



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

LUCIANO ANDRÉ DEITOS KOSLOWSKI

**CONSTRUÇÃO DE COLUNA DE ABSORÇÃO SIMULANDO
DESCARGA MOLHADA EM EMBARCAÇÕES FLUVIAIS E
MARÍTIMAS PARA AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE GASES E
HPAs PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DO DIESEL,
BIODIESEL E SUAS MISTURAS NA AUSÊNCIA E PRESENÇA
DE CATALISADOR**

**FLORIANÓPOLIS
2017**

Luciano André Deitos Koslowski

Construção de Coluna de Absorção Simulando Descarga Molhada de Embarcações Fluviais e Marítimas para Avaliação da Emissão de Gases e HPAs Provenientes da Combustão do Diesel, Biodiesel e suas Misturas na Ausência e Presença de Catalisador

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Koslowski, Luciano André Deitos

Construção de Coluna de Absorção Simulando Descarga Molhada de Embarcações Fluviais e Marítimas para Avaliação da Emissão de Gases e HPAs Provenientes da Combustão do Diesel, Biodiesel e suas Misturas na Ausência e Presença de Catalisador / Luciano André Deitos Koslowski ; orientador, Humberto Gracher Riella. – Florianópolis, SC, 2017.

174 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. HPAs. 3. biodiesel. 4. diesel. 4. Daphnia magna. I. Riella, Humberto Gracher. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Construção de Coluna de Absorção Simulando Descarga Molhada de Embarcações Fluviais e Marítimas para Avaliação da Emissão de Gases e HPAs Provenientes da Combustão do Diesel, Biodiesel e suas Misturas na Ausência e Presença de Catalisador

por

Luciano André Deitos Koslowski

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, área de Concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, linha de pesquisa engenharia das reações químicas e desenvolvimento de materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Amir Antonio Martins de Oliveira

Prof. Dr. Edésio Luiz Simionatto

Prof. Dr. Sávio Leandro Bertoli

Florianópolis, 21 de agosto de 2017.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho
a minha esposa e grande amor ,
Silvana Licodiedoff.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha esposa Silvana Licodiedoff, pelo grande amor e compreensão durante este período de estudo, fundamental para a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, Domingos e Matilde, pelos ensinamentos e amor.

Ao Professor Dr. Humberto Riella, pela disponibilidade, orientação e compreensão na elaboração e conclusão desta tese.

Às Professoras Dr.^a Cíntia Soares, Dr.^a Giannini Pasiznick Apati e Dr.^a Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa pelas contribuições pontuadas na Banca de Qualificação de Doutorado.

Aos Professores Dr. Edésio Simionatto e Dr. Sávio Leandro Bertoli, pelo aprendizado desde o início da minha graduação em Engenharia Química na Universidade Regional de Blumenau e, pela disponibilidade em participar desta banca.

À Universidade Federal de Santa Catarina e, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e aos seus professores.

À Universidade Regional de Blumenau que permitiu a realização de parte dos ensaios deste trabalho no Laboratório de Cromatografia, Laboratório de Combustíveis e Laboratório de Meio Ambiente, meu eterno agradecimento.

À todos colaboradores dos laboratórios da FURB, Professora Dilamara Riva Scharff, Bruna Klinkowski e Débora Isolani, muito obrigado pela ajuda, sem vocês não seria possível a conclusão deste trabalho.

À Universidade da Região de Joinville pela realização dos ensaios de ecotoxicológicos com *Daphnia magna*, eterna gratidão pelo apoio e incentivo que foi dado para a elaboração deste trabalho.

À todos colaboradores dos laboratórios da UNIVILLE, Professora Terezinha Novais, Gianini Apati e Aline Scheller pela ajuda nos ensaios toxicológicos.

À Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC, Prof. Marilena Valadares Folgueras por disponibilizar espaço para a construção do equipamento e ao prof Cleiton Vaz pela colaboração na construção do equipamento.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para este trabalho, muito obrigado.

Valorizamos as tribulações, sabendo que elas produzem a
paciência;
a paciência, experiência; e a experiência, esperança.
Cristianismo: Romanos, 5:3

RESUMO

Os motores movidos a diesel são a maior fonte de poluição atmosférica do planeta. Por intermédio desses tipos de motores, para além das emissões gasosas na atmosfera causadas por veículos automotores, geradores e câmaras de combustão em caldeiras, há também a descarga submersa de poluentes de embarcações, conhecida como “saída molhada” ou “descarga molhada”, na qual os gases provenientes da combustão são lançados diretamente na água, promovendo, de forma mais agressiva, a solubilização dos compostos da combustão no meio marinho, principalmente CO, CO₂, NO_x e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Neste trabalho foram avaliadas as emissões gasosas oriundas da combustão do diesel, biodiesel e blendas desses combustíveis por meio da construção de uma coluna de absorção de leito fixo em aço inoxidável, de forma a absorver os gases de combustão. De acordo com os resultados obtidos, houve aumento do pH da água de 3,35 para 3,62 e redução da turbidez de 32,16 UNT para 25,88 UNT com a utilização de blendas de biodiesel. Os testes toxicológicos foram realizados tendo como bioindicador o microcrustáceo *Daphnia magna* e empregando-se as seguintes concentrações de diluição nos testes de toxicidade aguda: 0,1%; 0,5%; 1%; 2%; 5%. O controle ocorreu mediante coleta de amostras da coluna de absorção considerando a solubilização dos gases na água. Os resultados apontam que na concentração de 0,1% foi obtida a menor relação de imobilidade (inferior a 50%) entre as amostras analisadas. Já na condição experimental com diesel DS10 formulado com 25% de biodiesel (DS10B25K) utilizando conversor catalítico foi apresentada a menor relação referente à média da concentração de HPAs total (60,5767 µg•L⁻¹), menor imobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna* para o intervalo de 48 horas de ensaio (0%), menor concentração de benzo[a]pireno (0,00 µg•L⁻¹) e menor valor para o fator de toxicidade equivalente (TEF) (0,4506 µg•L⁻¹). Quando os dados são comparados sob a mesma condição, pelo uso de diesel DS500K, são apresentados os seguintes valores: média da concentração de HPA (75,1900 µg•L⁻¹), menor imobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna* para o intervalo de 48 horas de ensaio (0%), média da concentração de benzo[a]pireno (0,00 µg•L⁻¹) e fator de toxicidade equivalente (TEF= 0,6462 µg•L⁻¹).

Palavras-chave: HPAs, biodiesel, diesel, *Daphnia magna*, descarga molhada.

ABSTRACT

Diesel-powered engines are the major source of air pollution in the planet. Through this type of motors, in addition to gaseous emissions to the atmosphere caused by motor vehicles, generators and combustion chambers in boilers, there is also submerged engine discharge, known as the “wet exhaust” system, in which the gases from combustion are released directly into the water, promoting more aggressively the solubilization of the combustion compounds into the aquatic environment, mainly CO, CO₂, NO_x and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). In this study, gaseous emissions from the combustion of diesel, biodiesel and blends of such fuels were assessed through the building of a fixed bed absorption column in stainless steel, in order to absorb the exhaust gases. According to the results obtained, there was an increase in the water's pH from 3.35 to 3.62 and turbidity reduction from 32.16 UNT to 25.88 UNT with the use of blends of biodiesel. Toxicological tests were made with the microcrustacean *Daphnia magna* as bioindicator, the following concentrations of dilution having been employed in the acute toxicity tests: 0.1%; 0.5%; 1%; 2%; 5%. Control took place by collecting samples from the absorption column considering the dissolution of the gases in water. Results indicate that in the 0.1% concentration, the lowest relative immobility was obtained (less than 50%), among the samples analyzed. In the experimental condition with DS10 diesel formulated with 25% biodiesel using a catalytic converter, the lowest relation concerning the average concentration of total PAH (60.5767 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), the lowest immobility of the *Daphnia magna* microcrustacean for the 48-hour test range (0%), the lowest concentration of benzo[a]pyrene (0.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and lowest value for the toxicity equivalent factor (TEF=0.4505 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) were obtained. When data are compared under the same condition, through the use of S500 diesel, the following values are presented: mean concentration of the PAH (75,1900 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), lowest mobility of the *Daphnia magna* microcrustacean for the 48-hour test range (0%), mean concentration of benzo[a]pyrene (0.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and equivalent toxicity factor (TEF=0.6462 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Keywords: PAH, biodiesel, diesel, *Daphnia magna*, wet discharge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Relação entre tamanho da cadeia carbônica e a temperatura de autoignição.....	38
Figura 2-	Distribuição da densidade específica e número de cetano.....	39
Figura 3-	Embarcação para transporte escolar utilizada na região amazônica- programa Caminho da Escola na região amazônica.....	44
Figura 4-	Demonstrativo da saída dos gases do escapamento do motor diesel na embarcação programa caminho da escola.....	45
Figura 5-	Demonstrativo da saída dos gases do escapamento do motor diesel via descarga molhada em rio da região da Bacia Hidrográfica da Amazônia.....	45
Figura 6-	Formação de HPAs em ambiente aquático.....	51
Figura 7-	Configuração estereoquímica da maior genotoxicidade do diol-epóxido –B[a]P e B[c]Ph..	53
Figura 8-	Fluxograma do sistema de purga.....	54
Figura 9-	Representação esquemática experimental do ensaio de triagem para detectar a atividade de espécies juvenis na presença de produtos químicos.....	57
Figura 10-	Mecanismo de catálise no sistema gás-sólido.....	59
Figura 11-	Catalisador L200 Triton 3.2 Diesel.....	64
Figura 12-	Limpeza e reparos realizados no motor utilizado no estudo (a) vista superior: tampa do cabeçote e válvula (b) vista lateral: tampa do cabeçote e válvulas (c) cabeçote carbonizado (d) topo do pistão carbonizado.....	65
Figura 13-	Sistema com aparato experimental do motor Branco BD-5.0 G acoplado ao catalisador Triton L2 Diesel.....	66
Figura 14-	Representação do aparato experimental : (a) motor estacionário; (b) coluna de absorção; (c) ponto de coleta da amostra (d) deionizador.....	67
Figura 15-	Densímetro para determinação da massa específica.	70
Figura 16-	Aparato experimental para determinação da viscosidade cinemática.....	71

Figura 17-	Aparato experimental para determinação do ponto de fulgor	72
Figura 18-	Representação da quantificação da emissão gasosa (a) sonda introduzida na saída da coluna de absorção (b) posição de leitura da extremidade da sonda acoplada ao analisador.....	75
Figura 19-	Cromatograma do padrão de HPAs.....	79
Figura 20-	Gráfico de interação da viscosidade cinemática do diesel DS10, diesel DS500 e formulações 5,15, 25 e 30% (v/v) de biodiesel.....	89
Figura 21-	Gráfico da interação da massa específica do diesel DS10, diesel DS500 e formulações de 5, 15, 25 e 30% (v/v) de biodiesel.....	90
Figura 22-	Gráfico das interações do combustível DS10: (a) efeito da adição de biodiesel nas seguintes formulações: 5, 15, 25 e 30% (v/v); (b) presença (K) ou ausência (A) de catalisador.....	105
Figura 23-	Gráfico das interações do combustível DS500: (a) efeito da adição de biodiesel nas seguintes formulações: 5, 15, 25 e 30% (v/v); (b) presença (K) ou ausência (A) de catalisador.....	107
Figura 24-	Representação das três estruturas de ressonância do íon nitrato.....	115
Figura 25-	Desestabilização eletrônica do íon nitrato.....	115
Figura 26-	Gráfico das interações referente a média das concentrações de nitrito: (a) combustível DS10 e DS500 (b) efeito da média da concentração de nitrito pela adição de biodiesel: 5, 15,25 e 30% (v/v).....	123
Figura 27-	Média da % de imobilidade do microcrustáceo daphnia magna a menor diluição testada (0,10%) comparativamente aos efeitos de combustível, presença de biodiesel e presença ou ausência de catalisador.....	134
Figura 28-	Valores médios de HPA com base no tipo de combustível e da utilização de catalisador.....	135
Figura 29-	Cromatograma de análise de uma amostragem HPAs da água solubilizada provenientes da combustão do diesel DS10K.....	138
Figura 30-	Cromatograma de análise de uma amostragem de	

	HPAs da água solubilizada provenientes da combustão do diesel DS10B25K.....	140
Figura 31-	Gráfico de interação, indicando os valores da concentração média de HPAs para o diesel DS10 e função do catalisador e adição de biodiesel.....	141
Figura 32-	Gráfico de interação, indicando os valores da concentração média de HPAs para o diesel DS500 e função do catalisador e adição de biodiesel.....	141
Figura 33-	Gráfico de interação, indicando os valores da concentração média de TEF para o diesel DS500 em função (a) tipo de combustível; (b) catalisador; (c) adição de biodiesel.....	144

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-	Propriedades técnicas do biodiesel.....	34
Quadro 2-	HPAs: carcinogenicidade e propriedades físico-químicas segundo USEPA.....	49
Quadro 3-	Proporção de combustíveis aplicados para os testes de combustão interna.....	68
Quadro 4-	Parâmetros utilizados para caracterização dos combustíveis com seu respectivo método de ensaio.....	69
Quadro 5-	Dados de calibração do analisador de gases Confor Optima 7.....	75
Quadro 6-	Métodos analíticos para análises físico-químicas em meio aquoso.....	76
Quadro 7-	Fatores e condições utilizadas para o teste de toxicidade aguda Daphnia magna.....	81

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	25
1.1	Introdução	25
1.2	Objetivos.....	27
1.2.1	Objetivo geral.....	27
1.2.2	Objetivos específicos.....	27
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	31
2.1	Diesel.....	31
2.2	Biodiesel.....	32
2.2.1	Propriedades do Biodiesel.....	35
2.2.1.1	Lubricidade.....	35
2.2.1.2	Densidade.....	35
2.2.1.3	Viscosidade.....	36
2.2.1.4	Índice de Cetano.....	36
2.2.1.5	Ponto de Fulgor.....	39
2.2.1.6	Determinação de enxofre: espectrometria de fluorescência de raio x.....	40
2.2.1.7	Fluorescência no ultravioleta para determinação do teor de enxofre.....	41
2.2.1.8	Ponto de entupimento.....	42
2.3	Emissão de gases provenientes da combustão de diesel e biodiesel.....	42
2.4	Descarga molhada em embarcações.....	43
2.5	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	48
2.5	Toxicologia ambiental	55
2.6	Catálise	58
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1	Motor estacionário e sistema catalítico.....	63
3.2	Construção da coluna de absorção de gases.....	65
3.3	Análise Físico-Química dos Combustíveis.....	67
3.3.1	Cor e aspecto visual.....	69
3.3.2	Determinação da massa específica.....	69
3.3.3	Viscosidade cinemática.....	70
3.3.4	Ponto de fulgor.....	72
3.3.5	Determinação de enxofre por raio x.....	73
3.3.6	Determinação de enxofre total.....	73
3.3.7	Ponto de entupimento.....	74
3.4	Quantificação dos gases inorgânicos.....	74

3.5	Avaliação físico Química da água de absorção	76
3.6	Quantificação de HPAs via Cromatografia gasosa.....	77
3.6.1	Extração da amostra.....	77
3.6.2	Fracionamento e quantificação da amostra.....	77
3.7	Ensaio de ecotoxicidade com Daphnia magna.....	80
3.8	Análise do fator de Toxicidade Equivalente.....	82
3.9	Análise Estatística	84
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO..	87
4.1	Ensaio físico-químico do combustível.....	87
4.2	Emissões de exaustão.....	95
4.2.1	Temperatura.....	95
4.2.2	Consumo de Combustível.....	101
4.2.3	Emissão de Monóxido de carbono (CO, Dióxido de carbono (CO ₂) e Oxigênio (O ₂).....	102
4.2.4	Emissão de Óxidos de Nitrogênio (NO, N ₂ O, NO _x)....	104
4.2.5	Emissão de óxidos de enxofre.....	109
4.3	Análise físico-química da água de absorção (diesel DS10).....	110
4.4	Análise físico-química da água de absorção (diesel DS500)	119
4.5	Ensaio de Toxicidade aguda com Daphnia magna....	124
4.6	Quantificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	136
4.7	Fator de Equivalência Tóxica (TEF)	142
5.	CONSIDERAÇÕES E RECOMENDAÇÕES.....	147
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

No decorrer de toda a extensão do século XX, os combustíveis derivados do petróleo permaneceram baratos e abundantes. O transporte motorizado foi potencializado pelo incessável desejo da sociedade pela mobilidade. A tendência nos próximos anos indica um crescimento significativo do transporte movido a diesel e biodiesel prevalecendo como o meio mais eficiente como para os bens industriais e serviços (KNOTHE, VAN GERPEN, KRAHL, RAMOS, 2005).

No caso específico do biodiesel, o Brasil e a Alemanha apresentam o maior consumo mundial, sendo que em 2011 a demanda do Brasil foi de 2,8 bilhões de litros, contra 2,6 bilhões da Alemanha. Estes países apresentam legislações aprovadas que estimulam o uso do biodiesel como oxigenador do óleo de petróleo em um percentual de 5% (ANP, 2013).

Adicionalmente às emissões gasosas para a atmosfera causadas por veículos automotores, geradores e câmaras de combustão em caldeiras, muitas embarcações possuem a descarga dos motores submersa, conhecida como “descarga molhada”, em que os gases provenientes da combustão são lançados diretamente na água, promovendo, de forma mais agressiva, a solubilização dos compostos da combustão no meio marinho. Esses compostos, principalmente CO, CO₂, SO_x, NO_x e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), possuem reconhecido potencial tóxico aos organismos marinhos.

Neste trabalho, após a solubilização dos gases de combustão em água, serão preparadas amostras para o ensaio de toxicidade com diferentes concentrações, visando identificar a CL50 (concentração letal mediana), ou seja, a concentração na qual ocorre a letalidade de 50% da população de organismos expostos. Os testes agudos serão realizados de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para ensaios com *Daphnia Magna* (ABNT, 2011). Ao final do experimento espera-se obter a concentração que oferece efeitos agudos ao organismo estudado.

As concentrações iniciais definidas para os ensaios de toxicidade aguda são: 0,10%; 0,50%; 1%; 2% e 5% da água do processo de absorção, conforme estudo prévio realizado. Após essa etapa inicial será aplicado cálculos estatísticos para definir os efeitos da adição do biodiesel no diesel para a toxicidade aguda sendo possível estimar os

riscos nos diferentes ambientes aquáticos.

A análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) será realizada por meio da sua quantificação a partir da combustão das blendas de diesel e biodiesel, sendo neste caso quantificados os seguintes compostos: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-CD]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno. Neste contexto, a metodologia do fator de toxicidade equivalente será aplicada empregando o benzo[a]pireno como substância de referência pelo fato de ser o mais tóxico à saúde humana entre os compostos listados.

A avaliação do desempenho do motor estacionário deve ser realizada desde o início da operação até o desligamento por ausência de combustível a partir de um volume referencial de 100 mL de blenda. O desempenho deve ser analisado por meio de análises estatísticas baseadas na análise de variâncias (ANOVA) comparativamente aos resultados de toxicidade, visando identificar a melhor condição de operação que propicie ótimo desempenho operacional.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta tese consiste na construção de uma coluna de absorção de gases, simulando a descarga de motor submersa de embarcações marítimas, visando quantificar e avaliar a toxicidade dos compostos resultantes da absorção em água de poluentes provenientes da combustão de diferentes tipos de diesel e biodiesel.

1.2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral, serão desenvolvidos os seguintes objetivos específicos:

- construir uma coluna de leito fixo para absorção de poluentes provenientes da queima de combustíveis em motores de combustão interna;
- avaliar a utilização da coluna para diferentes composições de diesel e biodiesel;
- realizar ensaios para avaliar as propriedades físico-químicas (massa específica, viscosidade cinemática, ponto de entupimento, difração de raio x, enxofre por ultravioleta, ponto de fulgor) para avaliação das diferentes composições de diesel e biodiesel;
- quantificar a emissão de gases na atmosfera (CO, CO₂, SO_x, NO_x);
- determinar as concentrações de HPAs associadas à emissão em meio aquoso na ausência e presença de catalisador;
- estabelecer a relação da toxicidade aguda com *Daphnia magna* e a concentração de HPAs a partir da combinação de blendas de diesel e biodiesel.

CAPÍTULO 2
REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados os principais tópicos relacionados à emissão de exaustão do diesel e efeitos do biodiesel sobre a emissão de poluentes de motores diesel, destacando os aspectos envolvidos na emissão de gases (CO, CO₂, NO_x, SO_x) e formação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAS), em uma coluna de absorção de gases de leito fixo, avaliando a emissão de gases em meio aquoso na ausência e presença de catalisador. Também devem ser abordadas questões da toxicologia ambiental relacionadas ao microcrustáceo *Daphnia magna*, e suas implicações da combustão do diesel e biodiesel sobre o organismo teste.

2.1 Diesel

O óleo diesel no Brasil é amplamente utilizado em motores de ciclo diesel empregados nos setores agrícola, ferroviário, marítimo e majoritariamente no setor rodoviário (acima de 80 %) (BRUNETTI, 2012). Nos motores a diesel a ignição ocorre pelo contato do combustível injetado com o ar aquecido por meio da compressão provocada pelo pistão do motor. O combustível é injetado em alta velocidade na câmara de combustão quando o êmbolo está próximo ao final do curso de compressão. Na etapa seguinte, o combustível é vaporizado à medida que se mistura com o ar em alta temperatura e pressão. Neste sentido, a temperatura e a pressão do ar apresentam valores acima do ponto de ignição do combustível, entrando em combustão alguns instantes depois do início da injeção (KALGHATGI, 2015).

De maneira geral, além da poluição ambiental causada pelo uso de combustíveis fósseis, outro problema associado à utilização do óleo diesel se deve a presença de enxofre. O enxofre é um elemento químico extremamente prejudicial ao meio ambiente e também aos motores a diesel, pois durante a combustão ocorre formação de ácido sulfúrico, ocasionando a corrosão de partes metálicas do motor e interação fortemente com alguns componentes ativos do catalisador como os metais nobres, impedindo a interação necessária desses metais com os contaminantes (BRAUN, APPEL e SCHMAL, 2004; DAEMME, NETO, ERRERA e ZOTIN, 2013).

Deve-se considerar a condição singular de operação do motor a diesel durante a partida, em especial a frio. Os injetores do sistema de

injeção direta de combustível são desenvolvidos para operar com pressão de combustível de modo significativo maior do que a pressão fornecida apenas pela bomba elétrica, instalada próximo ao tanque de combustível (MOIZ, 2016; RAKOPOULOS et al., 2006; GINDELE, 2001; GUERRASSI e DUPRAZ, 1998). Desta forma, nos primeiros ciclos de combustão durante a partida, os injetores trabalham com pressão de combustível muito menor que a ideal, o que exige que o injetor seja capaz de operar com certa precisão diante de pressões reduzidas, exigindo maior quantidade de combustível injetado durante a partida (MOIZ, 2016; COGLIANESE e NASH, 2017).

Gupta, Ibrahim e Al Shoaibi (2016) destacam que em condições ideais, todo carbono presente no combustível diesel converte-se em dióxido de carbono e, todo o hidrogênio transforma-se em vapor de água. Contudo, se o combustível apresentar enxofre, este será oxidado transformando-se em dióxido e trióxido de enxofre. Portanto, os óxidos de enxofre formados podem reagir com o vapor de água formando ácido sulfúrico e outros componentes sulfatados, resultando na formação de partículas na exaustão (NELSON, TIBBET e DAY, 2008).

2.2 Biodiesel

O esgotamento das reservas de petróleo e a consequente elevação do seu preço, bem como o aumento das emissões decorrentes do seu uso, têm incentivado a aplicação de programas que visam à utilização massiva de combustíveis alternativos, dentre os quais se destacam os biocombustíveis, tais como o etanol e o biodiesel. Atualmente, o biodiesel pode ser produzido a partir de muitas matérias-primas, tais como óleos vegetais (soja, milho, algodão, girassol, canola, mamona, dendê, amendoim), gorduras animais e óleos residuais e até ácidos graxos livres (ÖZÇIMEN e YÜCEL, 2011; CHUNG, KIM e LEE, 2009; SHAHID e JAMAL, 2008).

Estimativas apontam que o mercado mundial de biodiesel tem crescido paulatinamente nos últimos anos, principalmente pela busca de fontes de energia renováveis que impulsionam as principais potências econômicas a utilizar com mais ênfase esses combustíveis nas suas matrizes energéticas (RAHMAN, PAATERO, LAHDELMA e WAHID, 2016).

O biodiesel é um combustível que possui propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo, sendo comumente obtido por meio de uma reação denominada transesterificação, em que óleos

vegetais ou gorduras animais reagem com álcool etílico ou metílico na presença de um catalisador. A transesterificação é o processo utilizado para produzir biodiesel e reduzir a viscosidade do óleo, melhorar sua compatibilidade e miscibilidade com o diesel, caso o biodiesel seja misturado ao diesel (HAYYAN A., HASHIM, e HAYYAN M., 2015). A esterificação também pode ser usada para melhorar a qualidade dos óleos vegetais e gorduras animais quando estes apresentam elevada acidez (WARABI, KUSDIANA e SAKA 2004). Wiggers et al., (2013) destacam a respeito da conversão térmica e catalítica da biomassa, intensificada nos últimos anos devido à possibilidade de obter elevados rendimentos de líquidos que podem ser utilizados como combustíveis ou produtos químicos, como por exemplo o biodiesel. A produção de biodiesel separa dos óleos os compostos sólidos que são removidos por decantação, cujo principal produto desta reação é o biodiesel. O biodiesel, além de ser biodegradável não é tóxico e isento de compostos sulfurados e aromáticos (CHAUHAN, SINGH, CHO e LIM, 2016; LOPES e STEIDLE NETO, 2011; VAN GERPEN e SBRESTHA, 2008).

Šimáček et al. 2010, reportam que a maior parte dos biocombustíveis consumidos no mundo e na União Europeia é composta pela primeira geração de biocombustíveis – biodiesel, bioetanol e óleo de colza. O biodiesel consiste de um produto proveniente do processo de transesterificação, enquanto que os óleos vegetais não passam pelo processo de transesterificação (CHAUHAN, KUMAR, CHO e LIM, 2013).

O fato dos óleos vegetais, gorduras animais e seus derivados, tais como ésteres alquílicos, serem utilizados como combustível para motores diesel indica que estas substâncias deveriam apresentar ignição e atomização semelhante ao diesel. Um parâmetro importante na análise da qualidade de ignição é o índice de cetano ou número de cetano (NC). A escala NC, conceitualmente similar à escala de octanagem utilizada para a gasolina, foi estabelecida para descrever a qualidade de ignição do diesel e seus componentes (NASCIMENTO et al., 2013).

