0040
DPR	0.3890	-	0.3887	13.393	10.105	13.576	20.468	75.048	91.886
Média					28.37%				
291,15	0.6888	0.3112	0.0000	0.6318	0.3682	0.0000	0.8418	0.1582	0.0000
	0.6897	0.3103	0.0000	0.4382	0.5618	0.0000	0.7710	0.2290	0.0000
DPR	0.0675	0.1496	-	18.093	20.817	-	4.3899	18.285	-
	0.7200	0.2500	0.0301	0.5513	0.3990	0.0497	0.8637	0.1039	0.0324

	0.7196	0.2499	0.0305	0.4023	0.5697	0.0280	0.9522	0.0478	0.0000
DPR	0.0250	0.0160	0.7365	15.625	17.625	27.928	4.8736	36.981	-
	0.6800	0.2700	0.0500	0.5184	0.3976	0.0840	0.8990	0.0696	0.0314
	0.6799	0.2701	0.0500	0.6310	0.3270	0.0320	0.8793	0.1124	0.0083
DPR	0.0005	0.0005	-	10.574	9.7433	44.828	1.1078	23.516	58.186
Média						25.79%			
<hr/>									
303,15	0.7200	0.2800	0.0000	0.6703	0.3297	0.0000	0.7974	0.2026	0.0000
	0.7200	0.2800	0.0000	0.5809	0.4191	0.0000	0.8367	0.1633	0.0000
DPR	-	-	-	7.1451	11.939	-	2.4050	10.741	-
	0.6800	0.2900	0.0300	0.4016	0.5474	0.0510	0.8725	0.1147	0.0128
	0.6794	0.2906	0.0300	0.5492	0.4205	0.0303	0.7343	0.2602	0.0055
DPR	0.0419	0.0999	-	15.524	13.111	25.461	8.6009	38.810	39.891
	0.6400	0.3100	0.0500	0.4314	0.4873	0.0813	0.7592	0.1998	0.0410
	0.6397	0.3109	0.0494	0.4480	0.5143	0.0377	0.8018	0.1916	0.0066
DPR	0.0242	0.1433	0.5776	1.8876	2.6957	36.639	2.7290	2.0950	72.269
	0.5998	0.3302	0.0700	0.4669	0.4769	0.0562	0.6970	0.2840	0.0190
	0.6000	0.3300	0.0700	0.4458	0.3601	0.1941	0.5376	0.2960	0.1664
DPR	0.0133	0.0273	-	2.3118	13.955	55.094	12.911	2.0689	79.504
Média						20.81%			
<hr/>									