Um valor de NC mais elevado resulta em combustão mais eficiente e temperaturas de combustão mais baixas (SCHRÖDER et al., 2013). O índice de cetano pode ser determinado empregando testes conforme a norma ASTM D 613, ASTM D 6890 ou ASTM D 7170 (ARCOUMANIS e KAMIKOTO, 2009).

O biodiesel apresenta algumas vantagens nos sistemas de injeção quando incorporados parcialmente ou completamente como substituto do diesel (BRUNETTI, 2012):

- a) perfeitamente miscível ao óleo diesel;
- b) os números de cetano dos ésteres de óleos vegetais são, em geral, mais elevados que o do óleo diesel comercial;
- c) potencializa a redução de monóxido de carbono (CO) e de material particulado no escapamento, promovendo facilidades para o uso de catalisadores;
- d) a redução dos teores de enxofre e aromáticos tornam os ésteres muito indicados aos desenvolvimentos recentes de sistemas de pós-tratamento dos gases de escapamento;
- e) as lubrificantes características dos biodieseis são, invariavelmente, mais elevadas que as do óleo diesel, reduzindo desgastes nos componentes de sistemas de injeção;
- f) o ponto de fulgor é mais elevado que o do óleo diesel, o que lhe atribui à condição de combustível seguro.

O Quadro 1 apresenta as propriedades técnicas do biodiesel (LORA e VENTURINI, 2012).

Quadro 1- Propriedades técnicas do biodiesel.

Nome comercial	Biodiesel
Nome químico	Metil-ésteres de ácidos graxos
Faixa na fórmula química	Metil-ésteres de C ₁₄ -C ₂₄ ou C ₁₄ -C ₂₅ H ₂₈₋₄₈
Viscosidade cinemática (cSt, 39 °C)	3,3-5,2
Densidade (kg/m ³ , 15 °C)	860-894
Ponto de ebulição (°C)	>202
Ponto de fulgor (°C)	157-182
Destilação (°C)	197-327
Pressão de vapor (kPa, 22 °C)	0,67
Solubilidade em água	Insolúvel
Aparência física	Líquido amarelo claro-escuro
Odor	Ligeiro cheiro de sabão
Reatividade	Estável, evitar oxidantes fortes

Fonte: adaptado de LORA e VENTURINI, 2012.

2.2.1 Propriedades do Biodiesel

O biodiesel pode ser considerado um combustível limpo e eficiente, apresenta menor conteúdo de enxofre, maior ponto de fulgor, conteúdo de substâncias aromáticas, constituindo uma alternativa interessante na redução das emissões nocivas de fumaça visível e odores desagradáveis além da boa biodegradabilidade (JIANG, AGRAWAL e TAYLOR, 2014). O biodiesel proveniente de óleos vegetais apresenta vantagens ambientais comparativamente ao óleo diesel de petróleo. Neste caso, justifica-se pela operação ocorrer em ciclo fechado de carbono, com limitação na emissão dos gases derivados do enxofre (LÓPEZ, et al., 2005).

2.2.1.1 Lubricidade

Alguns estudos reportam que a adição de biodiesel no diesel fornece uma lubricidade duas vezes superior à do combustível diesel de petróleo (DERMIBAS, 2007; WAYNICK, 2005). Testes com blendas de 1% e 2% de biodiesel (ALTIPARMAK, DESKIN e GURU, 2007) indicam que a aditivação do combustível diesel com biodiesel aumenta a lubricidade do combustível diesel, promovendo uma melhoria no sistema de injeção de combustível que equipa motores diesel. Suarez, Moser, Sharma e Erhan (2009) avaliaram que misturas contendo entre 5 e 20% (v/v) de biodiesel de soja via transesterificação metílica resulta significativamente em menores coeficientes de atrito (50 a 100%).

2.2.1.2 Densidade

Todos os tipos de biodiesel são produzidos por meio de óleos vegetais ou gorduras que são mais densos e menos compressíveis do que o diesel de petróleo. A densidade assim como a viscosidade e a compressibilidade, são parâmetros de fundamental importância para o sistema de injeção do motor. O aumento da densidade permite um aumento do diâmetro das gotas do combustível, sendo sua penetração na câmara de combustão melhorada (CANACKI e SANLI, 2008). A densidade do combustível também afeta as emissões de exaustão. A densidade pode ser correlacionada com as emissões de material particulado e NOx. O combustível que tem elevada densidade geralmente apresenta em aumento na emissão de material particulado e NOx nos motores diesel.

1.2.1.3 Viscosidade

A viscosidade pode ser definida como sendo a resistência interna do líquido ao movimento ou à fluidez. A viscosidade afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e influencia na formação de depósitos de particulados no motor. A viscosidade do diesel convencional é inferior a do biodiesel, sendo a viscosidade a propriedade mais importante do biodiesel, pois afeta a operação do equipamento de injeção do combustível, particularmente em baixas temperaturas, quando o aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível (BHUIYA, et al., 2016; CHAUHAN, KUMAR, CHO e LIM, 2013).

A elevada viscosidade do biodiesel contribui para a redução da eficiência do injetor de combustível nos motores (KESKIN, GÜRÜ, ALTIPARMAK e AYDIN, 2008). A operação da bomba injetora apresenta redução na pressão, não sendo possível fornecer combustível suficiente para a câmara de combustão e, conseqüentemente, haverá perda de potência da máquina (SHARMA A et al., 2016). Para baixas viscosidades, a queima se processa muito perto do bico injetor, provocando distorção dos furos dos bicos em decorrência das temperaturas elevadas. A viscosidade aumenta com o incremento do comprimento da cadeia carbônica e diminui com o aumento no número de ligações duplas. As viscosidades dos diversos tipos de biodiesel de gorduras são mais elevadas se comparadas àquelas de óleos vegetais, já que seu nível de saturação é mais elevado (CANACKI e SANLI, 2008).

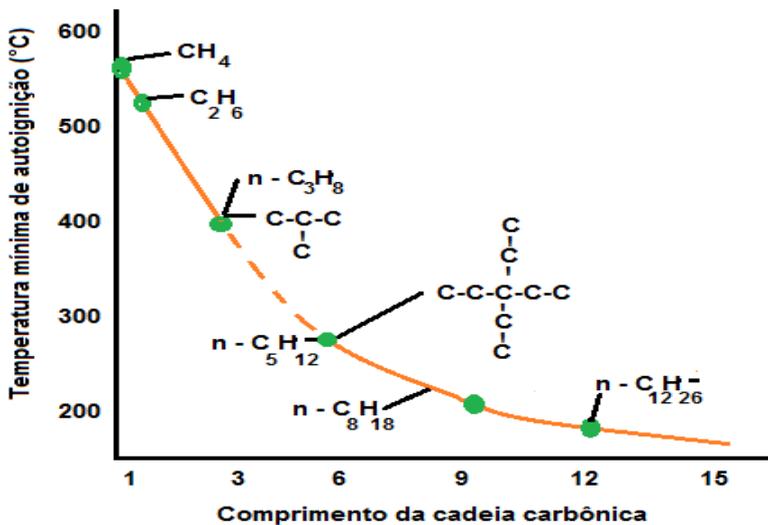
2.2.1.4 Índice de Cetano (NC)

O número de cetano (NC) indica a qualidade de ignição do óleo diesel. As especificações da Comunidade Européia sugerem valores de número de cetano de biocombustível na faixa de 51, enquanto que nos EUA o limite mínimo de NC apresenta valor igual a 47 (RUSCHEL et al., 2014). Ruschel reporta que no Brasil não foi estabelecido um valor mínimo para o número de cetano do biodiesel. Autores tem destacado a interdependência entre número de cetano e o grau de insaturação. O número de cetano diminui à medida que o número de insaturações aumenta, ou seja, conforme a composição torna-se mais rica em ésteres de ácido linoleico e/ou linolênico (ELIAS, SENRA e SOH, 2016; GIAKOUMIS, RAKOPOULOS e RAKOPOULOS C, 2016; ZHANG e BOEHMAN, 2007).

Um número de cetano elevado facilita a inflamação do combustível quando injetado no motor. Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto número de cetano, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano (MUCAK, KARABEKTAS, HASIMOGLU e ERGEN, 2016). Da mesma forma, valores mais baixos do número de cetano resultam em problemas operacionais como falhas no motor, trepidação e aumento excessivo da temperatura de exaustão devido à combustão incompleta. De forma geral, as especificações do índice de cetano compreendem a faixa de valor de 40 a 55, sendo que um aumento acima deste limite fará com que o atraso de ignição seja menor, mas não apresenta influência perceptível na eficiência global do motor. O número de cetano do biodiesel apresenta valores mais elevados que o diesel convencional sendo estimados na faixa de 48-67 conforme padrão da ASTM (SAJJADI, RAMAN e ARANDIYAN, 2016; ARCOUMANIS e KAMILOTO, 2009).

A Figura 1 apresenta a relação entre a estrutura e o comprimento da cadeia carbônica com a temperatura de autoignição. Nota-se que quanto maior e mais linear a cadeia, menor a temperatura de autoignição, ou seja, maior a tendência à fragmentação. Desta forma, ocorre um aumento do número de cetano. Análoga à cetanagem, substâncias com maior temperatura de autoignição apresentam maior dificuldade de fragmentação e, conseqüentemente, maior octanagem.

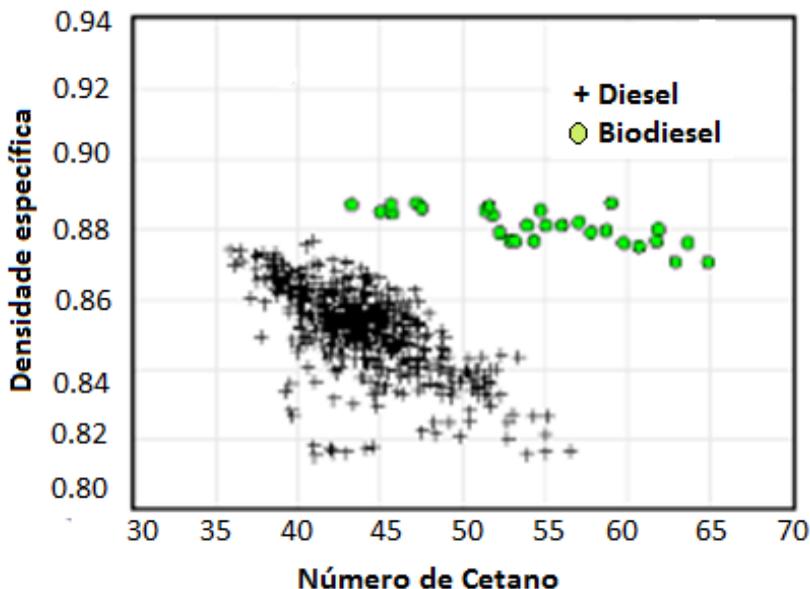
Figura 1- Relação entre tamanho da cadeia carbônica e a temperatura de autoignição.



Fonte: adaptado de BRUNETTI, (2012)

Brunetti (2012) reporta que o biodiesel apresenta um número de cetano elevado, sendo assim, seu tempo de atraso de ignição é menor se comparado ao diesel convencional. Uma relação entre o número de cetano e a massa específica do biodiesel e a do diesel é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Distribuição da massa específica e o número de cetano.



Fonte: adaptado de EPA (2013)

Uma avaliação importante pode ser atribuída com relação a partida a frio. Neste contexto, como o índice de cetano indica a facilidade do diesel de entrar em autoignição em determinadas condições de temperatura e pressão, a partida a frio torna-se a condição mais crítica, pois apresenta a menor temperatura encontrada na operação do motor. O aumento do atraso de ignição favorece a presença de regiões muito ricas à frente da região em que a combustão se iniciou, conduzindo a formação de hidrocarbonetos não queimados e particulados (COGLIANESE e NASH, 2017; BERNARD e RODICA, 1999).

2.2.1.5 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor pode ser definido como sendo a menor temperatura corrigida para a pressão barométrica de 101,3 kPa na qual a aplicação de uma fonte de ignição proporcione que os vapores da amostra se inflamem sob condições específicas do ensaio (NBR 14598/2012). Desta forma, o aumento do ponto de fulgor do

combustível propicia um menor risco de explosão. O ponto de fulgor do biodiesel indica que o combustível está completamente isento de metanol ou etanol residual proveniente da sua reação de produção (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). A propriedade citada não representa influência direta no funcionamento dos motores. O ponto de fulgor dos óleos vegetais é bastante elevado, com valores acima de 200°C. O conteúdo energético dos óleos vegetais apresenta valores na faixa de 39-40 MJ.kg⁻¹, menor quando comparado aos combustíveis diesel cujo valor aproximado fica em torno de 44 MJ.kg⁻¹ (CHAUHAN, KUMAR, CHO e LIM, 2013). Contudo, o ponto de fulgor está relacionado à inflamabilidade e serve como indicativo das precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, transporte e armazenamento do combustível (MENEZES et al., 2006).

A especificação do biodiesel indica ponto de fulgor na faixa de 130°C, sendo superior ao diesel que apresenta valor de 52°C. Deve-se considerar neste caso, que o elevado peso molecular do biodiesel denota na redução da sua volatilidade. Portanto, pode-se afirmar que o biodiesel é um combustível mais seguro que o diesel, considerando o seu ponto de fulgor (FERNANDO et al., 2007).

2.2.1.6 Determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios x

A determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios x fornece uma medição rápida e precisa do enxofre total em produtos de petróleo, minimizando o tempo para análise na faixa de 2 a 4 min para a preparação das amostras (NBR 14533:2000). O conhecimento da concentração de enxofre é necessário para mensurar a qualidade do produto bem como o seu processamento. O método descreve por meio de adequação às especificações ou limitações estabelecidas por regulamentações quanto ao teor de enxofre em produtos de petróleo.

Comparado com outros métodos de ensaio para determinação de enxofre, a determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios x apresenta significativa produtividade operacional, rapidez na preparação de amostras, boa precisão e plena capacidade para determinar a existência de enxofre em uma faixa abrangente de concentrações (WEST et al., 2013).

Na indústria de combustíveis, uma ampla faixa de compostos de interesse emite fluorescência, sendo devidamente identificados em

grande parte dos compostos sulfurados presentes nos combustíveis, vislumbrando desta maneira o desenvolvimento de analisadores para a quantificação de enxofre (ABURTO et al., 2013).

2.2.1.7 Fluorescência no ultravioleta para determinação do teor de enxofre

A técnica de fluorescência molecular é amplamente empregada para a quantificação de baixos teores de enxofre em amostras de biodiesel B100, sendo uma técnica bastante apropriada para a determinação de enxofre de compostos orgânicos. A técnica tem sido questionada devido à eficácia da fluorescência molecular na determinação de enxofre em amostras de biodiesel, essencialmente pela dificuldade na detecção de formas mais oxidadas de enxofre (COELHO et al., 2012).

TAT e VAN GERPEN, 1999 reportam que nesta técnica o enxofre é oxidado para dióxido de enxofre (SO_2) a elevada temperatura sendo a atmosfera rica em oxigênio. A água produzida durante a combustão da amostra é removida e os gases de combustão da amostra são expostos à luz ultravioleta (UV). Contudo, SO_2 absorve a energia da luz UV, sendo convertido em dióxido de enxofre excitado (SO_2^*). A fluorescência emitida a partir do SO_2 excitado retorna a um estado estável, sendo o SO_2 detectado por um tubo fotomultiplicador, cujo sinal resultante é uma medida do enxofre contido na amostra (ASTM D5453, 1992).

O óleo diesel comercializado no Brasil deve apresentar baixos teores de enxofre para que minimize a poluição urbana, sendo classificado conforme seu teor de enxofre: 500 mg/kg de enxofre e 10 mg/kg de enxofre. O elevado teor de enxofre é uma desvantagem dos combustíveis fósseis, uma vez que promove e eleva a formação da chuva ácida. O óleo diesel com baixo teor de enxofre perde a sua lubrificidade podendo ser compensada com a adição de biodiesel que apresenta quantidades insignificantes de enxofre (LÔBO e FERREIRA 2009).

2.2.1.8 Ponto de Entupimento

O ponto de entupimento consiste na técnica relativa à determinação da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio de óleo diesel, incluindo aqueles contendo aditivos, utilizando aparelhagem manual ou automatizada (NBR ABNT 14747:2015). A composição química do biodiesel fornece informações sobre algumas propriedades físico-químicas tais como: índice de iodo, índice de cetano, ponto de entupimento a frio e estabilidade oxidativa (DERMIBAS, 2009).

MATTOS (2012) reporta que a adição de aditivos nas misturas de diesel-biodiesel reduz em até 10°C o ponto de entupimento a frio, sendo um resultado bastante significativo, pois permite a utilização destas misturas de combustível na condição de temperatura mais baixa.

2.3 Emissão de gases provenientes da combustão de diesel e biodiesel

Os motores a diesel de embarcações marítimas emitem material particulado, e carregam diversos compostos carcinogênicos de elevado impacto à saúde humana e ecossistemas (LACK e CORBETT, 2012). As partículas de fuligem estão relacionadas a patologias severas e classificadas como carcinogênicas de Classe I pela Organização Mundial da Saúde (DI NATALE e CAROTENUTO, 2015).

A Organização Marítima Internacional-IMO (2009) reportou em estudo que foram observadas frações de sulfatos e partículas derivadas de enxofre, representando aproximadamente 80% em peso das partículas emitidas em embarcações marítimas. No mesmo estudo foi evidenciada a presença de 5% em peso de cinzas, frações de elemento carbono (EC) entre 2% e 3% e matéria orgânica (MO) com valor na faixa de 10 a 13,5%.

Beecken et al. (2014) enfatizam sobre a ausência de regulamentação sobre a emissão de motores marítimos, sendo observado que a utilização de óleos combustíveis em embarcações marítimas têm impacto significativo sobre o meio ambiente, particularmente no aumento da quantidade de emissões provenientes dos navios: Óxidos de nitrogênio (NO_x), Óxidos de enxofre (SO_x), Dióxido de carbono (CO₂), Monóxido de carbono (CO), material particulado (MP) e Hidrocarbonetos (HC).

Os compostos gasosos emitidos pelos motores a diesel podem ser classificados em dois grupos: (a) O₂, CO₂, H₂O e N₂ (não causam

danos diretos a saúde); (b) CO, hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e material particulado que oferecem riscos diretos à saúde e aos ecossistemas (PALLAPIES, 2013). Estes últimos podem ser subdivididos em compostos na qual a emissão está regulamentada, bem como aqueles sem regulamentação: aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

O aumento do uso de combustíveis fósseis em função do aumento populacional, desenvolvimento industrial, alta taxa de urbanização e do tráfego veicular durante as últimas décadas tem causado aumento na emissão de HPA atmosférico (BOUROTTE et al., 2005). Mesmo não havendo regulamentação específica para as emissões desses compostos, há necessidade premente de estudos que auxiliem na compreensão dos impactos causados pelas emissões e proposição de alternativas para minimização dos impactos ao meio ambiente.

2.3 Descarga molhada em embarcações.

Adicionalmente às emissões gasosas para a atmosfera causadas por veículos automotores, geradores e câmaras de combustão em caldeiras, muitas embarcações apresentam a descarga dos motores submersa, conhecida como “descarga molhada”, em que os gases provenientes da combustão são lançados diretamente na água e, promovem de forma mais agressiva a solubilização dos compostos da combustão no meio marinho conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3- Embarcação para transporte escolar utilizada na região amazônica – programa Caminho da Escola na região amazônica.



Fonte: FNDE, 2017

O Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação (FNDE) emitiu em 27 de fevereiro de 2014 audiência Pública com o termo de referência: lanchas escolares, com a finalidade de promover a utilização de embarcações para transporte escolar diário de alunos das redes públicas de ensino da União, Estados, Distrito Federal e Municípios, mais especificamente na região amazônica (FNDE, 2014). A Figura 4 apresenta esquematicamente o modelo de embarcação escolar a diesel produzida no Brasil com capacidade para 20 pessoas.

As embarcações no termo de referência deveriam apresentar sistema e componentes de construção dos motores com propulsão compreendida entre 60 HP (mínima) e 100 HP (máxima), sendo constituído por um conjunto motor-reversor-eixo-hélice posicionado a meia nau do casco, contendo um sistema de proteção do hélice e leme. O motor propulsor apresenta isolamento termo-acústico, com nível de pressão sonora admissível de 75 dB a 1 m. A hélice apresenta sistema liga níquel-bronze-alumínio BS 1400 AB2. O eixo propulsor constituído em aço inox 304L, ou superior. A vedação do tubo telescópico consiste

de uma gaxeta grafitada. As Figuras 4 e 5 abaixo apresentam o sistema de descarga molhada dos gases da combustão do motor de propulsão empregados pelo FNDE.

Figura 4 – Demonstrativo da saída dos gases do escapamento do motor diesel na embarcação programa caminho da escola.



Fonte: <http://www.portalbure.com.br> (2016)

Figura 5 – Demonstrativo da saída dos gases do escapamento do motor diesel via descarga molhada em rio da região da Bacia Hidrográfica da Amazônia.



Fonte: <http://www.fn.de.gov.br> (2016)

Os motores a diesel constituem a fonte mais comum para produção energética em navios por apresentarem mecanismo simples, desempenho excelente, fácil manutenção, baixa taxa de consumo do óleo combustível, altas relações de compressão e peso/energia, assim como densidade do óleo, eficiência térmica e durabilidade. Entretanto, as embarcações marítimas também contribuem para problemas ambientais, atmosféricos e na água (LIN e HUANG, 2003).

Os compostos responsáveis pela chuva ácida e efeito estufa (CO, CO₂, NO_x e SO_x) apresentam potencial tóxico aos organismos marinhos mesmo em concentrações na faixa de ppt (partes por trilhão), além de alterarem o pH do meio. As condições de qualidade em lagos e reservatórios são influenciadas pela magnitude e rota dos fluxos de energia e compostos químicos que passam através dos ciclos biogeoquímicos.

De forma literal, intervenções antropogênicas de dois desses ciclos, fósforo e nitrogênio, resultam em um problema de qualidade da água de interesse amplo: eutrofização. Da mesma maneira, deve-se destacar um aumento da eutrofização e acidificação (HOUA et al., 2011).

Os estudos indicam que entre as emissões regulamentadas, os óxidos de nitrogênio (NO_x) são importantes contaminantes ambientais. O óxido nítrico (NO) se oxida facilmente, reagindo com oxigênio, ozônio e radicais peróxidos, formando dióxido de nitrogênio (NO₂). O dióxido de nitrogênio apresenta significativa toxicidade e pode causar lesões celulares, principalmente nas vias respiratórias. Deve-se ressaltar que este composto reage com radicais hidróxidos provenientes, principalmente da água, e forma ácido nítrico, um dos constituintes da chuva ácida (CÓNSUL *et al.*, 2004).

Os óxidos de enxofre (SO_x) são produzidos tanto por atividades naturais quanto antropogênicas. O dióxido de enxofre presente na atmosfera sofre oxidação na forma de sulfato (SO₄²⁻), cuja remoção pela água da chuva pode resultar na formação de ácido sulfúrico constituinte da chuva ácida (TRESMONDI, 2005).

O monóxido de carbono (CO) resultante da combustão incompleta de hidrocarbonetos sofre oxidação em dióxido de carbono (CO₂), devido a interrupção da reação junto às paredes da câmara. A sua ação tóxica nos seres humanos, especialmente, ocorre ao se ligar à hemoglobina presente nos glóbulos vermelhos do sangue, a qual transporta o oxigênio para as células de todo o corpo, causando falta de oxigênio e morte (BRUNETTI, 2012).

O dióxido de carbono (CO₂) aparece como produto da reação de combustão do diesel que, operado em condições oxidantes, contribui para uma boa economia de combustível, implicando em menor produção de CO₂ a temperaturas mais baixas e consequente emissão minimizada das quantidades de NO_x, CO e hidrocarbonetos (BRAUN, APPEL e SCHMAL, 2004). Porém, deve ser observado que a operação também resulta em elevados níveis de emissão de material particulado (MP) e de compostos responsáveis pelo odor característico da emissão diesel durante condições de operação a baixa temperatura.

A mistura do biodiesel com diesel fóssil pode ser usada em motores já existentes em uma proporção de até 30 % de biodiesel para 70 % de diesel, sendo que porcentagens maiores de biodiesel na mistura exigiriam alterações no motor. A redução nas emissões provenientes da combustão utilizando mistura de diesel e biodiesel é diretamente proporcional à quantidade de biodiesel misturado ao diesel fóssil, sendo que no biodiesel a presença de oxigênio permite que a reação de combustão seja mais eficiente (SCHRÖDER et al., 2013).

A utilização de biocombustíveis em motores de ignição por compressão é considerada como um dos métodos mais atrativos para melhorar o desempenho e diminuir as emissões. Estes combustíveis incluem álcoois, éteres, óleos vegetais, gorduras animais, biodiesel e combustíveis gasosos (TUTAK et al., 2015). Neste caso, o biodiesel vislumbra como primeira alternativa para os motores de ignição por compressão, por apresentar propriedades similares ao óleo diesel convencional e pela possibilidade de se efetuar misturas em qualquer proporção, sem que haja a necessidade de alterações consideráveis nas características do motor (GIAKOUMIS, 2013).

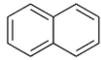
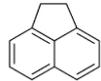
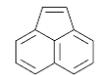
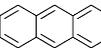
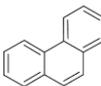
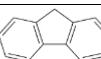
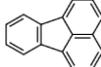
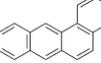
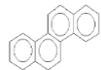
As consequências das emissões geradas a partir da queima do óleo diesel podem ser minimizadas ao alterar características do combustível, como aumentar o número de cetano (NC) e a volatilidade, além de reduzir a concentração de enxofre e o teor de aromáticos (PATIL e TAJI, 2013). Devido à presença de oxigênio em sua molécula, a utilização de blends com biodiesel reduz a emissão de material particulado (ADENUGA, WRIGHT e ATKINSON, 2016; HE, 2016). A adição de biodiesel, por ser um composto oxigenado, permite uma reação mais eficaz entre as partículas de nitrogênio e oxigênio, aumentando assim as emissões de óxidos de nitrogênio (SILITONGA et al., 2013; HOEKMAN et al., 2012).

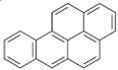
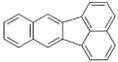
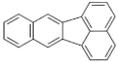
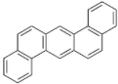
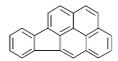
2.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

As condições da reação são propícias à formação de muitos outros compostos orgânicos de exaustão do motor, como os HPAs (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos), PACs (Compostos Policíclicos Aromáticos) e POMs (Materiais Policíclicos Orgânicos) (FINLAYSON e PITTS, 2000).

Os estudos evidenciam o elevado potencial tóxico dos HPAs a humanos e outros animais, sua ampla distribuição geográfica e degradação lenta (TOMASZEWSKI et al., 2006). Devido a essa última característica, os HPAs são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) (ZHU, MA e ZHANG, 2011). Do ponto de vista da saúde humana, alguns HPAs (benzo (a) pir eno) são carcinogênicos bastante potentes (SCHWARZENBACH, GSCHWEND e IMBODEN, 2005; ZHU, MA e ZHING., 2011) sendo classificados como poluentes prioritários pela USEPA e pela União Européia vide Quadro 2. Neste caso, os HPAs antraceno e fenantreno são notadamente poluentes associados à combustão incompleta, especialmente de madeira e carvão, sendo também emitidos para o ambiente pelos depósitos de lixo das plantas industriais que convertem o carvão em combustível gasoso e pelas refinarias de petróleo e xisto (BAIRD, 2011). O Quadro 2 sumariza a estrutura dos HPAs listados pela USEPA.

Quadro 2- HPAs: carcinogenicidade* e propriedades físico-químicas segundo USEPA.

COMPOSTO	Número de anéis	Carcinogenicidade	Massa molecular (g/mol)	Solubilidade (mg/L)	Pressão de Vapor (mmHg)	Estrutura Molecular
Naftaleno	2		128,17	31	$8,89 \cdot 10^{-2}$	
Acenafteno	3		154,21	3,8	$3,75 \cdot 10^{-3}$	
Acenaftaleno	3		152,20	16,1	$2,90 \cdot 10^{-2}$	
Antraceno	3	N	178,23	0,045	$2,55 \cdot 10^{-5}$	
Fenantreno	3	I	178,23	1,1	$6,80 \cdot 10^{-4}$	
Fluoreno	3	I	166,22	1,9	$3,24 \cdot 10^{-3}$	
Fluoranteno	4	N	202,26	0,26	$8,13 \cdot 10^{-6}$	
Benzo[a]antraceno	4	S	228,29	0,011	$1,54 \cdot 10^{-7}$	
Criseno	4	L	228,29	0,0015	$7,80 \cdot 10^{-9}$	

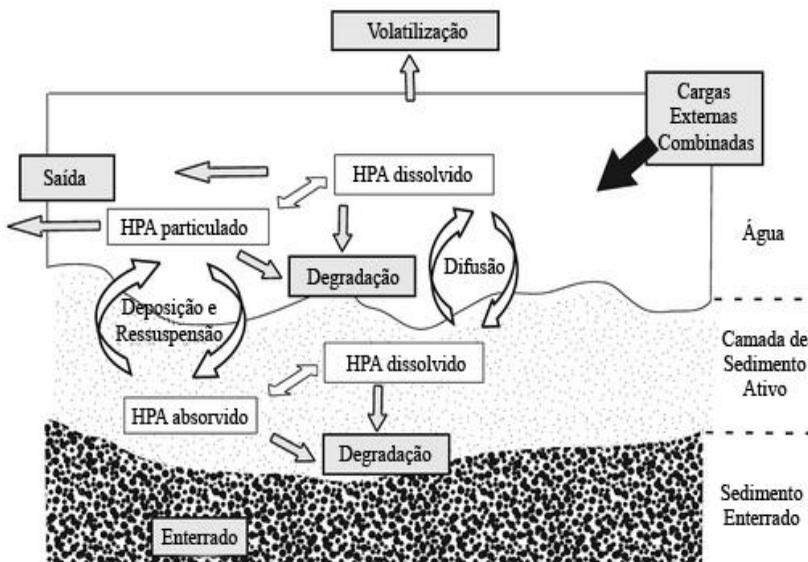
Pireno	4	N	202,26	0,132	$4,25 \cdot 10^{-6}$	
Benzo[a]pireno	5	S	252,32	0,0038	$4,89 \cdot 10^{-9}$	
Benzo[b]fluoranteno	5	S	252,32	0,045	$2,55 \cdot 10^{-5}$	
Benzo[k]fluoranteno	5	S	252,32	0,0008	$9,59 \cdot 10^{-11}$	
Dibenzo[a,h]antraceno	6	S	278,35	0,0005	$2,10 \cdot 10^{-11}$	
Benzo[g,h,i]perileno	6	I	276,34	0,00026	$1,00 \cdot 10^{-10}$	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	S	276,34	0,062	$1,40 \cdot 10^{-10}$	

*Carcinogenicidade por experimentação em animais: suficiente(S); Limitadas(L); ausência ou insuficiência de dados(I); não carcinogênico(N).

Fonte: Adaptado de AZEVEDO, ARAÚJO e SILVA (2013)

Presume-se que por serem altamente hidrofóbicos e apresentarem elevada estabilidade dessas moléculas, os HPAs tendem a se acumular no sedimento ao entrarem em um sistema aquático (SCHWARZENBACH, GSCHWEND e IMBODEN, 2005), fornecendo uma fonte contínua de contaminação para a coluna d'água e à biota aquática (TOMASZEWSKI *et al.*, 2006). A Figura 6 apresenta esquematicamente a sedimentação de HPAs na biota aquática.

Figura 6- Formação de HPAs em ambiente aquático.



Fonte: adaptado de FORSGREN (2015)

As agências americanas ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) e USEPA (United States Environment Protection Agency) mantêm uma lista de poluentes de interesse prioritário, elaborada a partir de critérios de frequência da ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana. A lista inclui 16 HPAs, frequentemente designados como poluentes prioritários, que são atualmente estudados com maior frequência nas avaliações de efeitos ambientais e na saúde. Os 16 HPAs estabelecidos como poluentes prioritários pela USEPA são: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno.

ranteno, benzo(a)pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]pireleno.

As substâncias citadas apresentam caráter hidrofóbico e, em geral, sua solubilidade em água diminui com o aumento do número de anéis aromáticos. Os HPAs apresentam também $\log K_w$ maior que 1, demonstrando grande afinidade lipofílica, que aumenta com o número de anéis aromáticos na molécula. Da mesma forma, a volatilidade destes compostos diminui com o aumento da massa molar e, consequentemente, HPA de massas molares menores são mais voláteis e apresentam maior pressão de vapor que os mais pesados (SCHWARZENBACH, GSCHWEND e IMBODEN, 2005). Pode-se afirmar que devido às propriedades citadas na Tabela 1, os HPAs podem ser encontrados na atmosfera tanto em fase gasosa como adsorvidas no material particulado em suspensão. No solo, os HPAs encontram-se geralmente adsorvidos no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores. Nos corpos de água superficiais, estes compostos são geralmente adsorvidos pelas partículas em suspensão e rapidamente conduzidos para o sedimento de fundo. A análise do equilíbrio termodinâmico evidencia uma tendência natural da resolubilização dos mesmos na coluna d'água (AHMED et al., 2015).

Dados demonstram que grande parte dos HPAs encontrados são compostos por dois (naftaleno, bifenil, acenaftaleno, 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, 2,6-dimetilnaftaleno), três (fluoreno, fenantreno, 1-metilfenantreno, antraceno), quatro (fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno) e cinco anéis aromáticos (benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, perileno, dibenzo(a,h)antraceno e criseno). Do ponto de vista toxicológico, parte significativa dos HPAs apresenta caráter tóxico, mesmo em pequenas concentrações estabelecendo a seguinte correlação: compostos de baixo peso molecular formados por 2 ou 3 anéis (naftaleno, fenantreno e antraceno) possuem elevada toxicidade aguda mas baixo (ou nenhum) potencial carcinogênico para grande parte dos organismos aquáticos; compostos de maior peso molecular contendo 4, 5 ou 6 anéis (benzo(a)pireno, benzo(c)fenantreno) possuem baixa toxicidade aguda mas apresentam um maior potencial carcinogênico (SCHWARZENBACH, GSCHWEND e IMBODEN, 2005).

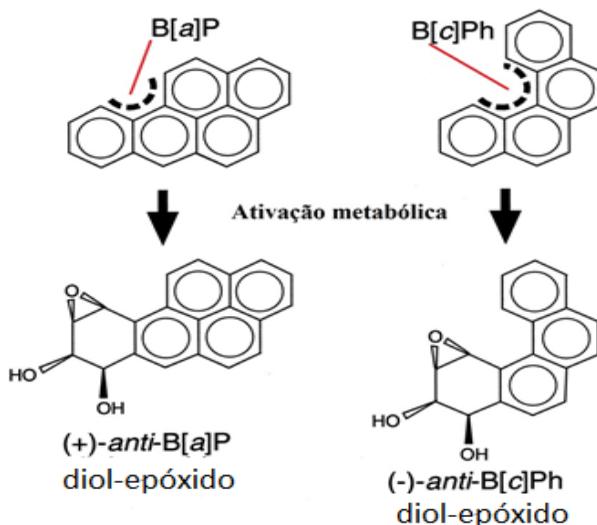
A emissão de HPAs por fontes automotivas consiste em uma das principais formas de liberação de HPAs na atmosfera. O uso de conversores catalíticos em motores à gasolina diminui a emissão automotiva destes poluentes orgânicos 25 vezes em relação a condição inicial de combustão sem tratamento catalítico (ALKURDI, KARABET

e DIMASHRI, 2009). No caso dos motores a diesel, conversores catalíticos não apresentam eficiência tão significativa (YING, LONGBAO e HEWU, 2006). Neste caso, deve-se considerar uma reformulação do combustível para motores a diesel.

Um aspecto particularmente importante na formação dos HPAs refere-se à presença de radicais livres envolvendo reações orgânicas complexas que induzem à estabilização das espécies altamente reativas (KOIKE, YANAGISAWA e TAKANO, 2014).

As características dos HPAs formados dependem das temperaturas envolvidas, do tempo de reação e da matéria orgânica original. A capacidade mutagênica e carcinogênica é mais expressiva nos HPAs que possuem mais de 4 anéis aromáticos, sendo os mais nocivos os que possuem 5 e 6 anéis (KIMA et al., 2013). O processo de ativação metabólica, ou seja, a formação de derivados que atuam como agentes carcinogênicos, apresenta elevada interação com o DNA, cuja reatividade com o DNA está associada à formação de poli-hidroxisilas (BUTTERIN, et al., 2000; BERANEK, et al, 2016). A Figura 7 apresenta a estereoquímica dos diol-epóxido formados (BUTTERIN, et al., 2000).

Figura 7- Configuração estereoquímica da maior genotoxicidade do diol-epóxido - B[a]P e B[c]Ph.



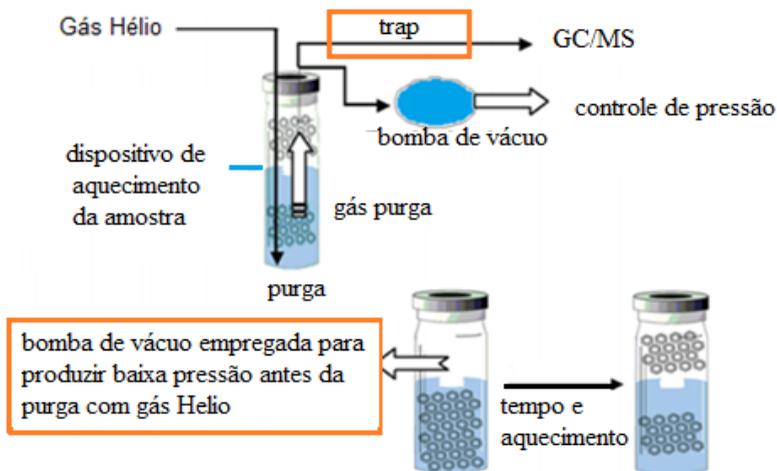
Fonte: adaptado de BUTERIN et al. (2000)

A estrutura formada na Figura 9 representa o composto B(a)P-7,8-diol-9,10-epóxido (B(a)P-diolepóxido). Este composto apresenta maior tendência à carcinogenicidade em relação a outros metabólitos do B(a)P que possuem o anel epóxido em outras posições, ou seja, a interação com o DNA é favorecida quando o B(a)P-7,8-diol-9,10-epóxido passa a ser formado na ativação metabólica (BERANEK, *et al*, 2016).

O benzo[a]pireno (BaP) é um composto de referência, e atribuiu-se a ele o valor do fator de toxicidade equivalente (TEF, sigla em inglês) igual a 1 (um), base para as relações de toxicidade relativa para os demais compostos (NISBET e LA GOY, 1992). Os resultados da análise de PAHs, em amostras de gases de exaustão de processos de combustão, são geralmente reportados como o somatório do produto da concentração de cada PAH pelo respectivo TEF (BATISTELLA, 2015).

A determinação da concentração de HPA's por técnicas de cromatografia (Figura 8) tem apresentado resultados irregulares motivados pelos seguintes fatores: sensibilidade de detecção, dificuldade de extração devido a baixas concentrações dos HPA's, utilização de solventes orgânicos tóxicos como diclorometano, acetonitrila e benzeno (HE, 2013).

Figura 8 - Fluxograma do sistema de purga.



Fonte: adaptado de WANG (2013)

Os produtos resultantes da combustão incompleta do diesel apresentam potencial tóxico, sendo possível destacar a presença de alguns compostos policíclicos aromáticos (HPAs) gerados durante a combustão incompleta do diesel (KOOTER, VUGT e JEDYNSKA, 2011). Os HPAs emitidos pelos veículos a diesel podem ser associados à sua presença no combustível (fonte petrogênica) ou ainda serem formados durante a combustão (fonte pirogênica) (MARR et al., 1999; RHEAD et al., 2003; SOUZA, 2016). O biodiesel tem um teor de oxigênio superior ao diesel fóssil, impactando em uma combustão mais completa e conseqüente redução das emissões de fuligem, HPAs. Entretanto, foram reportados aumento das emissões de formaldeído, acetaldeído e acroleína e óxidos de nitrogênio- NO_x (MACOR, AVELLA e FAEDO, 2011; ZHU, MA e ZHANG, 2011; STEINER, et al., 2013).

2.5 Toxicologia ambiental

A toxicologia ambiental refere-se ao estudo dos efeitos dos compostos químicos nos organismos vivos. Os efeitos tóxicos podem ser divididos em dois tipos: carcinogênicos e não carcinogênicos. O carcinógeno promove ou induz um tumor, ou seja, o crescimento e a divisão das células descontroladas ou anormais (KAHRU e DUBOURGUIER, 2010). Carcinógenos agem ao atacar e alterar a função e a estrutura do DNA dentro de uma célula (MIHELICIC, 1999). Os efeitos não carcinogênicos incluem todas as respostas toxicológicas que não sejam carcinogênicas, como danos neurológicos, imunoinibição, e danos à habilidade reprodutiva. A ecotoxicologia pode ser compreendida como uma especialidade da toxicologia ambiental que remete ao estudo do impacto na dinâmica de populações integradas em determinado ecossistema, geralmente excluindo os seres humanos (KLAASSEN e WATKINS, 2001).

As atividades humanas ligadas ao comércio, agricultura e indústria afetam o meio ambiente e tornam cada vez mais necessário o entendimento, prevenção e combate aos efeitos causados pelas mudanças climáticas e compostos químicos aos ecossistemas (KAHRU e DUBOURGUIER, 2010). A ecotoxicologia tem mantido um esforço crescente para entender não apenas os efeitos de compostos químicos isolados, mas também o resultado das interações de misturas e de outros fatores que coexistem nos ecossistemas e que podem afetar a biodisponibilidade de tóxicos (FILSER, 2008).

A toxicologia estuda os efeitos de um agente tóxico sobre organismos. Neste caso, as rotas de exposição e os testes aplicados podem ser agudos, subagudos e crônicos de acordo com o tempo de exposição e conforme a necessidade do estudo e o ciclo de vida do organismo. Portanto, torna-se importante elucidar os efeitos destes sobre os organismos e ao mesmo tempo subsidiar a tomada de decisões quanto às ações a serem desencadeadas nas áreas pesquisadas (MANAHAN, 2013; VAZ et al., 2014).

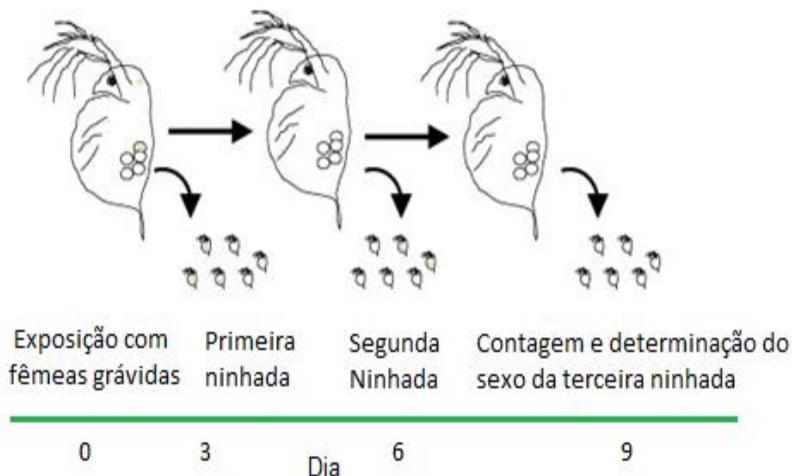
Os estudos de toxicidade em ambientes aquáticos tem sido uma tendência da ecotoxicologia, visto que muitos contaminantes encontram-se diluídos e não oferecem doses suficientes para aparecimento de efeitos agudos (VAZ, et al., 2013). *Daphnia magna* Straus (Crustacea, Cladocera) pode ser definido como um microcrustáceo plânctônico de água doce, de 5 mm a 6 mm de comprimento, que atua como consumidor primário na cadeia alimentar aquática e se alimenta de material orgânico particulado em suspensão. *Daphnia magna* Straus tem sido amplamente utilizado na avaliação da toxicidade de contaminantes químicos devido a alguns fatores: estabilidade genética gerando populações uniformes, facilidade de manipulação em laboratório, avaliação dos efeitos agudos e crônicos de produtos químicos tóxicos (LIU et al., 2017).

Os testes de toxicidade aquática podem ser classificados conforme o tempo de exposição nas seguintes categorias: teste de toxicidade aguda, teste crônico e teste de curta duração ou subletal (PERSOONE et al., 2009). Os testes de toxicidade aguda são desenvolvidos para determinar a toxicidade relativa de uma amostra sobre um organismo aquático selecionado, exposto a várias concentrações desta amostra, em um curto período de tempo. O tempo de exposição compreende o intervalo de 24-48 h (DAVENPORT, JOHNSON, SCHAEFFER e BALBACH, 1994). Os efeitos avaliados são mortalidade no caso de peixes; imobilidade, no caso de invertebrados; e crescimento, no caso de algas. O resultado é expresso em Concentração efetiva mediana - CE_{50} , ou seja, corresponde a concentração na qual 50% da população exposta sobrevive à amostra a qual foi exposta no período de tempo determinado (DIAS et al., 2006).

O padrão reprodutivo da *Daphnia magna* é cíclico e depende de fatores abióticos. A partenogênese é comum à classe, sendo os machos desconhecidos em algumas espécies. O desenvolvimento é direto e os jovens são liberados da câmara incubatória por meio de uma flexão ventral do pós-abdômen da fêmea. WANG et al. (2005) avaliaram em

um ensaio de triagem a detecção de tumores em espécies jovens do sexo masculino, conforme apresentado na Figura 9, para compreender os efeitos de produtos químicos no crescimento. Os ovos partenogéticos são liberados por gerações, e uma fêmea pode produzir uma sucessão de incubações.

Figura 9 - Representação esquemática experimental do ensaio de triagem para detectar a atividade de espécies juvenis em relação na presença de produtos químicos.



Fonte: adaptado de WANG, H.Y. et al. (2013)

De forma geral, a alteração da temperatura da água e a redução do suprimento alimentar em função do aumento populacional induzem o aparecimento de machos e são produzidos ovos fertilizados. Quatro períodos podem ser reconhecidos no ciclo de vida de *Daphnias*: ovo, juvenil, adolescente e adulto. Os ovos são incubados na câmara embrionária e após 3 a 4 dias dá-se o nascimento e após 5 a 9 dias se tomam adultas. No período compreendido entre 0 e 5 dias os organismos-teste são filhotes. Do sexto ao nono dia ocorre a preparação para a reprodução, com formação dos primeiros ovos na câmara incubatória. No intervalo do décimo e o 13º dia tem-se o ápice da reprodução. A partir do intervalo do 14º e 17º dia a reprodução pode ser considerada favorável, mas diminuindo significativamente a partir do 18º dia de teste (BRENTANO, 2006). O ciclo de vida do ovo até a morte do adulto varia com as condições ambientais: o ciclo de vida

aumenta com o decréscimo da temperatura e da diminuição da atividade metabólica. (RAND, 1995).

Para realização de testes agudos com *Daphnia magna*, a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT normatizou o uso da espécie por meio da NBR 12713 Toxicidade Aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera). O teste de toxicidade aguda retrata a toxicidade de um xenobiótico sobre um organismo-teste durante uma breve exposição (horas ou dias). Neste contexto, o teste está associado à destruição dos tecidos ou de sistemas fisiológicos a uma velocidade que supera a velocidade de reparação ou de adaptação, levando à letalidade. O valor do Fator de Diluição (FD) deve ser determinado por meio da observação direta dos resultados, que corresponde ao valor da menor diluição da amostra na qual não ocorre à imobilidade das Daphnias.

2.6 Catálise

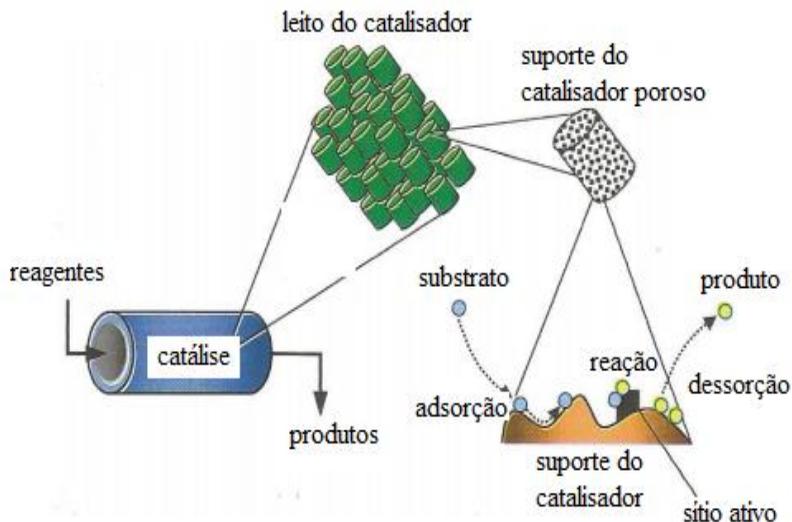
A catálise heterogênea tem sido aplicada com sucesso em vários setores industriais, destacando-se notadamente as atividades envolvidas com refino e petroquímica. A caracterização desses materiais catalíticos requer, além de métodos químicos, o conhecimento de técnicas físicas e físico-químicas de análise. Os estudos da cinética do processo catalítico e do reator empregado são igualmente importantes, principalmente no aspecto referente à desativação e regeneração de catalisadores.

A queima de Biodiesel no motor estacionário pode resultar em um aumento na produção de óxidos de nitrogênio (NO_x) comparado a queima de diesel, sendo o NO_x responsável por diversos fenômenos atmosféricos globais como o Smog Fotoquímico, chuva ácida e depleção do ozônio (FINLAYSON-PITTS, 2000). A redução catalítica de NO_x consiste em um processo que permite a decomposição dos óxidos de nitrogênio utilizando um agente redutor apropriado para o fluxo de gases

Neste sentido, a utilização da catálise consiste na técnica mais adequada para controlar o descarte de NO para a atmosfera, com uso de catalisadores redutores, que podem ser constituídos de metais de transição (Co, Ni, Cu, Pt, Pd, Ru). O processo catalisa dois componentes tóxicos dos gases de exaustão dos motores: NO e CO. Os sistemas clássicos de gás/sólido na catálise heterogênea sólida compreendem a maior parte dos processos catalíticos conhecidos (KISS, 2006).

A Figura 10 denota esquematicamente o processo catalítico: reagentes devem difundir-se através dos poros do catalisador, adsorver na sua superfície, e difundir-se para o sítio ativo, e posteriormente dessorver para a fase gasosa. O método de adsorção deve ser observado para a determinação das áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos ou não aplicados na catálise heterogênea.

Figura 10- Mecanismo de catálise no sistema gás-sólido.



Fonte: adaptado de ROTHENBERG (2008)

CAPÍTULO 3
MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Na presente pesquisa foram realizados ensaios referentes a emissão de gases em uma coluna de absorção, utilizando um motor estacionário diesel/biodiesel da marca Branco modelo Motor BD-5.0 G2, com partida manual ou elétrica. A determinação da concentração da emissão de gases (NO_x, SO_x, CO, CO₂, O₂) foi realizada com auxílio de um multi-analisador de gases de combustão modelo Confor Optima 7. As amostras da água da coluna de leito fixo foram coletadas com os gases dissolvidos da coluna de absorção provenientes da combustão do diesel e blendas de biodiesel (NBR 9898, 1987). Os combustíveis utilizados para este estudo foram: diesel S10 e diesel S500 (Petrobrás) e biodiesel da BSBIOS Fonte Renovável. A amostra de água com os gases absorvidos foram coletados em erlenmeyer e submetidos à filtração à vácuo para retirada de material particulado. Após esta etapa, as amostras foram transferidas para um frasco reagente da cor âmbar resfriadas a temperatura de 4 °C e submetidas a ensaios de cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (GC-MS) para determinação da concentração de HPAs. A toxicidade dos HPAs foi realizada empregando o método de toxicidade aguda com microcrustáceos (*Daphnia magna* Straus, 1820) utilizando a metodologia descrita na Associação Brasileira de Normas Técnicas- ABNT. Os testes foram efetuados em triplicata, com as amostras coletadas 10 min após o início da combustão. Os ensaios foram realizados combinando-se as seguintes variáveis: tipo de combustível, presença ou não do catalisador. A seguir estão descritos detalhadamente os equipamentos e as etapas do processo experimental.

3.1 Motor estacionário e sistema catalítico

O sistema experimental em escala piloto, denominado de coluna de absorção de leito fixo (CLF), foi construído no Laboratório de Engenharia Química da Universidade da Região de Joinville-Univille. O equipamento é constituído por um motor monocilíndrico controlado mecanicamente da marca Branco modelo BD-5.0 G2 refrigerado a ar e sistema de combustão, acionamento manual ou elétrica, movido a diesel e com sistema de injeção direta e potência máxima de 5,0 cv a 3600 rpm. A troca de óleo da bomba foi realizada no intervalo de 20 h de operação conforme recomendação do fabricante do motor. As dimensões do motor (C x L x A) correspondem a 332 x 392 x 416 mm.

A operação do motor foi realizada sob condição de baixa carga em 3000 rpm, mas com perda de carga.

A saída do sistema de escape do motor foi instalada por meio da utilização de um catalisador proveniente de um veículo a diesel Mitsubishi L200 Triton 3.2 Diesel (Figura 13).

Figura 11- Catalisador L200 Triton 3.2 Diesel.



Fonte: o autor (2017)

Nos ensaios realizados procedeu-se a limpeza do motor e da suas partes internas e, retífica do cabeçote apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Limpeza e reparos realizados no motor utilizado no estudo (a) vista superior: tampa do cabeçote e válvulas (b) vista lateral: tampa do cabeçote e válvulas (c) cabeçote carbonizado (d) topo do pistão carbonizado.



Fonte: o autor (2017)

3.2 Construção da coluna de absorção de gases

A coluna de absorção (Figura 13) foi montada com tubo de aço inoxidável 14529 para evitar a presença de contaminantes na água de absorção bem como facilitar o procedimento de limpeza da coluna de absorção. A coluna foi construída apresentando as seguintes dimensões: 10 cm de diâmetro e 1,00 m de altura, e acoplada um deionizador (Spencer SKU: SP1650-43) com capacidade de operação de 50 Lh^{-1} . O interior da coluna foi preenchido com fragmentos cerâmicos, com massa correspondente a 400 gramas para aumentar a área de contato entre os

gases provenientes da saída do motor com a água em fluxo contracorrente proveniente do deionizador.

Figura 13- Sistema com aparato experimental do motor Branco BD-5.0 G2 acoplado ao catalisador Triton L2.

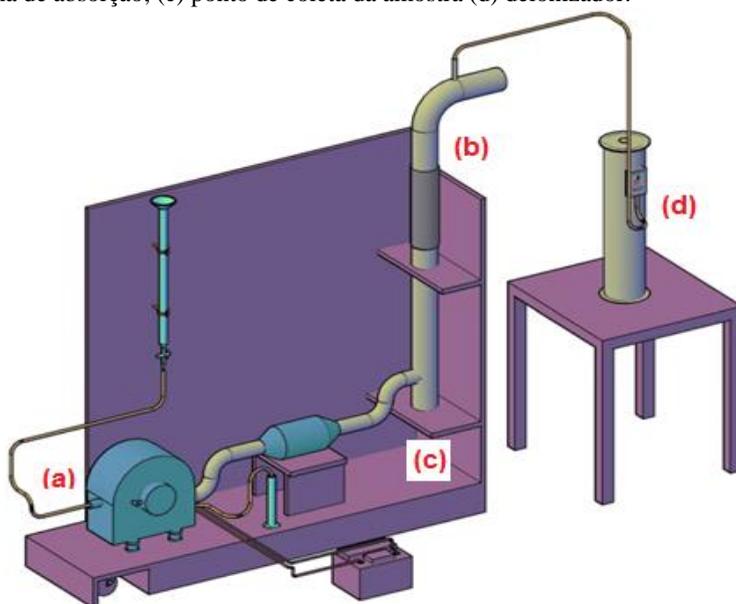


Fonte: o autor (2017)

A análise das emissões atmosféricas foi realizada utilizando um sistema de exaustão dos gases constituído por um tubo de mangueira flexível de borracha NBR adaptando-se uma luva de borracha com o intuito de evitar o vazamento de líquido. A temperatura de saída dos gases de escapamento foi determinada empregando um termômetro digital portátil, marca Instrutherm, com faixa de leitura de 50 a 300 °C, e precisão de leitura de $\pm 1^\circ \text{C}$. O controle da vazão para abastecimento da água no interior da coluna foi realizada empregando um rotâmetro (Modelo Contech 20.06.3) e a velocidade de emissão de gases determinada com um tubo de Pitot na saída da tubulação acoplado a um medidor de velocidade e pressão. A metodologia foi proposta visando maximizar a concentração de gases absorvidos permitindo uma transferência de massa mais intensa até o ponto de saturação, visando a concentração das emissões na água até o ponto de saturação. Neste contexto, torna-se possível estabelecer diluições para os testes de

toxicidade, bem como a quantificação do material solubilizado. Na base da coluna foi instalada uma válvula para coleta da amostra permitindo assim, a realização das seguintes análises: pH, turbidez, nitrato, nitrito, sulfato, toxicidade aguda e HPAs. O tanque de combustível do motor foi retirado, sendo substituído por uma bureta graduada de 50 mL, inserido ao sistema de alimentação do motor por meio de uma mangueira de silicone. O conversor catalítico para o motor diesel utilizado foi instalado próximo ao motor com o objetivo de aumentar a eficiência da reação química conversora de gases, justificado pelo aquecimento gerado pelo motor e transferido para o conversor catalítico mais rapidamente. A Figura 14 indica a visualização dos elementos utilizados para a construção da coluna de absorção.

Figura 14- Representação do aparato experimental: (a) motor estacionário; (b) coluna de absorção; (c) ponto de coleta da amostra (d) deionizador.



Fonte: o autor (2017)

3.3 Análises Físico-químicas dos combustíveis

As amostras de diesel S10 e diesel S500 foram adquiridas em um posto de combustível (BR Distribuidora) na cidade de Joinville. O

biodiesel, já purificado e apto para utilização como mistura ao óleo diesel, foi fornecido pela empresa BSBIOS da cidade de Medianeira-PR em conformidade com as especificações tanto nacionais quanto internacionais (ANP e ASTM D 6751-06).

As blendas de diesel e biodiesel foram preparadas no momento do ensaio, sendo armazenadas em balões volumétricos de 250 mL. As amostras foram preparadas considerando diferentes proporções de diesel e biodiesel, sendo identificados por códigos conforme apresentado no Quadro 3.

Quadro 3- Proporção de combustíveis aplicados para os testes de combustão interna.

Nomenclatura	% Diesel 10	% Diesel S500	% Biodiesel
B100	0	0	100
DS10	100	0	0
DS500	0	100	0
DS10B5	95	0	5
DS10B15	85	0	15
DS10B25	75	0	25
DS10B30	70	0	30
DS500B5	0	95	5
DS500B15	0	85	15
DS500B25	0	75	25
DS500B30	0	70	30

Fonte: o autor (2017)

As análises físico-químicas dos combustíveis foram realizadas no Laboratório de Combustíveis do Instituto de Pesquisa Tecnológica de Blumenau-IPTB, localizado na Universidade Regional de Blumenau mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM). As amostras foram coletadas em frascos âmbar de vidro na cor âmbar de 500 mL devidamente identificadas e analisadas. O biocombustível foi adicionado ao diesel S10 e diesel S500 comercial na proporção de 5; 15; 25 e 30 % (v/v). Os ensaios foram realizados em triplicata em conformidade com as respectivas normas técnicas encontradas na literatura sumarizada no Quadro 4.

Quadro 4- Parâmetros utilizados para caracterização dos combustíveis com seu respectivo método de ensaio.

Parâmetro	Método de Ensaio
Cor	NBR 14594
Aspecto	NBR 14594
Massa específica	NBR 14065
Ponto de Entupimento	NBR 14747
Viscosidade cinemática, ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	NBR 10441
Enxofre por raio x (mg kg^{-1})	NBR 14533
Enxofre por UV (mg kg^{-1})	ASTM D5453
Ponto de Fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	NBR 14598

Fonte: o autor (2017)

A descrição dos ensaios realizados em conformidade com as Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e Normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) de acordo com o Quadro 3, são apresentados na sequência deste trabalho.

3.3.1 Cor e aspecto visual

Os ensaios para verificação da cor e aspecto do diesel, biocombustível, misturas em %(v/v) são métodos visuais e foram realizados em proveta de vidro conforme a metodologia utilizada no método ABNT NBR 14594:2000 (Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da cor: Método visual). O diesel S10 deve apresentar tonalidade de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à adição de biodiesel. No caso do diesel S500, o mesmo deve apresentar tonalidade vermelha pela adição de 20 mg/L de corante vermelho (artigo 12, Tabela III), pelos produtores e importadores.

3.3.2 Determinação da massa específica

A determinação da massa específica foi realizada conforme NBR 14065:2013 (Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital) da ABNT (Associação Brasileira de Normas

Técnicas) empregando um densímetro (modelo Anton Paar DMA 4500).

Figura 15 – Densímetro para determinação da massa específica.



Fonte: o autor (2017)

Introduziu-se 2 mL de amostra líquida em tubo oscilante com agitação vigorosa de forma a manter a amostra homogeneizada. Na etapa seguinte, foi transferida uma alíquota da amostra para um béquer limpo e seco. A injeção manual foi efetuada introduzindo aproximadamente 2 mL de amostra com seringa adequada, de forma a evitar a formação de bolhas. A amostra foi injetada três vezes na célula de medição, mantendo a seringa acoplada à célula do conector à temperatura controlada de 20°C, e, então, foi anotada a massa específica.

3.3.3 Viscosidade cinemática

A determinação da viscosidade cinemática foi realizada conforme NBR 10441:2014 (Produtos de petróleo – Líquidos

transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica) da ANBT, empregando o viscosímetro Auto Kinematic Viscosity (modelo AKV-202) da marca Tanaka, conforme Figura 16.

Figura 16 – Aparato experimental para determinação da viscosidade cinemática.



Fonte: o autor (2017)

A técnica foi realizada a partir da determinação do tempo de escoamento em segundos por meio da introdução de volume fixo de líquido por gravidade através do capilar de um viscosímetro calibrado, a uma temperatura rigorosamente controlada (25°C). A viscosidade cinemática é determinada pelo produto do tempo de escoamento medido pela constante de calibração do viscosímetro.

3.3.4 Ponto de fulgor

A determinação do ponto de fulgor foi realizada conforme NBR 14598:2012 (Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens) da ANBT, empregando o equipamento de medição semiautomático PM-4 da marca Petroitest. (Figura 17).

Figura 17 – Aparato experimental para determinação do ponto de fulgor.



Fonte: o autor (2017)

A amostra de 75 mL foi inserida em uma cuba de ensaio de latão e aquecida a uma taxa de elevação de temperatura constante (máximo de 360-370°C), sob agitação contínua. Nessa técnica, uma

fonte de ignição é direcionada ao interior da cuba a intervalos regulares, com interrupção simultânea da agitação, até a ocorrência de uma centelha dos vapores, caracterizando assim o ponto de fulgor.

3.3.5 Determinação de Enxofre por raio-x

A determinação de enxofre das amostras de diesel S500 e seus derivados foi realizada conforme NBR 14533:2011 (Produtos de petróleo – Determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios x – Energia dispersiva) da ABNT, empregando o equipamento de medição semiautomático RX-350SH da marca Tanaka.

O ensaio foi realizado agitando vigorosamente o frasco com a amostra para homogeneização. Procedeu-se à retirada da tampa com ajuda de espátula e retirada do batoque. Com o auxílio de pipeta plástica, preencheu-se aproximadamente 75% da capacidade da célula com a amostra, realizando-se a introdução e leitura da célula. Durante o preparo e preenchimento da célula de amostra, manteve-se distância adequada entre a capacidade máxima da célula e o nível determinado para a amostra. Esta foi submetida à intensidade de um feixe de radiação x sendo medidas três leituras automáticas em um intervalo de 100 segundos. A intensidade resultante é comparada com curvas de calibração obtidas a partir de padrões, sendo a quantidade total de enxofre calculada em mg.kg^{-1} .

3.3.6 Determinação do enxofre total

A determinação de enxofre total nas amostras de diesel S10 e seus derivados foi realizada conforme o método de teste padrão D5453-16E1 da American Society for Testing and Materials (ASTM), utilizado para determinação de enxofre total em hidrocarbonetos leves, combustível de motor de ignição, combustível de motor diesel e óleo de motor por fluorescência ultravioleta. A amostra foi injetada diretamente em um amostrador, inserido em tubo de combustão a alta temperatura, sendo o enxofre oxidado a dióxido de enxofre (SO_2) em atmosfera rica em oxigênio. Na etapa seguinte, a água produzida durante a combustão da amostra foi removida e os gases resultantes expostos a luz ultravioleta (UV). A energia proveniente da luz UV foi absorvida pelo SO_2 presente e convertido em dióxido de enxofre excitado. A fluorescência emitida por esse composto quando retorna ao estado

estável é detectada por um tubo fotomultiplicador e o sinal resultante fornece a medida do enxofre contido na amostra.

3.3.7 Ponto de Entupimento

A determinação do ponto de entupimento das amostras de diesel S10, diesel S500 e blends de biodiesel foi realizada conforme NBR 14747:2015 (Óleo diesel – Determinação da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio) da ABNT, empregando o equipamento de medição HCP-842. Nesse método, uma alíquota da amostra foi resfriada sob condições específicas (banho de refrigeração em $-34^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.) e, em intervalos de 1°C , succionada para uma pipeta por meio de um filtro de malha metálica padronizado, sob vácuo controlado. O procedimento foi repetido até que a quantidade de cristais de parafina fosse suficiente para interromper o fluxo da amostra, de modo que o tempo necessário para preencher a pipeta atingisse o tempo de 60 s ou que o óleo diesel não retornasse completamente para o recipiente de ensaio antes de ser resfriado em mais de 1°C , registrando a temperatura de início da filtração no ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF).

3.4 Quantificação dos gases inorgânicos

A quantificação dos gases da combustão do diesel, biodiesel e suas misturas foi realizada com o emprego de um analisador de gases (Modelo Confor Optima 7), cujo funcionamento ocorre por meio de sensores eletroquímicos. O equipamento foi calibrado para ajuste do fluxo da bomba, troca de sensor de O_2 , calibração dos sensores (CO , NO , SO_2 , NO_2) com o fabricante do equipamento conforme, apresentado no Quadro 5.

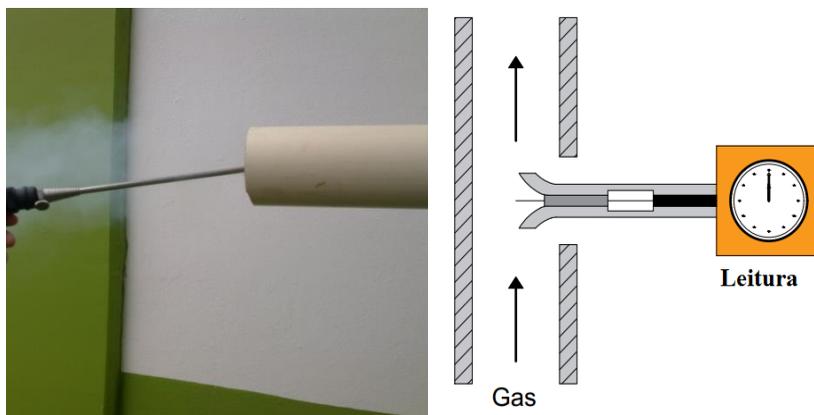
Quadro 5 – Dados de calibração do analisador de gases Confor Optima 7.

Parâmetro medido	Faixa	Valor obtido via calibração	Desvio padrão
Oxigênio (O ₂)	0 - 21%	8,1 %	± 0,2%
Monóxido de carbono (CO)	0 – 4000 ppm	504 ppm	± 5 ppm
Óxido nítrico (NO)	0 – 1000 ppm	510 ppm	± 5 ppm
Dióxido de enxofre (SO ₂)	0 – 2000 ppm	500 ppm	± 5 ppm
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	0 – 200 ppm	72 ppm	± 5 ppm

Fonte: o autor (2017)

Os experimentos relativos à quantificação dos gases via atmosfera foram realizados em triplicata, utilizando como referência a partida a frio durante o intervalo de tempo de 30 min. A leitura dos gases foi realizada no intervalo de tempo de 10 min, com a sonda do analisador de gases introduzida transversalmente à saída dos gases da coluna de absorção conforme recomendação do fabricante (Figura 18).

Figura 18- Representação da quantificação da emissão gasosa: (a) sonda introduzida na saída da coluna de absorção; (b) posição de leitura da extremidade da sonda acoplada ao analisador.



Fonte: o autor (2017)

3.5 Avaliação físico-química da água de absorção

Os parâmetros físico-químicos analisados neste estudo foram pH, turbidez, nitrato, nitrito, nitrogênio e sulfato, sendo realizados em triplicata (Quadro 6). Os testes foram realizados no Laboratório de Engenharia Química da Universidade da Região de Joinville (Univille).

Quadro 6 - Métodos analíticos para análises físico-químicas em meio aquoso.

Parâmetro	Método analítico
pH	pHmetro HANNA HI 3221
Turbidez	Turbidímetro HANNA HI 93703
Nitrato	Merck Millipore Spectroquant® Kit Test 114773 para Nitrato e colorímetro Spectroquant® Multy
Nitrito	Merck Millipore Spectroquant® Kit Test 114547 para Nitrito e colorímetro Spectroquant® Multy
Nitrogênio	Merck Millipore Spectroquant® Kit Test 114537 para Nitrogênio e colorímetro Spectroquant® Multy
Sulfato	Merck Millipore Spectroquant® Kit Test 114548 para Sulfato e colorímetro Spectroquant® Multy

Fonte: o autor (2017)

As análises de nitrato, nitrito, nitrogênio e sulfato foram realizadas com filtração à vácuo utilizando filtro de fibra de vidro de 0,7 µm. Os resultados obtidos foram comparados aos valores máximos permitidos para águas doces de classe 2 pela Resolução CONAMA 357 (2005), que "dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as

condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências".

3.6 Quantificação de HPAs via Cromatografia gasosa

A cromatografia constitui o meio mais conveniente para a separação de compostos, purificação e identificação. Neste estudo, foram avaliados a presença dos 16 HPAs estabelecidos como poluentes prioritários pela USEPA: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]pireno.

3.6.1 Extração da amostra

A água utilizada na coluna de absorção para solubilização dos gases (visando a amostragem para cromatografia) foi proveniente de uma coluna de deionização, alimentada um fluxo contínuo à vazão regulada em 30 L/h por um rotâmetro. As amostras oriundas do processo de absorção foram armazenadas em frascos de vidro borossilicato, sendo posteriormente submetida à filtração em um filtro de fibra de vidro de 0,70 µm para do retenção material particulado e fuligem presente na amostra coletada. Na etapa seguinte, o procedimento para extração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) seguiu metodologia preconizada na EPA 3510C - *Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction*. Na primeira etapa, 75 mL de diclorometano (MeCl₂) foram adicionados a 2 L de água coletada em um Erlenmeyer de 2 L na base da coluna de absorção. A extração foi realizada por meio de agitação vigorosa (150 rpm) com o auxílio de uma mesa agitadora (Gehaka AO-330) no intervalo de tempo de 3 min, seguido de repouso por 10 min. A fase orgânica foi recolhida em frasco de vidro reagente na cor âmbar e o procedimento foi replicado duas vezes empregando 50 ml de amostra, totalizando 175 mL de solvente.

3.6.2 Fracionamento e quantificação da amostra

As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia (LCR) da Universidade Regional de Blumenau (FURB - Câmpus II). O procedimento foi efetuado utilizando o cromatógrafo a gás acoplado a espectrometria de massas (GC-MS QP2010 Plus), da marca Shimadzu,

acoplado a um amostrador automático AOC-20i+s conforme metodologia preconizada na EPA *Method 8100* - Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.

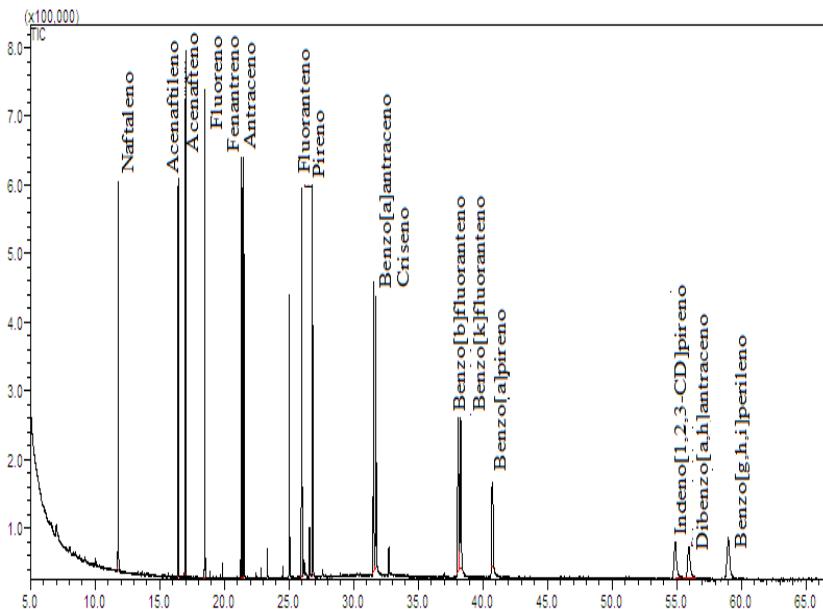
Análise

As análises cromatográficas para determinação dos HPAs foram realizadas por meio da utilização de uma coluna capilar RTX-5MS com as seguintes dimensões: 30 m x 0,25mm x 0,25 μ m. O aquecimento inicial ocorreu a 50 °C permanecendo por 2 minutos, com a taxa de aquecimento de 8°C/min ocorreu até atingir 200 °C permanecendo por mais 2 min, com taxa de aquecimento posterior a 7 °C/min até atingir 250°C permanecendo por 38 min. A amostra foi injetada (1 μ L) no modo *Splitless*, empregando gás Hélio (He), como gás de arraste, a um fluxo de 1mL/min. A temperatura do injetor utilizada foi de 250 °C, fonte de íons à temperatura de 250°C e da interface de 280 °C.

A curva analítica foi construída a partir de padrões preparados com elevado grau de pureza empregando as seguintes concentrações na unidade ppm (parte por milhão): 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 2,0 e 3,0 ppm.

Os coeficientes de correlação (R^2) obtidos para cada analito (naftaleno, acenaftileno, acenaphthene, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, chriseno, benzo[b]floranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene foram superiores a 0,99 sendo obtido o seguinte cromatograma para o padrão de HPAs utilizado neste estudo (Figura 19).

Figura 19 - Cromatograma do padrão de HPAs.



Fonte: autor (2017)

Quantificação

Os HPAs foram identificados e quantificados utilizando-se padrões puros de referência, (mistura de HPAs $500 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ em diclorometano/benzeno (1:1) contendo: acenafeteno, acenafetileno, antraceno, benz (a) antraceno,benzo (a) pireno,benzo (b) fluoranteno,benzo (g,h,i) perileno,benzo(k) fluoranteno, criseno, adibenzo (a,h) antraceno,fluoranteno,fluoreno,indeno(1,2,3-c,d)pireno, nafatleno, fenantreno e pireno. Obtidos da AccuStandard, (PAH Mix EPA Method 8310, Catálogo Z-014G), lote 215101007 (pureza de 97,2-100,0%). A curva de calibração foi realizada com sete concentrações de 0,25 a $100,0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, ambas analisadas em triplicata. Os limites de quantificação (L.Q.) e de detecção (L.D.) deste procedimento analítico foram de $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectivamente, e os coeficientes de correlação ficaram entre 0,9700 e 0,9999. A concentração dos compostos foi calculada utilizando as áreas dos picos de cada composto obtidas no

cromatograma. A Tabela 1 sumariza os limites de detecção e quantificação para os HPAs.

Tabela 1 - Limites de detecção e de quantificação para a análise de HPAs (ng ml⁻¹).

HPAs	LD	LQ
Naftaleno	0,24	0,36
Acenaftileno	0,58	0,79
Acenafteno	1,11	1,56
Fluoreno	15,9	15,9
Fenantreno	13,24	13,24
Antraceno		3,14
Fluoranteno	1,01	1,37
Pireno	2,74	5,00
Benzo[a]antraceno	1,96	1,96
Criseno		
Benzo[b]fluoranteno	2,51	2,51
Benzo[k]fluoranteno		
Perileno	2,23	2,74
Indeno[1,2,3-cd]pireno	13,1	13,9
Dibenzo[a,h]antraceno	27,6	29,2
Benzo[g,h,i]perileno	2,89	3,36
Perileno	2,23	2,74

Fonte: o autor (2017)

3.7 Ensaio de ecotoxicidade com *Daphnia magna*

Para o desenvolvimento do estudo proposto foi utilizado o microcrustáceo *Daphnia magna*, cujo cultivo para os testes de toxicidade ocorreram no Laboratório de Meio Ambiente da Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), na cidade de Joinville.

O cultivo, a manutenção e a verificação da sensibilidade dos organismos foi realizado em conformidade com as recomendações das normas L5.251:1992 (CETESB, 1992) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 12713, 2011). O método de cultivo permite a manutenção do organismo teste em laboratório visando à maximização da sua reprodução, minimização da mortalidade e a manutenção da sensibilidade do organismo para avaliação da toxicidade das substâncias químicas solúveis na água. Neste caso, as culturas devem receber alimento sempre no mesmo período do dia, com controle de pH, temperatura e da água de manutenção. A água deve ser aerada para

solubilização total dos sais, saturação do oxigênio dissolvido e estabilização do pH 12 horas antes da sua utilização. A cultura mais antiga, ao atingir a idade de 30 dias, deve ser descartada procedendo-se uma nova cultura com 50 organismos jovens provenientes das culturas de 2 a 8 dias.

As amostras coletadas com a água solubilizada com os gases da combustão do diesel S10, diesel S500 e blendas de biodiesel foram mantidas resfriadas a temperatura de 6 °C para evitar volatilização dos HPAs absorvidos na amostra coletada pelo período de 2 a 4 h. Os testes foram baseados na exposição de neonatos de *Daphnia magna*, de 2 a 26 horas de idade, em diluições da amostra e realizadas na mesma data dos testes de combustão. As condições para os testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna* em triplicata foram realizadas conforme condições concebidas no Quadro 7.

Quadro 7 - Fatores e condições utilizadas para o teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna*.

Espécie	<i>Daphnia magna</i>
pH da água de manutenção	7,60 – 8,00
Dureza total	175 – 225 mg/L CaCO ₃
Tempo de exposição	48 horas
Número de indivíduos (triplicata)	30 no total
Oxigênio dissolvido	> 2 mg/L
Temperatura	20 ± 2 °C
Tempo de exposição	48 horas

Fonte: o autor (2012)

O valor do fator de diluição deve ser determinado por meio da observação direta da taxa de mortalidade do bioindicador. Os testes foram realizados a partir da diluição de 20 mL da solução teste em 2 béqueres de 25 mL.

Os organismos-teste foram adicionados em béqueres, fazendo-se a distribuição sempre da maior para a menor concentração do agente tóxico, iniciando-se pelo controle sem a presença do agente tóxico. Portanto, deve prevalecer a menor diluição da amostra que corresponde à condição de imobilidade das daphnias. O resultado final corresponde ao fator de diluição observado.

O teste de diluição foi realizada com a adição de 25 mL da solução teste em 4 béqueres de 50 mL. Na etapa seguinte, foram testados 20 organismos por diluição, sendo expostos 5 indivíduos em

cada béquer. Os frascos foram cobertos com filme de PVC e transferidos para a germinadora de teste. Durante o período de teste foram mantidos de ± 20 °C, sem fornecimento de alimentação ou iluminação para as daphnias. Da mesma forma, foi observado o tempo de prova (24 e 48 h) referente ao número de indivíduos imóveis por concentração. No controle do teste, a imobilidade aceita é de no máximo 5%.

As análises foram realizadas empregando as seguintes concentrações para os ensaios de toxicidade aguda: 0,10%; 0,50%; 1,0%; 2,0%; e 5,0% para as amostras coletadas da solubilização dos gases na água da coluna de absorção. A amostra empregada como controle (água de cultivo) não apresentou imobilidade no intervalo de tempo de 48 h de ensaio.

3.8 Fator de Equivalência Tóxica Total (TEF)

O conceito do Fator de Equivalência Tóxica Total (TEF) consiste em uma metodologia aplicada para expressar a toxicidade de substâncias químicas que apresentam mecanismos e estruturas químicas semelhantes (ESCHER *et al.*, 2008). Celho, 2001 reporta que a avaliação probabilística de riscos tem sido utilizada para subsidiar o gerenciamento das exposições ambientais as substâncias químicas carcinogênicas, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Estas substâncias estão amplamente disseminadas no ambiente e algumas delas são consideradas carcinogênicas ou potencialmente carcinogênicas para seres humanos. No caso dos HPAs, os valores referentes à TEF indicam o potencial carcinogênico, sendo expresso como equivalente de benzo[a]pireno como substância de referência, pelo fato de ser o mais letal dos HPAs (NISBET e LAGOY, 1992). A abordagem do TEF pode ser adotada para a contaminação por HPAs, pois estes raramente estão relacionados a compostos isolados, mas sim pela mistura de compostos que podem promover efeitos ambientais negativos (ENGRAFF *et al.*, 2011).

NISBET e LAGOY (1992) reportam valores para o fator de toxicidade equivalente (TEF) aplicado especificamente para HPAs, sendo associado com diferentes tipos de misturas de HPAs (diferenças na biodisponibilidade, estereoquímica, ação carcinogênica). O benzo[a]pireno (BaP) é um composto de referência, e atribuiu-se a ele o valor do fator de toxicidade equivalente (TEF, sigla em inglês) igual a 1 (um), base para as relações de toxicidade relativa para os demais

compostos. A Tabela 2 referencia os fatores de toxicidade equivalentes para misturas de HPAs (PETRY, SCHMID e SCHLATTER, 1996).

Tabela 2- Fator de Equivalência Tóxica Total para misturas de HPAs.

Composto	Fator Toxicidade Equivalente
Benzo[a]pireno *	1,0
Benzo[a]antraceno *	0,1
Benzo[b]fluoranteno *	0,1
Benzo[k]fluoranteno *	0,1
Indeno[1,2,3-c,d]pireno *	0,1
Antraceno	0,01
Benzo[g,h,i]perileno	0,01
Criseno *	0,01
Acenafteno	0,001
Acenaftileno	0,001
Fluoranteno	0,001
Fluoreno	0,001
Naftaleno	0,001
Fenantreno	0,001
Perileno	0,001

Fonte: adaptado de PETRY, SCHMID e SCHLATTER (1996)

A toxicidade equivalente total pode ser mensurada pela soma da concentração dos HPAs estudados, sendo correspondente a emissão de todos os HPAs calculados por uma concentração equivalente de benzo[a]pireno (FISCHER *et al.*, 2011), conforme Equação (1):

$$TEF = \sum(C_i)x(TEF)_i \quad (1)$$

De acordo com o explicitado na Tabela 2, a média da concentração dos HPAs pode ser mensurada a partir da representação simples das concentrações individuais de cada um dos HPAs, refletindo desta forma o potencial global carcinogênico das HPAs a partir da utilização do Fator de Toxicidade Equivalente (TEF). Desta forma, o TEF tem sido aplicado de forma abrangente em vários estudos com implicações ambientais na presença de HPAs (LAW *et al.*, 2002).

3.9 Análise Estatística

O tratamento estatístico dos dados envolveu a aplicação de estatística descritiva, análises de correlação e análises de variância (ANOVA). Quando a hipótese nula era rejeitada, a partir da análise de variância, utilizou-se do teste Tukey para comparação, par a par, das médias obtidas nas concentrações obtidas.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os dados experimentais referentes à metodologia adotada. O estudo fornece o resultado da caracterização, seguido da análise e discussão.

4.1 Ensaios Físico-químicos do combustível

Os resultados das análises físico-químicas (cor, aspecto visual, viscosidade cinemática, massa específica, ponto de entupimento, enxofre por raios x, enxofre por UV e ponto de fulgor) estão sendo apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 3 - Resultados da média da viscosidade cinemática e da massa específica dos combustíveis formulados para os ensaios de combustão.

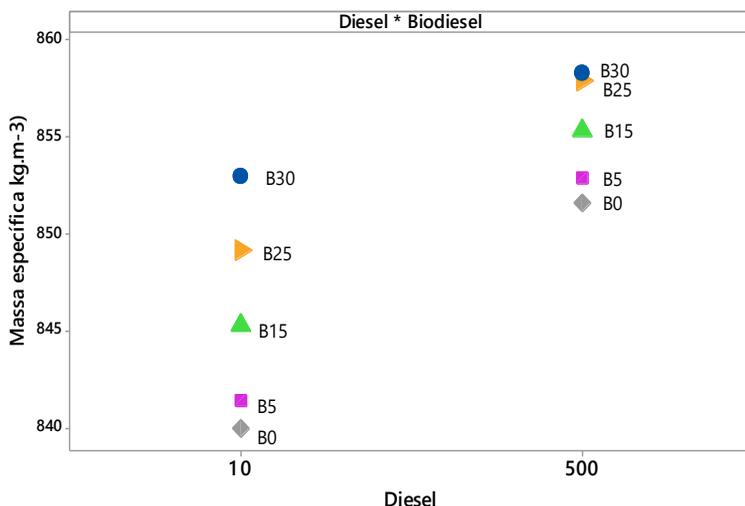
Parâmetro	Combustível					
	DS10	DS10B5	DS10B15	DS10B25	DS10B30	B100
Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)	2,8820	2,9396	3,0400	3,1850	3,2260	4,5146
Massa específica (kg.m ⁻³)	839,9400	841,4133	845,3100	849,1467	852,9267	879,4833

Parâmetro	Combustível					
	DS500	DS500B5	DS500B15	DS500B25	DS500B30	B100
Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)	3,1700	3,2436	3,3163	3,3760	3,4613	4,5146
Massa específica (kg.m ⁻³)	851,5767	852,9200	855,3000	857,8733	858,3033	879,4833

Fonte: o autor (2017)

A Figura 20 apresenta o efeito da viscosidade cinemática das misturas de biodiesel formuladas em (v/v) com os combustíveis DS10 e DS500. O gráfico da Figura 20 referente à massa específica indica uma variação desta conforme o combustível utilizado.

Figura 20 – Gráfico da interação da massa específica do diesel DS10, e diesel DS500 nas formulações de 5, 15, 25 e 30% (v/v) de biodiesel.



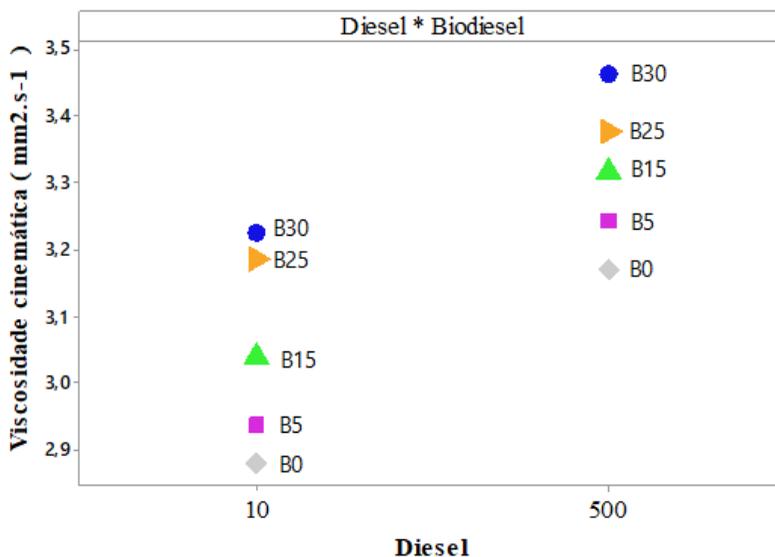
LORA e VENTURINI (2012) citam que a massa específica dos diversos tipos de biodiesel se situa na faixa de 0,870 a 0,890 kg.m^{-3} . A partir da análise dos dados das massas específicas das amostras preparadas com blendas de biodiesel, percebe-se o aumento da massa específica a partir do aumento de adição (v/v) de biodiesel ao diesel. Os resultados de massa específica para todas as proporções de mistura preparadas com diesel S10 apresentaram valores inferiores aos das misturas preparadas com diesel S500. Conforme reportado por CARVALHO, TEIXEIRA e VALLE (2016) o processo de hidrotreatamento aplicado para a produção de diesel com menor teor de enxofre promove maior saturação do diesel e redução de compostos polares, resultando na redução da massa específica e da viscosidade cinemática.

Domingues et al. (2014), citam que a massa específica requerida para um combustível para motores diesel é um parâmetro importante no sistema de injeção do motor, pois a bomba injetora e os injetores são

construídos para dosar volumes pré-determinados de um combustível padrão.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, o combustível diesel S10 e diesel S500 formulados com 5%; 15%; 25%; e 30% (v/v) com biodiesel metílico de soja apresentaram valores de viscosidade cinemática em concordância com os valores obtidos por HOEKMAN et al., (2012): 2 a 4 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ para o óleo diesel e de 1,9 a 6 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ para o biodiesel. O biodiesel (B100) utilizado no presente trabalho atende os padrões requeridos de viscosidade cinemática (Método EN 3104/3105) de 3,5 a 5,0 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ e massa específica (Método EN 3675) de 860 a 900 $\text{kg}.\text{m}^{-3}$, estabelecida pela norma European Standard EN 14214 (2003). A Figura 21 mostra o efeito da viscosidade cinemática das misturas de biodiesel formuladas em (v/v) com os combustíveis DS10 e DS500.

Figura 21 – Gráfico de interação da viscosidade cinemática do diesel DS10, diesel DS500 e formulações de 5, 15, 25 e 30% (v/v) de biodiesel.



A viscosidade do diesel convencional é menor que a do biodiesel, considerando os limites das especificações da viscosidade cinemática para o diesel de petróleo. Os resultados apresentados na Figura 24 demonstram que a adição de biodiesel ao diesel resulta em aumento da viscosidade cinemática, associado à sua estrutura química, aumento

da cadeia carbônica e nível de saturação mais elevado (CANAKCI e SANLI, 2008). A diferença da viscosidade cinemática entre o diesel S10 e diesel S500 pode ser explicada pelo fato da produção do diesel S10 ser resultante de um processo de hidrotratamento, para redução do teor de enxofre de 500 para 10 ppm (GOPAKUMAR, 2012). Neste contexto, o combustível diesel com elevado teor de enxofre reage com hidrogênio à elevada temperatura. Na etapa seguinte, a mistura é introduzida no reator catalítico cujas condições reacionais são ajustadas de maneira a evitar o hidro-craqueamento. Neste sentido, não ocorre apenas à redução do teor de enxofre do combustível, mas também, a maior saturação da cadeia carbônica resultando em um combustível com menor viscosidade cinemática quando comparado ao diesel S500 (CARVALHO, TEIXEIRA e VALLE, 2016).

Alptekin e Canacki (2008) reportam que as blendas de diesel convencional e biodiesel, resultam em aumento da densidade e da viscosidade das blendas de acordo com a adição do composto oxigenado na mistura de combustível. Hoekman et al., (2012) relatam que tanto a massa específica e a viscosidade cinemática aumentam conforme adição de biodiesel ao diesel.

Alptekin e Canacki (2008) enfatizam que o aumento da viscosidade aumenta na mesma proporção em relação à adição de biodiesel, fato que pode ser justificado pela massa molar e ramificações presentes nas cadeias carbônica do biodiesel.

A análise dos dados da Tabela 4, referente ao ensaio de fluorescência de raios x para determinação de enxofre para o diesel DS10 (NBR 14533) e fluorescência de raios x para a determinação do diesel DS500 (ASTM D5453), comprovou a presença de baixo teor de enxofre no diesel DS10 comparativamente ao diesel DS500. A redução de enxofre pode resultar em perda de lubricidade devido à remoção de compostos de nitrogênio e de oxigênio durante o processo do dessulfurização (ANASTOPOULOS et al., 2005). O biodiesel, no entanto, possui quantidades muito baixas de enxofre resultante da presença de enxofre no óleo de soja. Conforme análise dos dados apresentados, o teor de enxofre total presente no biodiesel é inferior ao do óleo diesel, o que confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois elimina a emissão de gases de enxofre (SO_2) que ocorre no escape dos motores a diesel, além de proporcionar excelente lubricidade. A norma EN 14214 estabelece o valor máximo de enxofre no biodiesel em 10 mg.kg^{-1} , portanto, os resultados obtidos atendem a regulamentação da norma.

Tabela 4- Média dos resultados das análises físico-químicas dos combustíveis utilizados no trabalho.

Propriedades	Método de Ensaio	B100	DS10	DS10B5	DS10B15	DS10B25	DS10B30	DS500	DS500B5	DS500B15	DS500B25	DS500B30
Cor Aspecto	Visual NBR 14594	Amarelo Límpido, isento de impurezas										
Massa específica	NBR 14065	879,48	839,94	841,41	845,31	849,14	852,92	851,57	852,90	855,27	857,85	859,30
Ponto de Entupimento	NBR 14747	+ 2,0	- 7,0	- 7,0	- 7,0	- 3,0	- 3,0	+ 0,0	- 1,0	- 1,0	+ 0,0	+ 0,0
Viscosidade cinemática $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	NBR 10441	4,5146	2,8820	2,9396	3,0400	3,1850	3,2260	3,1700	3,2436	3,3163	3,3760	3,4613
Enxofre por raio X (mg kg^{-1})	NBR 14533							364	342	286	245	221
Enxofre por ultra violeta (mg kg^{-1})	ASTM D5453	3,5570	4,816	4,812	4,643	4,467	4,263					
Ponto de Fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	NBR 14598	163,50	59,5	60,5	64,5	68,5	71,5	46,5	47,5	48,5	50,5	52,5

Fonte: o autor (2017).

4.2 Emissões de exaustão

Inicialmente no item 4.2.1 são apresentados os resultados referentes às análises das emissões gasosas (CO, NO₂, NO_x, NO, SO_x, % O₂, % CO₂, e SO₂), temperatura dos gases de escapamento e de motor e o consumo de combustível, considerando as formulações utilizadas na combustão do diesel S10 e blendas de biodiesel na presença e ausência de catalisador. Posteriormente, no item 4.2.2 são apresentados os resultados das formulações utilizadas na combustão do diesel S500 e blendas de biodiesel na presença e ausência de catalisador.

4.2.1 Temperatura

As médias das emissões de CO, resultantes da combustão do diesel S10, diminuem, assim como a temperatura de combustão do motor. Os dados da Tabela 5 indicam no combustível DS10A a concentração de CO de 1450 ppm e temperatura média de combustão de 138°C,00 ± 0,0; para o combustível DS10B30A, a concentração é de 860 ppm e temperatura média de combustão, 128°C. Os dados confirmam que a porcentagem de emissão de CO é elevada quando o motor está ainda frio; à medida que ocorre o aquecimento do motor há picos de emissão de CO no início da combustão em gramas que não são acompanhadas pelo aumento na porcentagem de emissão. Pode-se concluir, portanto, que tanto a porcentagem de emissão de CO quanto sua emissão em gramas se referencia principalmente à temperatura do motor, ficando mais baixas e regulares conforme o motor está aquecido. Portanto, quanto mais frio o motor, maiores são os picos e maior é o tempo decorrido para diminuir a emissão de CO (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2004). Além disso, Baik e Han (2005) enfatizam que as reduções nas emissões específicas de monóxido de carbono (CO) podem ser explicadas pela presença de oxigênio na molécula de biodiesel, uma vez que a disponibilidade desse comburente na câmara de combustão desloca a reação de queima do combustível, no sentido de produzir maiores quantidades de dióxido de carbono (CO₂).

As emissões de HC e CO, reduzidas com o uso de biodiesel, podem apresentar redução mais significativa com a definição de parâmetros de injeção (ponto de injeção e taxa de dosagem) nas diversas condições de carga e rotação de funcionamento do motor (MAZIERO et al., 2006).

Tabela 5 - Média dos valores de emissão de gases na saída da coluna com respectivo desvio padrão a partir da emissão de exaustão provenientes da combustão do diesel DS10 e blendas de biodiesel para o sistema sem catalisador (A) e com catalisador (K).

Combustível	%O₂	%CO₂	CO (ppm)	NO (ppm)	NO₂ (ppm)	NO_x (ppm)	SO₂ (ppm)	Tsgás (°C)	Tsmotor (°C)	Vconsumo (ml)
DS10A	17,9333 ± 0,25 ^A	1,6700 ± 0,04 ^A	1410,00 ± 15,09 ^A	24,66 ± 1,01 ^A	30,00 ± 2,02 ^A	55,00 ± 2,56 ^A	46,66 ± 1,24 ^A	57,50 ± 0,55 ^A	138,66 ± 1,21 ^A	60,18 ± 0,18 ^A
DS10B5A	18,1333 ± 0,38 ^A	1,9766 ± 0,04 ^B	1230,33 ± 16,67 ^B	27,00 ± 0,95 ^A	36,66 ± 2,11 ^B	63,66 ± 2,69 ^B	38,33 ± 1,25 ^B	56,33 ± 0,95 ^A	137,00 ± 1,31 ^B	61,33 ± 0,17 ^B
DS10B15A	19,2333 ± 0,30 ^B	2,0766 ± 0,06 ^B	930,66 ± 13,93 ^B	29,00 ± 0,91 ^A	48,33 ± 2,31 ^C	77,33 ± 3,74 ^C	31,66 ± 0,81 ^C	54,67 ± 1,09 ^B	134,00 ± 1,83 ^C	62,66 ± 0,20 ^C
DS10B25A	19,4333 ± 0,27 ^B	2,2133 ± 0,05 ^C	873,66 ± 12,65 ^C	35,33 ± 0,93 ^B	62,33 ± 2,43 ^D	97,67 ± 3,88 ^D	24,66 ± 0,85 ^D	52,33 ± 1,05 ^B	132,00 ± 0,99 ^D	65,66 ± 0,25 ^D
DS10B30A	19,5666 ± 0,25 ^B	2,2633 ± 0,06 ^C	859,66 ± 12,32 ^C	41,66 ± 0,94 ^C	66,33 ± 2,46 ^D	107,33 ± 4,03 ^E	20,66 ± 0,72 ^E	51,00 ± 0,91 ^C	128,00 ± 1,02 ^E	68,00 ± 0,30 ^E
Combustível	CO (ppm)	NO (ppm)	NO₂ (ppm)	NO_x (ppm)	SO₂ (ppm)	CO (ppm)	NO (ppm)	Tsgás (°C)	Tsmotor (°C)	Vconsumo (ml)
DS10K	18,9333 ± 0,35 ^C	1,3200 ± 0,09 ^A	1012,00 ± 13,77 ^A	10,67 ± 0,88 ^D	9,0000 ± 0,88 ^C	19,6666 ± 1,35 ^D	21,0000 ± 1,22 ^D	55,6700 ± 0,05 ^E	130,66 ± 0,83 ^E	60,18 ± 0,11 ^A
DS10B5K	19,2000 ± 0,35 ^B	1,3666 ± 0,12 ^B	8040,00 ± 12,16 ^B	24,00 ± 0,77 ^C	21,0000 ± 1,65 ^B	48,3333 ± 1,82 ^C	18,6666 ± 1,33 ^D	54,0000 ± 0,05 ^D	128,33 ± 0,95 ^D	61,33 ± 0,15 ^A
DS10B15K	19,4333 ± 0,26 ^A	1,6766 ± 0,11 ^B	679,66 ± 13,00 ^C	33,33 ± 0,69 ^B	24,0000 ± 1,73 ^B	55,0000 ± 1,90 ^B	15,0000 ± 0,95 ^C	50,1667 ± 0,05 ^C	122,66 ± 0,93 ^C	63,33 ± 0,15 ^A
DS10B25K	19,5333 ± 0,29 ^A	1,7200 ± 0,13 ^C	563,33 ± 12,06 ^D	46,00 ± 0,80 ^A	28,0000 ± 1,81 ^A	74,3333 ± 2,33 ^A	10,3333 ± 0,67 ^B	46,0000 ± 0,05 ^B	118,66 ± 0,95 ^B	65,66 ± 0,25 ^B
DS10B30K	19,5667 ± 0,30 ^A	1,7700 ± 0,10 ^C	513,33 ± 11,25 ^E	56,00 ± 0,91 ^A	29,3333 ± 1,90 ^A	85,3333 ± 2,63 ^A	9,0000 ± 0,60 ^A	43,3333 ± 0,05 ^A	116,00 ± 0,99 ^A	68,00 ± 0,23 ^B

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey (5%)

Fonte: o autor (2017).

Tabela 6 - Média dos valores de emissão de gases na saída da coluna com respectivo desvio padrão a partir da emissão de exaustão provenientes da combustão do diesel DS500 e blendas de biodiesel para o sistema sem catalisador (A) e com catalisador (K).

Combustível	%O ₂	%CO ₂	CO (ppm)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	NO _x (ppm)	SO ₂ (ppm)	Tsgás (°C)	Tsmotor(°C)	Vconsumo (ml)
DS500A	17,7667 ± 0,33 ^E	1,9866 ± 0,08 ^A	1939,00 ± 21,66 ^A	21,33 ± 1,00 ^A	35,33 ± 2,02 ^A	56,67 ± 2,76 ^E	57,33 ± 1,21 ^A	64,90 ± 055 ^A	146,66 ± 1,11 ^A	60,33 ± 0,20 ^A
DS500B5A	17,6667 ± 0,28 ^D	2,0466 ± 0,04 ^B	16280,67 ± 15,5 ^B	24,67 ± 1,05 ^A	45,33 ± 2,81 ^B	70,00 ± 3,89 ^D	46,66 ± 1,00 ^A	61,83 ± 0,95 ^A	140,66 ± 0,89 ^B	62,00 ± 0,22 ^B
DS50B15A	19,2333 ± 0,30 ^C	2,0966 ± 0,06 ^C	1323,33 ± 13,93 ^B	31,00 ± 1,41 ^B	54,67 ± 3,51 ^C	85,66 ± 4,92 ^C	31,66 ± 0,90 ^B	54,67 ± 1,09 ^B	136,66 ± 1,03 ^C	64,50 ± 0,28 ^C
DS500B25A	19,6667 ± 0,31 ^B	2,1533 ± 0,11 ^D	1020,66 ± 12,65 ^C	37,66 ± 1,33 ^B	67,00 ± 3,65 ^D	104,66 ± 5,42 ^B	20,00 ± 0,85 ^C	50,67 ± 0,90 ^B	133,00 ± 1,00 ^D	67,33 ± 0,31 ^D
DS500B30A	20,1333 ± 0,47 ^A	2,1800 ± 0,10 ^D	630,00 ± 10,57 ^C	53,66 ± 1,48 ^C	69,33 ± 4,95	123,00 ± 7,01 ^A	18,00 ± 0,72 ^D	49,00 ± 0,70 ^C	130,83 ± 1,00 ^E	70,00 ± 0,25 ^E
Combustível	%O ₂	%CO ₂	CO (ppm)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	NO _x (ppm)	SO ₂ (ppm)	Tsgás (°C)	Tsmotor(°C)	Vconsumo (ml)
DS500K	17,8000 ± 0,10 ^C	1,8733 ± 0,09 ^A	1416,67 ± 15,33 ^A	19,00 ± 1,00 ^A	11,0000 ± 0,88 ^C	30,0000 ± 1,10 ^D	50,3333 ± 1,00 ^D	61,0000 ± 0,35 ^E	143,00 ± 0,80 ^E	60,18 ± 0,11 ^A
DS500B5K	19,1000 ± 0,15 ^C	1,9300 ± 0,12 ^B	910,67 ± 12,5 ^B	35,00 ± 1,00 ^B	22,0000 ± 1,65 ^B	57,3333 ± 1,50 ^C	31,3333 ± 0,75 ^D	56,3333 ± 0,40 ^D	140,00 ± 0,90 ^D	61,33 ± 0,15 ^A
DS50B15K	19,3667 ± 0,15 ^B	2,0400 ± 0,11 ^{BC}	852,00 ± 11,93 ^C	52,00 ± 1,10 ^C	24,0000 ± 1,73 ^B	77,6777 ± 1,60 ^B	25,0000 ± 0,65 ^C	50,3333 ± 0,30 ^C	137,00 ± 0,90 ^C	64,50 ± 0,13 ^A
DS500B25K	19,7666 ± 0,19 ^A	2,1400 ± 0,13 ^{CD}	725,00 ± 10,35 ^C	61,00 ± 1,20 ^D	32,0000 ± 1,81 ^A	92,0000 ± 2,00 ^A	18,6667 ± 0,51 ^B	48,3333 ± 0,45 ^B	130,33 ± 090 ^B	65,66 ± 0,25 ^B
DS500B30K	19,9667 ± 0,20 ^A	2,1766 ± 0,10 ^D	611,00 ± 10,00 ^D	67,00 ± 1,30 ^E	34,3333 ± 1,90 ^A	102,0000 ± 2,15 ^A	15,0000 ± 0,45 ^A	45,3333 ± 0,55 ^A	127,16 ± 0,95 ^A	68,00 ± 0,23 ^B

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey.

Fonte: o autor (2017)

4.2.2 Consumo de combustível

Os dados apresentados nas Tabelas 9 e 10 demonstram redução do consumo de combustível com adição de biodiesel na ordem de 11,5% para o diesel S10 e 12% para o diesel S500. O consumo dos combustíveis diesel S10 e diesel S500 foi na ordem de $0,36 \text{ L.h}^{-1}$ e para as misturas com 30% (v/v) de biodiesel, $0,42 \text{ L.h}^{-1}$ mantendo-se a rotação constante de 3000 rpm. A maior parte dos trabalhos apresentados na literatura indica aumento no consumo de combustível com adição de biodiesel associado ao poder calorífico do biodiesel inferior ao poder calorífico do óleo diesel, resultando em pequena perda de potência e torque (MAZIERO et al., 2006).

O biodiesel de soja apresenta em sua composição ésteres metílicos com diferentes níveis de saturação e baixo poder calorífico inferior ($37,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$), enquanto o diesel apresenta poder calorífico mais elevado ($42,6 \text{ MJ.kg}^{-1}$) (KNOTHE, VAN GERPEN, KRAHL e RAMOS, 2005). O menor poder calorífico do biodiesel é compensado pela maior massa específica, permitindo que em um mesmo volume de combustível dosado pelo sistema de injeção do motor esteja associada maior massa de combustível, recuperando-se parcialmente os valores de energia disponibilizada (BRUNETTI, 2012).

Nesse contexto, o nível de energia do biodiesel apresenta valor médio inferior a 12%, quando comparado ao biodiesel, mas devido à maior massa específica do biodiesel, seu conteúdo energético apresenta valores na ordem de 8% (MONYEM e VAN GERPEN, 2007).

O teste de Kruskal-Wallis de análise de variância (Anova), realizado no software Statística 7.0, indicou resultado de p-valor igual a 0,095. Como esse valor é superior a 0,05, entende-se que o teor de biodiesel nas blendas não apresenta diferenças estatísticas significativas em relação à variável resposta, o consumo de combustível, para um intervalo de confiança de 95%. A rotação média do motor durante os experimentos foi de $3015,10 \pm 11,50 \text{ rpm}$. LIN e HANG reportam que o consumo de combustível está diretamente associado à rotação do motor e ao poder calorífico do combustível. Quanto maior a rotação e menor o poder calorífico, maior o consumo apresentado. Esse comportamento de aumento de consumo foi encontrado por alguns autores. RAKOPOULOS et al. (2010), demonstram em seus estudos que o aumento de biodiesel nas blendas, resulta em aumento do consumo de combustível, uma vez que o poder calorífico do biodiesel, assim como o

das blendas, é menor que o do diesel puro. O aumento de consumo das blendas é necessário para poder gerar o mesmo torque no motor quando comparado à utilização do diesel puro como combustível (YING, LONGBAO, e HEWU, 2006).

4.2.3 Emissão de Monóxido de carbono (CO), Dióxido de carbono (CO₂) e Oxigênio (O₂)

Os resultados apresentados nas Tabelas 5 e 6 denotam uma redução na emissão de monóxido de carbono para os dois combustíveis testados com blendas de biodiesel. No caso do diesel DS10 puro foi observada uma redução na emissão de CO na presença de catalisador. A variação média da concentração referente à emissão de monóxido de carbono para o diesel DS10 foi de 1.410,00 ppm na ausência de catalisador e de 1.012,00 ppm na presença de catalisador (DS10K). O resultado indica uma redução de 28,22% na emissão de monóxido de carbono com o emprego de catalisador para o diesel S10. A variação média da concentração de monóxido de carbono para o diesel S500 foi de 1.939,00 ppm na ausência de catalisador e de 1.416,67 ppm na presença de catalisador. O resultado indica uma redução 26,97% na emissão de monóxido de carbono com o emprego de catalisador para o diesel S10. Muitos mecanismos têm sido estudados com metais de transição empregados como catalisadores, permitindo a etapa de oxirredução, na qual o catalisador participa diretamente da reação pela transferência e restauração do oxigênio estrutural ou mediante transferência de carga do catalisador, resultando em diminuição da concentração de CO dos processos de combustão (RANGEL e CARVALHO, 2003). Oliveira e Kaviany (2001) reportam que a eficiência da conversão de poluentes de gases depende da reação química e das limitações impostas na transferência de massa difusiva. Os mesmos autores destacam que a taxa de reação para a oxidação de monóxido de carbono (CO) em um conversor catalítico monolítico revestido de Pt, em princípio deve ser controlada pela cinética química da reação e, a medida que a temperatura aumenta a taxa de reação aumenta exponencialmente e, para temperaturas intermediárias, os mecanismos de difusão na faixa de temperatura operacional dos conversores catalíticos controlam a conversão do poluente.

Segundo BRUNETTI (2012), o monóxido de carbono é resultante da combustão incompleta de hidrocarbonetos, ocasionando uma queda relativa da eficiência da combustão em função da razão ar-

combustível e da homogeneização da mistura (XIE, LI, CHEN e ZHAO, 2014).

Pela análise da variação média da concentração de biodiesel na mistura, verifica-se que as emissões de monóxido de carbono (CO) sofreram redução significativa. A adição de 30% (v/v) de biodiesel no diesel S10 resultou em redução na ordem de 49,27% nas emissões de monóxido de carbono para o diesel S10 na presença de catalisador e 39,03% na ausência de catalisador. A variação média da concentração de biodiesel 30% (v/v) no diesel S500 apresentou redução de 58,65% na presença de catalisador e 67,50% na ausência de catalisador. Os dados obtidos se mostraram relevantes, haja vista que há estudos que vinculam a redução das emissões de monóxido de carbono com o aumento do percentual de biodiesel na mistura (CHANG et al., 1996; DOS REIS et al., 2013; ARCAKLIOĞLU e ÇELIKTEN, 2005).

MAZIEIRO et al. (2006), reportam que as reduções nas emissões específicas de monóxido de carbono podem ser atribuídas pela presença de oxigênio (11% em peso), que potencializa a redução de CO e de material particulado, já que a disponibilidade desse comburente na câmara de combustão desloca a reação de queima do combustível, no sentido de produzir maiores quantidades de CO₂.

A análise de variância, demonstrou que para as emissões de monóxido de carbono (CO) a interação entre os fatores não foi significativa para p-valor igual a 0,0000, considerando um intervalo de confiança de 95%. Assim, pode-se afirmar que não houve diferença estatística significativa entre os combustíveis testados: diesel S10, diesel S500 e blendas de biodiesel (B5, B15, B25 e B30).

Na avaliação dos gases emitidos pelos diferentes percentuais de biodiesel se observou que as emissões de oxigênio aumentaram com a elevação da concentração de biodiesel. A literatura reporta que o aumento da quantidade de cadeias oxigenadas presentes no biodiesel contribui para a emissão do gás oxigênio em comparação com o diesel mineral (CORREA et al, 2008; RABELO, HATAKEYAMA e DA SILVA CRUZ, 2004).

Na avaliação das emissões de dióxido de carbono (CO₂) se observa uma elevação nas emissões na combustão do diesel S10, diesel S500 e blendas de biodiesel (B5, B15, B25 e B30). Desta forma, o aumento da concentração de dióxido de carbono pode ser associado à disponibilidade de oxigênio no biodiesel, pois, em razão de sua susceptibilidade à oxidação relacionada com a presença das duplas ligações, potencializa-se a redução da produção de CO e de material

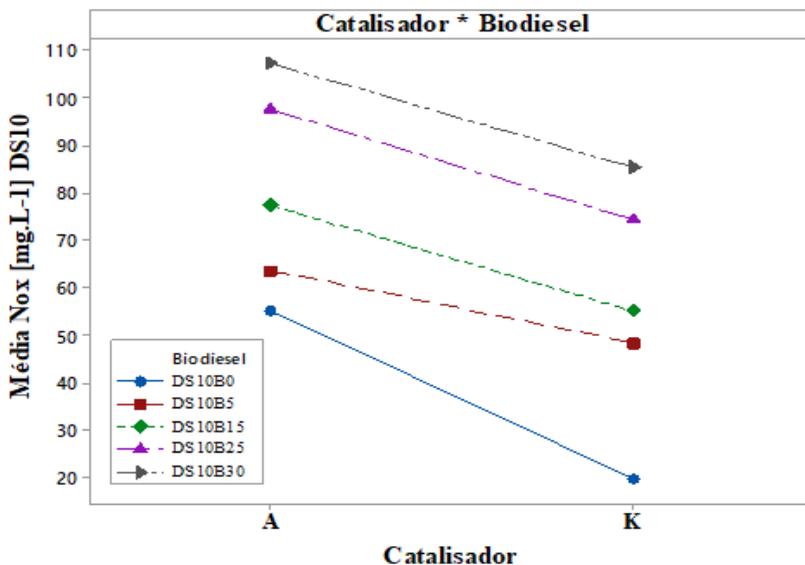
particulado (BRUNETTI, 2012). Um modelo proposto para o mecanismo citado segue o procedimento de Nagle e Strickland-Constable (1962), que considera o equilíbrio parcial por meio da reação de equilíbrio químico utilizada por (ROCHA, BUENO e VELÁSQUEZ, 2010):



4.2.4 Emissão de Óxidos de Nitrogênio (NO, N₂O, NO_x)

Para determinar a emissão média da concentração de óxidos de nitrogênio na atmosfera foram estabelecidas as relações apresentadas nas tabelas 5 e 6 em relação ao tipo de combustível utilizado (S10 e S500), ausência ou presença de catalisador (A ou K) e adição de biodiesel nas seguintes proporções: 5, 15, 25 e 30% (v/v). Os resultados apresentados nas tabelas 5 e 6 denotam redução da emissão de óxidos de nitrogênio para os combustíveis testados, mas aumento significativo das emissões na presença de biodiesel. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, tanto para o diesel S10 como para as blends de biodiesel, a média da variação da concentração de emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) apresentou concentração de 19,66 ppm na presença (DS10K) de catalisador, inferior se comparada à média da variação da concentração de emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) na ausência (DS10A) de catalisador (55 ppm). Estabelecendo uma comparação com a adição de 30% (v/v) de biodiesel (DS10B30), a média da variação da concentração de emissão de óxidos de nitrogênio apresentou os seguintes valores: 102,00 ppm para o combustível DS10B30K e 123,00 ppm para o combustível DS10B30A.

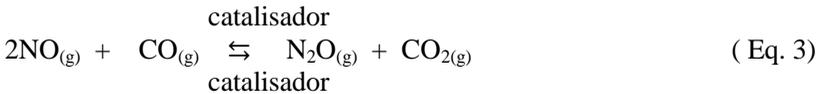
Figura 22 - Gráfico das interações do combustível DS10: (a) efeito da adição de biodiesel nas seguintes formulações: 5, 15, 25 e 30% (v/v) de biodiesel. (b) presença (K) ou ausência (A) de catalisador.



De acordo com a Tabela 6, foram observados os seguintes valores referentes à média da concentração de emissão de óxidos de nitrogênio para o diesel S500: DS500A (56,67 ppm), DS500K (30,00 ppm), DS10B30A (123,00 ppm) e DSB30K (102,00 ppm). A média da concentração de emissão de NOx pode ser observada nas Figuras 29 e 30, com a interação sinérgica das seguintes variáveis: tipo de combustível, presença de catalisador e adição de biodiesel.

No gráfico da Figura 29 (interações) se observa que a utilização de catalisador para o combustível (DS10K) promove redução na ordem de 64,25% de NO_x para a atmosfera. O resultado demonstra a importância do catalisador na redução das emissões atmosféricas (TOMA, BERTRAND, KLEIN e CODDET, 2004; ARMOR, 1997), haja vista que as espécies poluentes (NO, N₂O e NO₂) apresentam intensa toxicidade, devido às propriedades paramagnéticas (elétrons desemparelhados), elevando de forma exponencial a concentração de Nox (HECK, 1999). Os catalisadores, conforme apresentado nas equações (10) e (11), intensificam a eliminação de dois componentes

tóxicos dos gases de exaustão dos motores: NO e CO. As reações básicas nesse contexto, utilizadas por (LENZI e FAVERO, 2009):



A análise da concentração de biodiesel (v/v) da Figura 22 apresenta relevante redução na concentração média de emissão de óxidos de nitrogênio. A análise dos dados possibilita observar uma redução na presença de catalisador (DS10K) na emissão de NOx na ordem de 65%, utilizando 15% (v/v) de biodiesel, e na ordem de 77%, para uma relação de 30% (v/v) de biodiesel. Usta et al. (2005) reportam que a adição de biodiesel resulta em aumento de oxigênio na mistura, ocasionando atraso na ignição. O aumento de oxigênio reduz o atraso da ignição, reduzindo a quantidade de combustível pré-misturado e a temperatura máxima de combustão. Diversos fatores exercem ampla influência na emissão de NOx em motores que operam com misturas de diesel e biodiesel. O primeiro e mais importante fator é uma característica dos injetores do sistema de injeção direta de combustível, que são desenvolvidos para operar com pressão de combustível significativamente maior do que aquela fornecida apenas pela bomba elétrica, instalada próxima ao tanque de combustível (GINDELE, 2001).

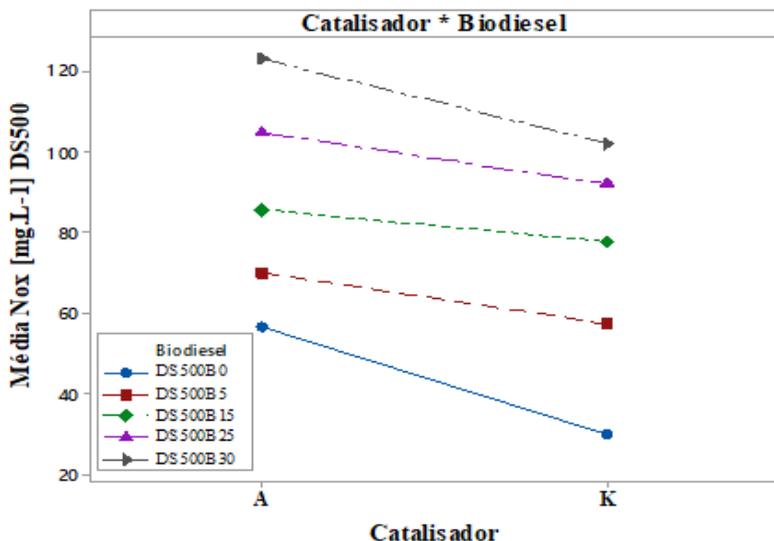
Da mesma forma, outros fatores podem influenciar a emissão de óxidos de nitrogênio, tais como: modelo do motor, regime de rotação (constante ou variado) e carga efetiva do motor (LI, WANG J, WANG Z. e XIAO, 2015).

Nesse caso, os primeiros ciclos de combustão durante a partida impactam a operação dos injetores que trabalham com pressão de combustível muito menor que a ideal, o que exige que o injetor seja capaz de operar com certa precisão diante de pressões reduzidas, sendo necessária maior quantidade de combustível injetado durante a partida. A maior quantidade de combustível injetado é prejudicial não somente em termos de emissão de poluentes, como também de deposição de combustível nas paredes do cilindro (BROGE, 2002; CANACKI, 2007; CANACKI e SANLI, 2008).

A análise de variância para emissão de NO_x, realizada no software Statística 7.0, demonstrou p-valores na ordem de 0,0000 para

todos os combustíveis testados (DS10, DS500, blends desses combustíveis com B5, B15, B25 e B30). Portanto, todos os p-valores encontrados foram menores que 0,05, comprovando que há diferenças estatísticas significativas para as concentrações de NOx. Analisando os resultados, sugere-se que concentrações maiores de biodiesel impactam em aumento nas emissões de óxidos de nitrogênio na atmosfera.

Figura 23 - Gráfico das interações do combustível DS500: (a) efeito da adição de biodiesel nas seguintes formulações: 5, 15, 25 e 30% (v/v) de biodiesel. (b) presença (K) ou ausência (A) de catalisador.



No gráfico da Figura 23 (interações) do diesel DS10 observa-se o mesmo efeito de redução na média da variação das concentrações de emissão de NOx para a atmosfera, na ordem de 47,06%. O resultado apresentado confirma a discussão levantada anteriormente sobre os efeitos do catalisador na diminuição da emissão de NOx para a atmosfera. Deve-se salientar que foi observada menor eficiência no processo de catálise, na ordem de 17,21%, por parte do combustível DS500 comparado ao combustível DS10. No caso do diesel DS500, a redução da eficiência no processo de catálise pode estar associada à estequiometria da relação ar (oxigênio)-combustível, que impacta em aumento na emissão de monóxido de nitrogênio (NO). O aumento de NO é diretamente proporcional à temperatura e à alta concentração de

oxigênio (O₂) (BRASSEUR, 1999; MATTIS, 2017). Os dados apresentados nas tabelas 8 e 9 demonstram que a temperatura de combustão do combustível DS500 apresentou variação média para os valores de temperatura na faixa de 143-146°C, e para o combustível DS10 essa temperatura variou entre 130 e 138°C. Assim, pode-se afirmar que existe uma relação direta entre o aumento da temperatura dos gases de combustão e a emissão de NO, NO₂ e NO_x. Segundo Schröder (2013), o petrodiesel apresenta índice de cetano inferior quando comparado ao biodiesel. O diesel comum DS500 apresenta índice 42 de cetano, enquanto o diesel DS10 apresenta índice 48 de cetano. Nesse contexto, valores de índice de cetano (NC) estão relacionados à redução nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) do motor, redução da fumaça branca, protegendo o motor em relação ao desgaste e à formação de depósito (PETROBRÁS DISTRIBUIDORA, 2012).

O índice de cetano corresponde à qualidade de ignição do diesel: quanto maior o índice de cetano, mais eficiente será a queima de combustível, gerando mais potência e torque ao motor e menor emissão de fumaça e de óxidos de nitrogênio (KNOTHE, 2005; HE, 2016).

A redução, mesmo sendo pouco significativa, é uma vantagem, principalmente pelos problemas ocasionados pela emissão de óxidos nitrosos na atmosfera, como o *smog* fotoquímico e a depleção do ozônio, conforme reportado na literatura (SEINFELD e PANDIS, 2009; KHODAKARAMI e GHOBADI, 2016).

A partir da média da variação da concentração de óxido de nitrogênio, observada na Tabela 6, percebe-se que a emissão de óxidos de nitrogênio proveniente da combustão do diesel S500 apresentou concentração significativamente inferior (30,00 a 56,67 ppm) ao valor obtido pelo combustível DS10B30 (102 a 130 ppm). Os resultados obtidos podem ser justificados em estudos reportados na literatura, cujos autores atribuem o aumento da emissão de óxidos de nitrogênio às diferenças das propriedades do biodiesel (massa específica e viscosidade) em relação ao diesel convencional (SHAMIM, AALAM, MANIVANNAN e KUMAR, 2017; WU, WANG, CHEN, e SHUAI; LIN C. e LIN S., 2007).

Shamim, Aalam, Manivannan e Kumar, 2017, atribuíram o aumento das emissões de NO_x a mudanças na operacionalidade do sistema de injeção de combustível, relacionadas a um pequeno deslocamento no intervalo de injeção do combustível causado por

diferenças nas propriedades mecânicas do biodiesel em relação ao diesel convencional.

A compreensão do maior módulo de compressibilidade do biodiesel resulta em transferência mais rápida da onda de pressão da bomba de injeção para a agulha do injetor, ocasionando antecipação do levantamento da agulha e produção de um pequeno avanço no intervalo de injeção. Portanto, a qualidade da atomização é reduzida conforme aumenta o teor de biodiesel no diesel (MUCAK, KARABEKTAS, HASOMOGLU e ERGEN, 2016).

A análise de variância para emissão de NO_x , apresentou p-valores na ordem de 0,0000 para todos os combustíveis testados (DS10, DS500, blendas desses combustíveis com B5, B15, B25 e B30). Portanto todos os p-valores encontrados foram menores que 0,05, comprovando que há diferenças estatísticas significativas para as concentrações de NO_x . Neste contexto, a adição de biodiesel impacta no aumento das emissões de óxidos de nitrogênio na atmosfera, conforme discutido neste capítulo.

4.2.5 Emissão de Óxidos de Enxofre (SOx)

Para determinar a emissão da média da concentração de dióxido de enxofre na atmosfera foram estabelecidas as relações apresentadas nas Tabelas 8 e 9 em relação ao tipo de combustível utilizado (S10 e S500), ausência ou presença de catalisador (A ou K) e adição de biodiesel nas seguintes proporções: 5, 15, 25 e 30% (v/v). Os resultados apresentados nas tabelas 8 e 9 remetem a uma redução da emissão de óxidos de enxofre para os dois combustíveis testados e blendas de biodiesel. De acordo com os resultados apresentados para o diesel S10, a média da variação da concentração de emissão de dióxido de enxofre (SO_2) apresentou concentração de 21,00 ppm para a presença de catalisador (DS10K), inferior se comparada à média da variação da concentração de emissão de dióxido de enxofre (SO_2) na ausência (DS10A) de catalisador (46,66 ppm). A redução na emissão de dióxido de enxofre na presença de catalisador apresentou porcentagem na ordem de 54,99%. Nesse sentido, como forma de comparação como os efeitos relacionados à adição de 30% (v/v) de biodiesel (DS10B30), a média da variação da concentração de emissão de dióxido de enxofre apresentou os seguintes valores: 9,00 ppm para o combustível DS10B30K e 20,66 ppm para o combustível DS10B30A.

A análise dos resultados permite afirmar que a adição de biodiesel e a presença de catalisador têm efeito positivo na redução da emissão de dióxido de enxofre na atmosfera. BAIK e HAN, (2005), reportam que o biodiesel adicionado ao combustível diesel impacta em melhorias em relação à qualidade do combustível e redução do conteúdo de enxofre.

A adição de 30% (v/v) de biodiesel B30 ao diesel DS10 na presença de catalisador resulta na redução de 57,14% na emissão de dióxido de enxofre. A utilização de catalisador no processo de combustão do diesel DS10 promove uma redução de 54,99% na emissão de dióxido de enxofre. Contudo, deve-se salientar que o diesel S10 é obtido pelo processo de hidrotratamento de alta severidade, decorrente da exigência de redução gradativa do teor de enxofre do óleo diesel (10 mg kg⁻¹ de enxofre) para a frota de motores, coexistindo com o óleo diesel de 500 mg/kg (S500) de enxofre (CONAMA 315, 2002; JR. H. J , 2009;). O limite de 10 mg kg⁻¹ de enxofre do óleo diesel no Brasil é o mesmo estabelecido pela especificação EN 590 da União Europeia (GOMES, DE MELO, MASSA e GIONGO, 2014).

De acordo com os resultados apresentados para o diesel S500, a média da variação da concentração de emissão de dióxido de enxofre (SO₂) apresentou concentração de 50,33 ppm na presença de catalisador (DS500K); valor médio de emissão de dióxido de enxofre inferior ao se considerar a ausência de catalisador (DS10A) no valor de 57,33 ppm com redução de 12,21% na emissão de dióxido de enxofre. A análise de variância para a emissão de dióxido de enxofre resultou em p-valores na ordem de 0,0000 para todos os combustíveis testados (DS10, DS500, blendas desses combustíveis com B5, B15, B25 e B30). Portanto todos os p-valores encontrados (< 0,05), comprovam que há diferenças estatísticas significativas para as concentrações de SO₂.

4.3 Análise físico-química da água de absorção (diesel S10)

As análises físico-químicas foram realizadas pelo Laboratório de Meio Ambiente-LMA, localizado na Universidade da Região de Joinville(Univille). A média, com o respectivo desvio padrão, dos resultados dos testes efetuados a partir da combustão do diesel S10 puro e blendas de biodiesel derivaram da solubilização dos gases em água deionizada na ausência de catalisador –A - (Tabela 7) e na presença de catalisador – K – (Tabela 8).

Tabela 7- Média dos valores obtidos com o respectivo desvio padrão a partir de análises físico-químicas da combustão do diesel DS10 e blendas de biodiesel na ausência de catalisador (A).

Parâmetro	Combustível – sem catalisador(A)					Conama 357**
	DS10A	DS10B5A	DS10B15A	DS10B25A	DS10B30A	
pH	3,62± 0,03 ^D	3,69 ± 0,01 ^{CD}	3,77 ± 0,04 ^C	3,88 ± 0,02 ^B	4,01 ± 0,02 ^A	6,00 -9,00
Turbidez [UNT]	26,69 ± 5,03 ^A	25,47 ± 1,75 ^A	22,34 ± 3,06 ^{AB}	21,40± 2,40 ^{AB}	20,50 ± 1,32 ^{AB}	100,00
Nitrato [mg.L ⁻¹]	1,60 ± 0,51 ^{BC}	1,13 ± 0,25 ^C	1,97 ± 0,11 ^B	2,93 ± 0,25 ^A	2,93 ± 0,25 ^A	10,00
Nitrito [µg.L ⁻¹]	1003,33 ± 173,94 ^A	1001,7 ± 265,76 ^A	826,67 ± 123,42 ^{AB}	750,00 ± 50,00 ^{AB}	575,00 ± 75,66 ^B	1000,00
Nitrogênio [mg.L ⁻¹]	1,48 ± 0,16 ^B	1,67 ± 0,15 ^B	2,50 ± 0,95 ^{AB}	3,30 ± 0,17 ^A	3,33 ± 0,15 ^A	ND*
Sulfato [mg.L ⁻¹]	9,33 ± 0,57 ^A	8,67± 1,15 ^{AB}	8,33 ± 0,57 ^{AB}	7,33 ± 0,57 ^B	7,33 ± 0,57 ^B	250,00

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey

*ND: legislação não delimita o parâmetro.

**Resolução Conama 357

Fonte: o autor (2017)

Tabela 8 – Média dos valores obtidos a partir de análises físico-químicas da combustão do diesel DS10 e blendas de biodiesel na presença de catalisador (K).

Parâmetro	Combustível – com catalisador					Conama 357**
	DS10K	DS10B5K	DS10B15K	DS10B25K	DS10B30K	
pH	3,86 ± 0,03 ^D	3,99 ± 0,02 ^C	4,06 ± 0,02 ^B	4,16 ± 0,005 ^A	4,18 ± 0,015 ^A	6,00 a 9,00
Turbidez [UNT]	21,55 ± 0,73 ^B	18,17 ± 1,68 ^A	15,42 ± 1,60 ^C	14,77 ± 0,25 ^C	13,68 ± 0,42 ^C	100,00
Nitrato [mg.L ⁻¹]	1,41 ± 0,14 ^B	1,13 ± 0,25 ^B	1,70 ± 0,34 ^B	2,47 ± 0,05 ^A	2,57 ± 0,15 ^A	10,00
Nitrito [µg.L ⁻¹]	756,67 ± 37,85 ^A	890,00 ± 10,00 ^A	883,33 ± 40,41 ^A	593,33,0 ± 61,10 ^{AB}	550,00 ± 79,37 ^{AB}	1000,00
Nitrogênio [mg.L ⁻¹]	1,32 ± 0,15 ^B	1,40 ± 0,10 ^B	2,47 ± 0,98 ^{AB}	3,30 ± 0,17 ^A	3,40 ± 0,35 ^A	ND*
Sulfato [mg.L ⁻¹]	6,67 ± 0,57 ^A	6,33 ± 0,57 ^A	5,67 ± 1,15 ^A	5,33 ± 0,57 ^A	5,00 ± 0,00 ^A	250,00

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey

*ND: legislação não delimita o parâmetro. **Resolução Conama 357/2005

Fonte: o autor (2017)

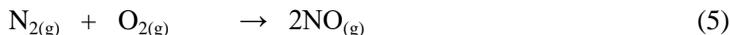
Os dados das Tabelas 7 e 8 são comparados com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 (2005) para cada parâmetro estudado e correspondem à média da leitura dos resultados realizados em triplicata com seu respectivo desvio padrão.

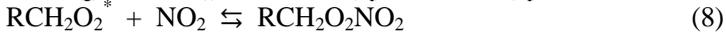
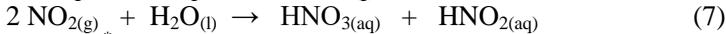
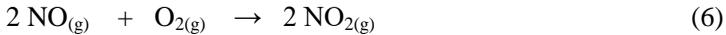
A análise de variância realizado pelo software Statistica 7.0 indicou resultado de p-valor $<0,05$ para os parâmetros pH, turbidez, nitrato, nitrito e nitrogênio. As variáveis resposta pH e turbidez apresentam maior significância ($p=0,00$). No caso do parâmetro sulfato, o valor de p (0,068) não apresenta diferenças estatísticas significativas em relação à variável resposta no modelo ao nível de significância de 5%.

A análise de dados referente à concentração de nitrato e nitrogênio não difere estatisticamente entre as formulações de diesel DS10B25A e DS10B30A e estes diferem estatisticamente das formulações DS10A e DS10B5A em função da diluição.

O aumento da concentração de nitrato e nitrogênio pode estar relacionada ao aumento na emissão de NO_x. O biodiesel utilizado neste estudo apresenta número de cetano (NC=42), promovendo, neste caso, um pequeno deslocamento no intervalo de injeção (transferência mais rápida da onda de pressão da bomba de injeção para a agulha do injetor) do combustível devido ao maior módulo de compressibilidade do biodiesel (KNOTHE, VAN GERPEN, KRAHL, e RAMOS 2005; SZYBIST, 2005). Portanto, deve ser destacado que a concentração de nitrato e nitrogênio apresenta valores menos significativos para os combustíveis DS10 e DS10B5, sendo, neste caso, justificado pela menor emissão de NO_x devido a menor concentração de biodiesel nestas formulações. A formulação DS10B15A apresenta valores estatisticamente próximos as formulações DS10B25A e DS10B30A, sendo associado a concentração de 15% de biodiesel.

Os dados pertinentes à formação de nitrito diferem estatisticamente para a formulação DS10B30A, pois apontam uma redução da concentração deste em relação ao diesel na água solubilizada com a adição de biodiesel, tanto na ausência como na presença de catalisador. Considerando a descrição dos resultados obtidos, sugere-se que os gases emitidos na emissão de NO_x, formado pela mistura de óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂), sofra os seguintes mecanismos reacionais (KOTZ, TREICHEL e WEAVER, 2014):





O monóxido de nitrogênio está frequentemente presente no ar poluído e se forma quando nitrogênio e oxigênio são aquecidos em motores de combustão interna. Na presença de excesso de oxigênio, NO rapidamente é oxidado a NO₂ (KOTZ, TREICHEL e WEAVER, 2014). Neste caso, como NO₂ é borbulhado em água, ocorre formação de ácido nítrico e ácido nitroso (Eq.4). Os ácidos nítrico e nitroso solubilizados a alta temperatura resultam em acidificação do meio aquoso (redução do pH) na faixa de 3,62 a 4,20 (Tabela 5) para os gases solubilizados em meio aquoso provenientes da combustão do diesel S10. A diminuição da concentração de nitrito pode ocorrer pela formação de nitrato de peroxilacetila – PAN (Eq. 8). O equilíbrio da Eq. 5 pode ser deslocado para a regeneração de NO₂.

Neste caso, uma possível relação para o aumento na concentração de nitrato pode ser atribuída ao efeito indutivo, ou seja, a atração de elétrons de ligações adjacentes por átomos mais eletronegativos. O nitrito é um estado de oxidação intermediário do nitrogênio, tanto na oxidação da amônia a nitrato como na sua redução a nitrato. (SCHOLZ et al., 2016). O ácido nitroso, que é formado a partir do nitrito em solução ácida, pode reagir com aminas secundárias (RR'NH) para formar nitrosaminas (RR'N-NO), muitas das quais são conhecidas como potencialmente carcinogênicas (FONTECAVE e PIERRE, 1994; HENRY, DUCASTEL e GUISSANI, 1997). Os efeitos indutivos dependem da eletronegatividade do substituinte e da quantidade de ligações entre este e o local afetado. Neste caso, um substituinte induz uma polarização nas ligações entre este e algum local remoto (KOTZ, TREICHEL, e WEAVER, 2008).

O ácido nítrico (pKa= 1,40) é quase completamente ionizado em água. Neste caso o íon nitrato é produzido quando o ácido nítrico transfere seu próton para a água (Figura 24). O íon nitrato é desestabilizado por uma deslocalização eletrônica, a qual pode ser representada, em termos de ressonância entre três estruturas contribuintes equivalentes (Figura 25).

enxofre. Neste caso, deve-se esperar que a adição de biodiesel no diesel promova a redução na emissão de enxofre, um dos responsáveis pela formação de poluentes primários que quando convertidos em poluentes secundários geram a redução de pH, semelhantemente ao fenômeno designado chuva ácida. Avaliando-se os dados apresentados na Tabela 5, sugere-se que a adição de biodiesel no diesel, resulte em aumento do pH, consequentemente espera-se a redução na emissão de poluentes primários. Os dados demonstram que os valores de pH das amostragens de água solubilizada a partir da combustão de diesel puro e de todas as blendas se mantiveram em faixas de valores próximos, não atendendo ao estipulado na Resolução Conama 357/2005 (pH 6,00-9,00). A interpretação dos dados indica que o pH de uma amostra é influenciado pela quantidade de compostos com potencial de acidificação presentes. Os gases provenientes da combustão do diesel e biodiesel como CO₂, NO_x e SO_x são alguns exemplos, pois formam ácidos que reduzem o pH de uma amostra.

Neste contexto, a acidificação da água se deve à presença de dióxido de carbono e monóxido de carbono dissolvido, responsável pela formação do ácido carbônico (H₂CO₃) que ioniza-se parcialmente na água, liberando, parcialmente um íon hidrogênio, cujo pH apresenta valor aproximado de 5,60 (BAIRD, 2002). As equações (9) e (10) apresentam as reações químicas referentes a esta análise.



A partir da análise apresentada nas Figuras 24 e 25, em ambientes aquecidos, óxido de nitrogênio (NO) reage com o oxigênio presente no ar formando NO₂. Neste contexto, o NO₂ presente na água reage formando ácido nítrico (HNO₃), que por ressonância vem a formar íon nitrato pela elevada ionização do ácido nítrico na água. Da mesma forma, o enxofre, presente no diesel S10, cuja combustão promove a formação de SO₂ e SO₃ (Eq. 11) e (Eq. 12), reage com vapor d'água produzindo H₂SO₄ (ácido sulfúrico) e H₂SO₃ (ácido sulfuroso) (MAGE, et al., 1996).



Os resultados sugerem que a adição de biodiesel permite a elevação do pH e diminuição na concentração de sulfato (SO_4^{2-}) sem a presença de catalisador (DS10= 9,33 mg.L^{-1} ; DS10B15A=8,33 mg.L^{-1} ; DS1030A=7,33 mg.L^{-1}). Deve-se destacar como propriedade importante do biodiesel a sua habilidade em reduzir as emissões dos particulados totais do motor, muitas vezes fracionados na forma de sulfato, fração orgânica solúvel, fração orgânica volátil e carbono ou fumaça (AGARWAL, 2007). Deve-se observar que a adição de biodiesel reduz consideravelmente a emissão de dióxido de enxofre e trióxido de enxofre pelo fato deste combustível não apresentar enxofre em sua composição.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos testes efetuados a partir da combustão do diesel S10 puro e blendas de biodiesel na presença de catalisador e comparados com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 para cada parâmetro estudado e correspondem à média da leitura dos resultados realizados em triplicata com seu respectivo desvio padrão.

A análise de variância realizada pelo software Statistica 7.0 indicou resultado de p-valor $<0,05$ para os parâmetros pH, turbidez, nitrato, nitrito e nitrogênio. As variáveis resposta pH e turbidez apresentam maior significância ($p=0,00$). No caso do parâmetro sulfato, o valor de p (0,068) não apresenta diferenças estatísticas significativas em relação à variável resposta no modelo ao nível de significância de 5 %.

A análise de dados das variáveis nitrato e nitrogênio indica que a concentração de ambos não difere estatisticamente para as formulações do diesel DS10B30K e DS10B25K mas diferem estatisticamente para as formulações do DS10K e DS10B5K. (KNOTHE, VAN GERPEN, KRAHL, e RAMOS, 2005; SZYBIST, 2005) reportam que a elevação do número de cetano com a adição de biodiesel promove neste caso um pequeno deslocamento no intervalo de injeção (transferência mais rápida da onda de pressão da bomba de injeção para a agulha do injetor) do combustível devido a elevação do módulo de compressibilidade do biodiesel (AL-DAWODY e BHATTI, 2013).

Os dados comparativos entre as Tabelas 7 e 8 confirmam a redução na concentração de nitrato e de nitrogênio com a utilização de catalisador. No caso do combustível DS10A e DS10K foi observada uma redução de 11,78% na formação de nitrato e 5,6% na formação de nitrogênio. A presença de oxigênio na cadeia carbônica do biodiesel

favorece o aumento da concentração de NOx nas blendas de biodiesel comparativamente ao diesel puro (CHATTOPADHYAY, e SEN, 2013).

Os catalisadores apresentam geralmente em sua constituição uma dispersão otimizada das espécies ativas, bem como a natureza do suporte tem um papel fundamental no aumento da atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores (FRANCISCO JR, COSTA, CATAPAN e OLIVEIRA, 2013; SANTOS et al., 2010).

A análise de dados da variável pH sugere que a acidificação da água provocada pela combustão do diesel S10B25A e diesel S10B30A difere estatisticamente das demais formulações testadas. Os dados obtidos reforçam que a adição de biodiesel na presença de catalisador reduz a acidificação da água pelos gases da combustão, resultando em uma diminuição na formação do material particulado por meio do acúmulo e condensação da fuligem do gás de exaustão (LIN et al, 2012; KUMAR, VIJAY, VEERESH e KUMAR, 2017).

A análise estatística da concentração de sulfato revela que ocorreu variação na concentração, pelo fato do biodiesel não apresentar enxofre na sua composição. O fator citado permite uma redução significativa na concentração de ácido sulfúrico na água, minimizando, assim, os impactos ambientais ocasionados pela redução do pH da água. A partir dos dados obtidos é possível afirmar que a adição de biodiesel ao diesel diminui a formação de óxidos de enxofre, sendo importante para minimizar os efeitos da acidificação da água (formação de ácido sulfúrico), bem como diminuição da vida útil do catalisador.

Os dados das tabelas 7 e 8 relativo aos ensaios de turbidez demonstram que todas as formulações utilizadas na presença de catalisador com adição de biodiesel (DS10B5K, DS10B15K, DS10B25K, DS10B30K) não apresentam variação significativa entre si. Da mesma forma, percebe-se que estatisticamente o resultado obtido para o combustível S10K varia estatisticamente em relação aos demais.

Os valores de turbidez obtidos se enquadram no permitido pela Resolução CONAMA 357 (2005). O material particulado proveniente da combustão do óleo diesel é responsável pela turbidez na água absorvida, e deve diminuir com a adição de biodiesel (ADENUGA, WRIGHT e ATKINSON, 2016; He, 2016)..

O material particulado proveniente da combustão do óleo diesel, além de promover a opacidade na fumaça, impacta também na elevação da turbidez na água absorvida. Os resultados médios e desvios-padrão para a análise de água antes de entrar na coluna de absorção são

de 0,00 NTU, demonstrando, assim a ausência de partículas em suspensão na água deionizada utilizada.

Pode-se afirmar com os dados apresentados nas Tabelas 7 e 8, que a adição de biodiesel resulta em uma redução significativa da emissão de material particulado nas maiores concentrações testadas. Brunetti (2012) reporta que o material particulado, ao lado dos óxidos de nitrogênio, constituem as principais emissões dos motores de ciclo diesel, sendo aceito geralmente que a temperatura do gás e a sua disponibilidade de combustível não queimado são os principais fatores que controlam esse processo.

O material particulado se forma, principalmente, no processo de combustão por propagação, nas frações de óleo diesel de alto ponto de ebulição, notadamente a plena carga quando é menor o excesso de oxigênio. Neste caso, o material particulado do biodiesel tem um potencial citotóxico e mutagênico menor que do diesel, possivelmente pela menor quantidade de HPA presente nele (BÜNGER et al., 1998).

4.4 Análise físico-química da água de absorção (diesel DS500)

As análises físico-químicas foram realizadas pelo Laboratório de Meio Ambiente (LMA), localizado na Universidade da Região de Joinville (Univille). As médias, com os respectivos desvios padrão, dos resultados dos testes efetuados a partir da combustão do diesel S500 puro e blendas de biodiesel derivaram da solubilização dos gases em água deionizada na ausência de catalisador (A) - (Tabela 9) e na presença de catalisador (K). (Tabela 10). Os dados são comparados com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 (2005) para cada parâmetro estudado e correspondem à média da leitura dos resultados realizados em triplicata com seu respectivo desvio padrão.

Tabela 9- Média dos valores obtidos com o respectivo desvio padrão a partir de análises físico-químicas da combustão do diesel DS500 e blendas de biodiesel na ausência de catalisador (A).

Parâmetro	Combustível – Sem catalisador (A)					Resolução Conama 357**
	DS500A	DS500B5A	DS500B15A	DS500B25A	DS500B30A	
pH	3,28± 0,05 ^E	3,41 ± 0,04 ^{DE}	3,56 ± 0,05 ^{CD}	3,74 ± 0,01 ^{AB}	3,84 ± 0,05 ^A	6,00 -9,00
Turbidez [UNT]	32,26± 4,15 ^A	29,40± 1,15 ^{AB}	21,38 ± 1,88 ^{CDE}	21,75± 4,83 ^{BCD}	21,36 ± 0,51 ^{BCD}	100,00
Nitrato [mg.L ⁻¹]	2,33 ± 0,57 ^A	2,83 ± 1,20 ^A	2,96 ± 0,05 ^A	3,06 ± 0,23 ^A	3,10 ± 0,26 ^A	10,00
Nitrito [µg.L ⁻¹]	1003,33 ± 173,94 ^A	1001,7 ± 265,76 ^A	826,67 ± 123,42 ^B	750,00 ± 50,00 ^B	575,00 ± 75,66 ^B	1000,00
Nitrogênio [mg.L ⁻¹]	1,43 ± 0,86 ^A	0,50 ± 0,20 ^A	2,50 ± 0,20 ^B	2,10 ± 0,30 ^B	2,17 ± 0,30 ^B	ND*
Sulfato [mg.L ⁻¹]	13,33 ± 1,15 ^A	11,33 ± 1,15 ^{AB}	9,33 ± 0,57 ^{BCD}	8,00 ± 1,00 ^D	8,00 ± 0,00 ^D	250,00

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey

*ND: legislação não delimita o parâmetro.

Fonte: o autor (2017)

A análise com a média dos valores obtidos de variância realizado pelo software Statistica 7.0 da Tabela 6 indicou resultado de p-valor $<0,05$ para os parâmetros pH, turbidez, nitrato, nitrito e nitrogênio. As variáveis resposta pH, sulfato e nitrito apresentam maior significância ($p=0,0000$). No caso do parâmetro nitrato ($p=0,5698$), não apresenta significância e não apresenta diferenças estatísticas significativas em relação à variável resposta no modelo proposto ao nível de significância de 5%. O equilíbrio da Eq. 5 pode ser deslocado para a regeneração de NO_2 , atribuída ao efeito indutivo, ou seja, a atração de elétrons de ligações adjacentes por átomos mais eletronegativos (ZEPP, HOIGNE e BADER, 1987).

Os dados relativos à turbidez ($p=0,0024$) e nitrogênio ($p=0,0001$), apresentaram significância e diferença significativa. No caso específico da turbidez, o maior valor relacionado ao diesel DS500A(32,26 UNT) pode ser justificado pela presença de hidrocarbonetos não queimados e de material particulado oxidado formando aglomerados de esferas de carbono. As partículas provenientes das emissões são carregadas para a água, e podem se apresentar suspensas ou dissolvidas na água aumentando a turbidez da água.

Tabela 10- Média dos valores obtidos com o respectivo desvio padrão a partir de análises físico-químicas da combustão do diesel DS500 e blendas de biodiesel - catalisador(K).

Parâmetro	Combustível – Catalisador(K)					Resolução Conama 357**
	DS500K	DS500B5K	DS500B15K	DS500B25K	DS500B30K	
pH	3,37 ± 0,15 ^C	3,45 ± 0,04 ^B	3,50 ± 0,09 ^B	3,66 ± 0,015 ^A	3,80 ± 0,10 ^A	6,00 a 9,00
Turbidez [UNT]	27,26 ± 9,14 ^{DE}	23,41 ± 4,15 ^{DE}	21,38 ± 1,48 ^{CD}	20,11 ± 2,58 ^{ABC}	19,66 ± 1,15 ^A	100,00
Nitrato [mg.L ⁻¹]	2,40 ± 0,14 ^A	2,46 ± 0,25 ^A	2,50 ± 0,34 ^A	2,63 ± 0,05 ^A	2,76 ± 0,15 ^A	10,00
Nitrito [µg.L ⁻¹]	823,33 ± 59,23 ^A	803,33 ± 80,20 ^A	435,00 ± 18,02 ^B	333,33,0 ± 37,85 ^B	366,66 ± 75,05 ^B	1000,00
Nitrogênio [mg.L ⁻¹]	1,60 ± 0,60 ^{BC}	1,86 ± 0,45 ^B	2,02 ± 0,16 ^B	2,30 ± 0,17 ^B	2,36 ± 0,25 ^{AB}	ND*
Sulfato [mg.L ⁻¹]	10,66 ± 1,15 ^{BC}	8,66 ± 0,57 ^{CD}	8,33 ± 0,57 ^{CD}	7,66 ± 0,57 ^D	7,33 ± 1,15 ^D	250,00

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey

*ND: legislação não delimita o parâmetro.

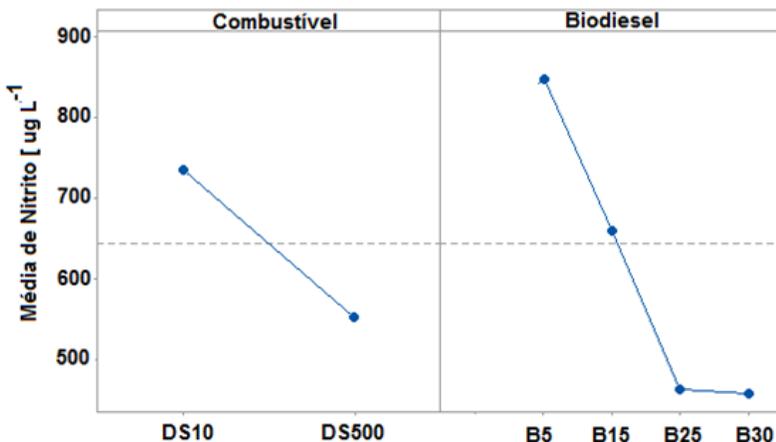
Fonte: o autor (2017).

Como observado na Tabela 10, a variação média das concentrações de nitrato, nitrito, nitrogênio e sulfato foi menor quando comparada à variação das médias de concentrações resultantes da combustão do diesel S500 sem o emprego de catalisador. Da mesma forma, o pH apresenta valores de acidificação inferior àquele verificado na ausência de catalisador.

A análise estatística da média dos valores de variância obtidos, realizada com o software Statistica 7.0, indicou resultado de p-valor < 0,05 para os parâmetros pH, nitrito e sulfato. As variáveis resposta pH, sulfato e nitrito apresentam maior significância ($p = 0,0000$). O parâmetro nitrato ($p = 0,7360$) não apresenta significância ou diferenças estatísticas significativas em relação à variável resposta no modelo proposto ao nível de significância de 5%.

O gráfico das interações da Figura 26 facilita a interpretação de como cada um dos fatores avaliados interage com a variação da concentração de nitrito solubilizada em água.

Figura 26 – Gráfico das interações referente a média da concentração de nitrito do combustível S10 e S500 (a) efeito da adição de biodiesel no diesel (b) efeito do biodiesel: 5, 15, 25 e 30% (v/v) de biodiesel.



Fonte: o autor (2017)

A análise da Figura 26(a) permite observar que a concentração média de nitrito diminuiu de forma mais acentuada para o diesel S500 puro quando comparado ao diesel S10 e blendas de biodiesel B5 e B15,

cuja diferença apresenta valor na ordem de 25%. Portanto, a condição verificada poderia ser justificada pela menor sensibilidade das blendas com diesel S10 à presença de água, pelo fato de este combustível passar por um processo severo de hidrotratamento, que além de reduzir o teor de enxofre também remove compostos polares (CARVALHO; TEIXEIRA; VALLE, 2016). A susceptibilidade que os nitritos apresentam em relação ao processo de solvatação na água pode justificar o aumento de nitrato nas formulações testadas com diesel DS10 e blendas de biodiesel. A produção de biodiesel metílico de soja apresenta como característica, no processo de transesterificação com metanol, a presença de metil ésteres insaturados do ácido graxo do biodiesel, que sofrem processo de nitração com incorporação de nitrogênio na faixa de 3 a 5% em massa na forma química de nitrato e grupo acetóxi (VARALA et al., 2016). Nesse caso, implica, no processo de combustão, um aumento de nitrato na fase aquosa, promovendo a eutrofização da água com níveis baixíssimos de oxigênio dissolvido na água. A eutrofização provoca a morte de diversas espécies animais e vegetais e tem um altíssimo impacto para os ecossistemas aquáticos (LAWS, 2017; GALLARDO, CLAVERO, SÁNCHEZ e VILÀ, 2016). O problema da eutrofização tem como ponto de partida o acúmulo de nutrientes dissolvidos na água. Corpos d'água naturais possuem baixos níveis de nutrientes dissolvidos, limitando o desenvolvimento de produtores, especialmente as algas (MIHELICIC, 1999). Os dados obtidos neste estudo mostram que os valores obtidos para as concentrações de nitrogênio, nitrito e nitrato atendem a Resolução Conama 357/2005. Neste caso, sugere-se realizar um estudo mais pontual para avaliar os mecanismos de efeito na concentração de nitrito na água resultante da solubilização dos gases da combustão do diesel S10 e blendas de biodiesel.

4.5 Ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia magna*

Para o cultivo de *Daphnia magna*, foram estabelecidos critérios em conformidade com as normas e recomendações de órgãos reguladores específicos (ABNT NBR 12713, 2011; CETESB, 1992). A avaliação foi realizada com base nas indicações de documentos desses órgãos que preveem faixas nas quais os organismos podem ser cultivados, sendo necessário compreender as condições propícias para esse cultivo. Neste contexto, de forma a prevenir a ocorrência de interferências nos resultados de teste de toxicidade aguda, a

concentração de oxigênio dissolvido nas diluições-teste foi mantida em valores sempre maiores ou iguais a 2 mg.L^{-1} , na porcentagem limite de 10% de organismos imóveis no controle e na faixa de pH no intervalo de 7,50-7,80. O controle permite maior precisão da metodologia e representatividade no que tange aos efeitos de toxicidade dos gases provenientes da combustão de diesel e biodiesel no sistema de descarga molhada solubilizados em água e em conformidade com as diretrizes estabelecidas pela norma.

O teste de toxicidade aguda para as amostras de água proveniente da solubilização dos gases da combustão do sistema foi realizado por meio de réplicas de cinco diluições nas concentrações de 5%, 2%, 1%, 0,5% e 0,1%, compostas por triplicatas de cada diluição e um controle. Os resultados das análises de imobilidade obtidas com o teste com *Daphnia magna* são apresentados nas Tabelas 11 e 12, considerando o intervalo de 48 h após o início do teste.

Tabela 11 - Teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna* em triplicata, indicando o número total de organismos imóveis no intervalo de 48 h do início do teste utilizando diesel DS10 e blendas de biodiesel na ausência e presença de catalisador.

Combustível	Controle	5,0%	2,0%	1,0%	0,50%	0,10%
DS10A	0	60	60	60	55	35
DS10B5A	0	60	60	46	35	21
DS10B15A	0	60	60	41	22	0
DS10B25A	0	60	60	31	14	0
DS10K	0	60	60	47	36	5
DS10B5K	0	60	60	48	36	1
DS10B15K	0	60	60	39	12	0
DS10B25K	0	60	60	22	2	0

Tabela 12 - Teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna*, indicando o número de organismos imóveis no intervalo de 48 h do início do teste utilizando diesel DS500 e blendas de biodiesel na ausência e presença de catalisador.

	Controle	5,0%	2,0%	1,0%	0,50%	0,10%
Combustível						
DS500A	0	60	60	58	56	43
DS500B5A	0	60	60	57	53	38
DS500B15A	0	60	60	50	43	33
DS500B25A	0	60	60	46	38	28
DS500K	0	60	60	60	51	41
DS500B5K	0	60	60	56	44	15
DS500B15K	0	60	60	40	26	6
DS500B25K	0	60	60	28	17	3

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 11 e 12, foi observado que os efeitos do tipo de combustível e a presença de catalisador influenciam na imobilidade de *Daphnia magna*, sendo essa uma característica indicativa direta sobre os efeitos letais em relação à população total.

A análise dos dados da Tabela 11 permite observar que o teste de toxicidade aguda para o diesel DS10 e blendas de biodiesel na ausência e presença de catalisador denota uma condição de imobilidade para os neonatos utilizados em todos os combustíveis testados. O valor do Fator de Diluição FD=512 (0,1%) foi determinado por meio de observação direta dos resultados, indicativo da maior diluição da amostra decorrente da imobilidade das daphnias. Os testes com água de diluição na presença do efluente tóxico realizado com o combustível DS10K demonstram que com catalisador ocorre redução nos valores de imobilidade de 50% quando comparados com o combustível DS10A (sem catalisador).

A presença de catalisador constitui parâmetro importante na redução de poluentes no processo de combustão do diesel e biodiesel, atuando na redução de componentes tóxicos proveniente da emissão dos gases de exaustão dos motores – monóxido de nitrogênio e monóxido de carbono (MIRZAJANZADEH et al., 2015).

Os resultados apresentados nas tabelas 11 e 12 revelam que as blendas de diesel com biodiesel apresentaram menor toxicidade à *Daphnia magna*, fato resultante de uma taxa de combustão mais completa. O biodiesel apresenta como importante característica a redução das emissões de materiais particulados totais no motor, ou seja,

provenientes de materiais condensados, partículas sólidas, fumaça, combustível, derivados de óleos lubrificantes e aerossóis contendo ácido sulfúrico. Os materiais particulados são muitas vezes fracionados em termos de sulfato, fração orgânica solúvel (FOS), fração orgânica volátil (FOV) e carbono ou fumaça (SIPPULA et al., 2014). A Tabela 13 apresenta os resultados comparativos da taxa de imobilidade combustível/catalisador com a média da concentração dos HPA.

Tabela 13 – Resultado comparativo da taxa de imobilidade (%) de *Daphnia magna* a solução diluída de 0,10% com a concentração de HPAs calculada para o diesel S10, diesel S500 e blendas de biodiesel na presença e ausência de catalisador

Combustível	Diluição (0,10%) % Imobilidade	[HPAs] µg/L-1 (média)	Combustível	Diluição (0,10%) % Imobilidade	[HPAs] µg/L-1 (média)
DS10A	58,33	234,6633	DS500A	71,66	279,5267
DS10B5A	35,00	199,9533	DS500B5A	63,33	228,3960
DS10B15A	0,00	124,4833	DS500B15A	55,00	136,0167
DS10B25A	0,00	77,1167	DS500B25A	46,66	86,3000
DS10K	8,33	130,9567	DS500K	68,33	212,9433
DS10B5K	1,00	95,5333	DS500B5K	25,00	151,6600
DS10B15K	0,00	92,1967	DS500B15K	10,00	88,4400
DS10B25K	0,00	60,5767	DS500B25K	5,00	75,1900

A análise dos dados da Tabela 13 permite comparar a porcentagem de imobilidade de *Daphnia magna* para uma concentração de diluição de 0,10 % em razão da concentração dos HPA solubilizados em água para cada combustível na presença e ausência de catalisador. Em relação à presença de biodiesel, verifica-se redução considerável da imobilidade do organismo *Daphnia magna*, mesmo na ausência de catalisador, que pode estar relacionada a presença de material particulado e aumento da emissão de monóxido de carbono. Alguns estudos têm reportado significativa redução na concentração de HPA na combustão de biodiesel quando comparada à combustão de diesel (BAGLEY et al., 1998; KARAVALAKIS et al., 2009), cuja redução pode ser atribuída à presença de excesso de oxigênio e à ausência de compostos cíclicos aromáticos no combustível. A correlação dos dados da diluição (0,1%) apresenta correlação positiva, com a presença de biodiesel para $p < 0,05$ (95% de significância), sendo demonstrada relação linear entre essas duas variáveis.

A Tabela 14 apresenta a média, com o respectivo desvio padrão, dos testes de toxicidade com *Daphnia magna* realizados a partir dos gases dissolvidos provenientes da combustão do diesel S10 puro, diesel S500 puro e blendas de biodiesel utilizadas neste estudo.

Tabela 14- Média de valores das triplicatas devido a imobilidade do bioindicador *Daphnia magna* e seu respectivo desvio padrão.

Combustível	Controle	Diluição 2%	Diluição 1%	Diluição 0,5%	Diluição 0,10%	[HPAs] µg/L-1	Imobilidade Média ⁽¹⁾
DS10A ⁽²⁾	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,00 ± 0,0000 ^A	20,00 ± 0,0000 ^B	18,3333 ± 1,1547 ^C	11,6667 ± 3,5118 ^B	234,6633 ± 24,3699 ^C	50,0000 ± 4,5828 ^C
DS10B5A	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,00 ± 0,0000 ^A	15,33 ± 2,8800 ^{AB}	11,0000 ± 3,4641 ^B	7,0000 ± 2,6457 ^B	199,9533 ± 22,5825 ^C	34,0000 ± 7,2111 ^{BC}
DS10B15A	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,00 ± 0,0000 ^A	16,33 ± 3,2100 ^{AB}	8,6666 ± 2,8867 ^A	0,0000 ± 0,0000 ^A	124,4833 ± 6,7400 ^B	20,3333 ± 6,6583 ^{BC}
DS10B25A	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,00 ± 0,0000 ^A	10,33 ± 0,0000 ^A	8,6667 ± 0,5773 ^A	0,0000 ± 0,0000 ^A	77,1167 ± 8,3024 ^A	11,1900 ± 2,6457 ^A
Combustível	Diluição 5%	Diluição 2%	Diluição 1%	Diluição 0,5%	Diluição 0,10%	[HPAs] µg/L-1	Imobilidade Média ⁽¹⁾
DS10K ⁽³⁾	0,0000 ± 0,0000 ^A	19,3333 ± 1,1547 ^A	16,0000 ± 2,6457 ^C	12,0000 ± 0,0000 ^C	1,6666 ± 0,5773 ^C	130,9567 ± 8,6639 ^C	29,0000 ± 3,6055 ^C
DS10B5K	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,0000 ± 0,0000 ^A	16,0000 ± 1,0000 ^C	12,0000 ± 1,0000 ^C	0,3333 ± 0,5773 ^B	95,5333 ± 11,8680 ^B	28,3333 ± 2,3094 ^C
DS10B15K	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,0000 ± 0,0000 ^A	13,0000 ± 1,7320 ^B	7,3333 ± 0,5773 ^B	0,0000 ± 0,0000 ^A	92,1967 ± 4,1804 ^B	20,3333 ± 1,5275 ^B
DS10B25K	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,0000 ± 0,0000 ^A	7,3333 ± 1,1547 ^A	3,6667 ± 1,5275 ^A	0,0000 ± 0,0000 ^A	60,5767 ± 3,7108 ^A	7,2066 ± 1,8124 ^A
Combustível	Diluição 5%	Diluição 2%	Diluição 1%	Diluição 0,5%	Diluição 0,10%	[HPAs] µg/L-1	Imobilidade Média ⁽¹⁾
DS500A ⁽²⁾	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,00 ± 0,0000 ^A	19,3333 ± 0,5773 ^C	18,6666 ± 0,5773 ^C	14,3333 ± 0,5773 ^D	279,5267 ± 10,41017 ^D	52,3333 ± 1,5275 ^B
DS50010B5A	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,00 ± 0,0000 ^A	19,0000 ± 0,000 ^C	17,6667 ± 0,5773 ^C	12,6666 ± 1,1547 ^{CD}	228,3960 ± 22,03690 ^C	49,6666 ± 1,1547 ^B
DS500B15A	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,00 ± 0,0000 ^A	16,6666 ± 0,5773 ^B	14,3333 ± 0,5773 ^B	11,0000 ± 0,0000 ^{BC}	136,0167 ± 7,6529 ^B	38,6666 ± 5,7735 ^A
DS500B25A	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,00 ± 0,0000 ^A	15,3333 ± 0,5773 ^A	12,6666 ± 0,5773 ^A	9,3333 ± 0,5773 ^A	86,3000 ± 1,75194 ^A	36,6666 ± 0,5773 ^A
Combustível	Diluição 5%	Diluição 2%	Diluição 1%	Diluição 0,5%	Diluição 0,10%	[HPAs] µg/L-1	Imobilidade Média ⁽¹⁾
DS500K ⁽³⁾	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,0000 ± 0,0000 ^A	20,0000 ± 0,0000 ^C	17,6666 ± 0,5773 ^D	13,6666 ± 0,5773 ^D	212,9433 ± 10,49336 ^C	51,6667 ± 0,5773 ^D
DS50010B5K	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,0000 ± 0,0000 ^A	18,6666 ± 0,5773 ^C	14,6666 ± 0,5773 ^C	5,0000 ± 0,0000 ^C	151,6600 ± 33,9724 ^B	38,3333 ± 1,1547 ^C
DS500B15K	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,0000 ± 0,0000 ^A	13,3333 ± 1,1547 ^B	8,6666 ± 0,5773 ^B	2,0000 ± 0,0000 ^B	88,4400 ± 3,4355 ^A	24,0000 ± 1,7320 ^B
DS500B25K	0,0000 ± 0,0000 ^A	20,0000 ± 0,0000 ^A	9,3333 ± 0,5773 ^A	5,6666 ± 0,5773 ^A	1,0000 ± 0,0000 ^A	75,1900 ± 2,2200 ^A	16,0000 ± 1,0000 ^A

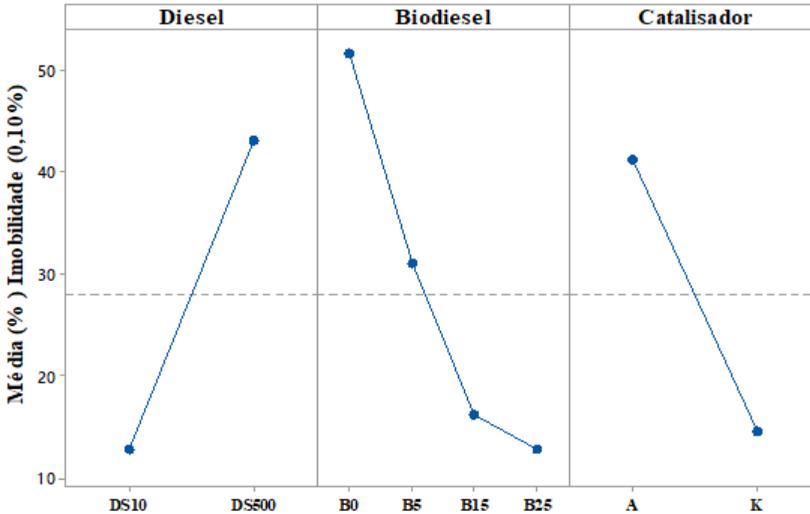
Imobilidade média considerando somente as diluições de 1%, 0,50% e 0,10% e respectivo desvio padrão; ⁽²⁾ Combustão na ausência de catalisador (A); ⁽³⁾ Combustão na presença de catalisador(K); Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey.

Os dados apresentados na Tabela 14 mostram que a condição mais favorável para redução da imobilidade do organismo *Daphnia magna* consiste da utilização de combustível Diesel S10, presença de catalisador e do maior percentual de adição de biodiesel. A correlação desses parâmetros permite afirmar que a melhor condição no estudo está associada à amostra do combustível na presença de catalisador (DS10B25K), não sendo observadas imobilidades para as daphnias correspondentes à menor diluição testada (0,1%), sendo possível relacionar os efeitos com a concentração média de HPA determinada neste estudo ($60,5767 \mu\text{gL}^{-1}$).

O Fator de Diluição (FD) representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeito tóxico agudo aos organismos-teste. A Portaria nº 17/2002 da Fundação do Meio Ambiente (Fatma) “estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências”. A Tabela I da referida portaria estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda dos efluentes de diferentes origens, expressos em Fator de Diluição, para microcrustáceos – *Daphnia magna* e bactérias bioluminescentes. Neste contexto, para todas as atividades de efluentes de diferentes categorias não inseridas na Tabela I, estabelece-se $\text{FD}=8$ (12,5%) como Limite Máximo de Toxicidade Aguda de fator de diluição para *Daphnia magna* (SANTA CATARINA, 2002). Os resultados do teste agudo com *Daphnia magna* apresenta fator de diluição $\text{FD}=512$ (0,1%), resultado que indica carga tóxica acentuada no efluente analisado, proveniente do processo de combustão. Os dados indicam para a maior diluição testada correlação positiva significativa ($p < 0,05$) para as diluições de 1% e 0,1% na avaliação da imobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna*. Os dados em questão denotam que a média de imobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna* apresenta intervalo de confiança de 95%.

Os resultados apresentados na Figura 27 mostram uma relação da porcentagem média da imobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna* à menor diluição testada e os seguintes efeitos comparativos: tipo de combustível, percentual de biodiesel e emprego de catalisador.

Figura 27 - Média % da imobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna* a menor diluição testada (0,10%) comparativamente aos efeitos de combustível, presença de biodiesel e presença ou ausência de catalisador.



A partir da análise do gráfico de interações da Figura 27, percebe-se que a presença do catalisador (K) reduz consideravelmente a imobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna*.

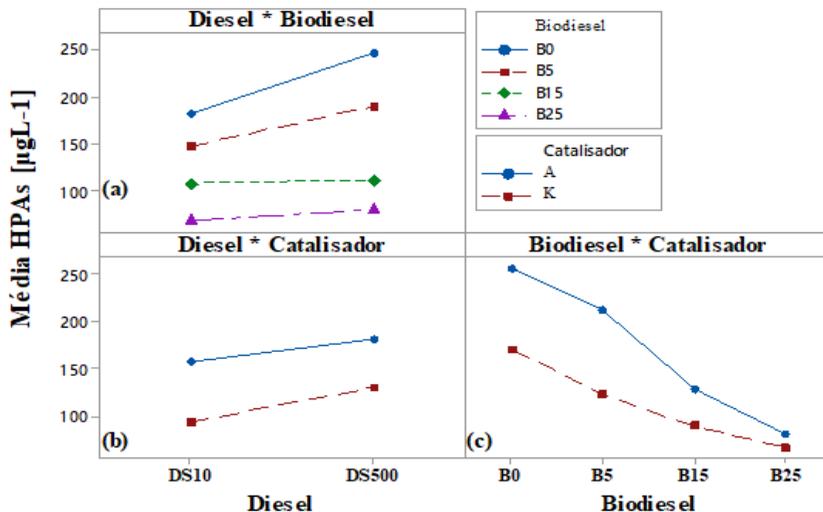
A análise dos fatores de biodiesel e catálise permite observar que não existe interação consideravelmente significativa entre as duas variáveis, pois, independentemente da presença de biodiesel, o catalisador reduz a concentração de poluentes (Fig. 27c). A análise dos dados permite afirmar que a adição de biodiesel ao diesel S10 e diesel S500 (Fig. 27b) reduz consideravelmente a imobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna*. O efeito do biodiesel se deve principalmente à redução da toxicidade devido às maiores concentrações de biodiesel testadas neste estudo. Considerando os fatores apresentados, o uso de biodiesel em concentrações de 15 ou 25% v/v associado à presença de catalisador são condições que impactam na redução da toxicidade das emissões atmosféricas absorvidas em água e testadas com o organismo *Daphnia magna* (KHAN; WARITH; LUK, 2007).

A adição de biodiesel acarreta oxigenação do diesel, e da mesma forma afeta a atomização do combustível em motores a diesel. Ravindra et al. (2008), reporta que a formação dos HPAs ocorre a partir

de hidrocarbonetos saturados em condição de oxigênio deficiente, e as ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono dos hidrocarbonetos leves sofrem ruptura formando radicais livres e formação posterior de HPAs. Borillo et al. (2015) reportam que os HPAs durante a combustão envolve a polimerização térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos, formando ciclohexano, sendo estas estruturas responsáveis pela formação de HPAs, mas em menor proporção que no caso do diesel. À medida que o teor de biodiesel nas misturas diesel/biodiesel aumenta, observa-se uma redução na qualidade da atomização em decorrência do aumento do diâmetro médio das gotas e do tempo de ruptura e da redução do alcance do jato, proporcionando combustão mais completa, e minimizando a formação de monóxido de carbono e emissão de hidrocarbonetos, assim como ocorre com os catalisadores que têm função semelhante (GODOI et al., 2016).

A Figura 28 apresenta os efeitos da concentração média de HPA com base no tipo de combustível e na utilização ou não de catalisador nas reações químicas.

Figura 28 – Valores médios de HPAs com base no tipo de combustível, catalisador e biodiesel.



Considerando que os resultados evidenciam em um aumento significativo na formação de HPA com baixa pressão de vapor e solubilidade em água, projeta-se uma tendência dos HPA serem

adsorvidos pelos materiais particulados (SONG et al., 2007). Neste contexto, o aumento do oxigênio proveniente da adição de biodiesel promove redução na opacidade da fumaça e na concentração de massa particulada, e diminuição da concentração de NOX (DI et al., 2010; GOLDSWORTHY, 2013), porém resulta em aumento nas frações de compostos orgânicos solúveis (DI et al., 2009; 2010).

4.6 Quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os HPAs são poluentes associados à combustão incompleta, especialmente de madeira e carvão e, também quando estes compostos estão suspensos na atmosfera e entram em contato com a água da chuva sendo também emitidos para o ambiente pelos depósitos de lixo das plantas industriais que convertem o carvão em combustível gasoso e pelas refinarias de petróleo e xisto (BAIRD e CANN, 2011; BATTISTELLA et al., 2015). Por serem altamente hidrofóbicos e a alta estabilidade dessas moléculas, os HPA tendem a se acumular no sedimento ao entrarem em um sistema aquático (ZHAO, DING e YOU, 2014; SCHWARZENBACH, GSCHWEND e IMBODEN, 2005)

A Tabela 15 apresenta as concentrações médias de HPAs na água de absorção de gases no sistema de descarga molhada, considerado o respectivo desvio padrão das análises realizadas em triplicata para cada tipo de combustível testado.

Tabela 15 – Concentrações médias de HPAs na água de absorção e respectivo desvio padrão.

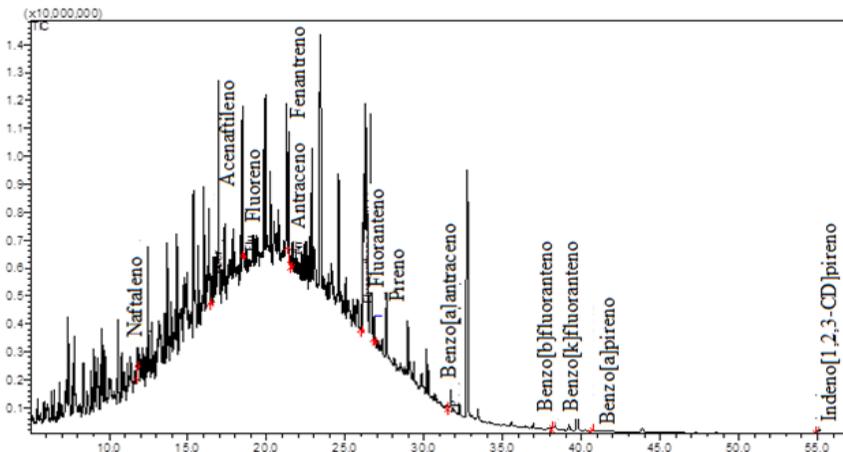
Combustível	[HPAs] $\mu\text{g.L}^{-1}$	Combustível	[HPAs] $\mu\text{g.L}^{-1}$
DS10A	234,6633 \pm 24,36 ^A	DS500A	279,5267 \pm 10,41 ^A
DS10B5A	199,9533 \pm 22,58 ^A	DS500B5A	228,3960 \pm 22,03 ^B
DS10B15A	124,4833 \pm 6,74 ^B	DS500B15A	136,0167 \pm 7,65 ^C
DS10B25A	77,1167 \pm 8,30 ^C	DS500B25A	86,3000 \pm 1,75 ^D
Combustível	[HPAs] $\mu\text{g.L}^{-1}$	Combustível	[HPAs] $\mu\text{g.L}^{-1}$
DS10K	130,9567 \pm 8,66 ^A	DS500K	212,9433 \pm 10,49 ^A
DS10B5K	95,5333 \pm 11,86 ^B	DS500B5K	151,6600 \pm 23,97 ^B
DS10B15K	92,1967 \pm 4,18 ^B	DS500B15K	88,4400 \pm 3,43 ^C
DS10B25K	60,5767 \pm 5,73 ^C	DS500B25K	75,1900 \pm 2,225 ^C

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 15, a concentração média de HPA ($234,66 \mu\text{g.L}^{-1}$) para o diesel DS10A apresenta maior valor que o encontrado para o diesel DS10K ($130,9667 \mu\text{g.L}^{-1}$). Os dados mostram uma redução média na concentração de HPA na ordem de 44,19%. Os valores da concentração média de HPAs para o DS500A ($279,5267 \mu\text{g.L}^{-1}$) e DS500K ($212,9433 \mu\text{g.L}^{-1}$) indicam a eficiência do catalisador na redução média de 23,82% na concentração de HPAs. A formação de HPAs está relacionado a mecanismos de adsorção no material particulado. A redução na produção de particulados pode levar à uma redução na absorção de HPAs na água conforme mostrado na Tabela 15. Nota-se que a redução é equivalente em quase todos os casos. Os dados obtidos apresentam concordância com a literatura que reporta a redução de 25% na concentração de HPAs por meio da utilização de conversores catalíticos (ROGGE et al., 1993; RAVINDRA, SOKHI e VAN GRIEKEN, 2008).

A Figura 29 mostra o cromatograma obtido para a amostra da água de absorção proveniente da emissão de gases do diesel DS10K. Nota-se no cromatograma, a presença de interferentes oriundos do diesel e biodiesel como ácidos graxos, ésteres e hidrocarbonetos.

Figura 29 - Cromatograma de análise de uma amostragem de HPAs da água solubilizada provenientes da combustão do diesel DS10K.



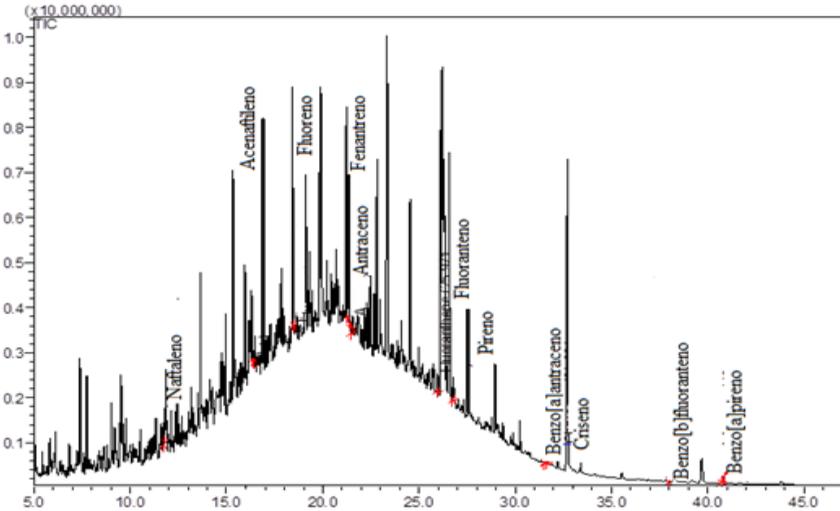
Pode-se observar a presença de compostos identificados e quantificados com suas respectivas concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$): naftaleno:

12,06; acenaftileno: 13,04; fluoreno: 11,21; fenantreno: 33,06; antraceno: 3,35; fluoranteno: 21,10; pireno: 16,49; benzo[a]antraceno: 1,90; criseno: 1,72; benzo[b]fluoranteno: 2,09; benzo[k]fluoranteno: 1,91; benzo[a]pireno: 0,68; indeno[1,2,3-cd]pireno: 2,44. A amostra analisada apresenta a concentração total de (Σ HPAs= 121,75 $\mu\text{g.L}^{-1}$), sendo considerado potencialmente elevado considerando a toxicidade aguda e carcinogênica dos HPAs.

A análise do cromatograma evidencia que a presença de catalisador não resultou na completa redução dos HPAs gerados na emissão dos gases da combustão do diesel DS10K. Os resultados mostram a presença destes compostos no mecanismo de oxidação, cujos valores se encontram acima do permitido pela Resolução Conama 357 (2005) de 0,018 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Em relação à concentração média de antraceno, os seguintes valores foram quantificados: DS10A (40,07 $\mu\text{g.L}^{-1}$); DS10K (4,67 $\mu\text{g.L}^{-1}$); DS500A (9,67 $\mu\text{g.L}^{-1}$); DS500K (7,68 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Os dados indicam uma redução na concentração média de HPAs de 20,58% para o diesel S500 e 79,42% para o diesel S10. Neste sentido, os resultados apresentam consonância com estudos recorrentes à utilização de catalisadores para melhorar os mecanismos de oxidação e/ou redução de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, a fim de produzir produtos de reação menos tóxicos e menos agressivos ao meio ambiente. NKANSAH, CHRISTY, e BARTH, (2012) demonstraram por meio de testes catalíticos a redução de antraceno empregando um catalisador de Nafion-SiO₂, sendo observada uma degradação de 48,4% do HPA citado.

Para todos os combustíveis estudados, o uso do conversor catalítico produziu emissões estatisticamente significativas ($p < 0,05$) referente a média das concentrações de HPAs. No caso dos combustíveis DS10K e DS500K, o conversor catalítico diminuiu significativamente as emissões de HPAs apresentando comportamento similar. A Figura 30 mostra o cromatograma obtido para a amostra da água de absorção proveniente da emissão de gases do diesel DS10B25K. Nota-se no cromatograma, a presença de interferentes oriundos do diesel e biodiesel como ácidos graxos, ésteres e hidrocarbonetos.

Figura 30 - Cromatograma de análise de uma amostragem de HPAs da água solubilizada provenientes da combustão do diesel DS10B25K.



Fonte: o autor (2017)

Pode-se observar a presença de compostos identificados e quantificados com suas respectivas concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$): naftaleno: 7,90; acenafileno: 7,89; fluoreno: 6,23; fenantreno: 20,20; antraceno: 2,35; fluoranteno: 10,77; pireno: 7,90; benzo[a]antraceno: 0,75; criseno: 0,70; benzo[b]fluoranteno: 1,44; benzo[k]fluoranteno: 1,35; benzo[a]pireno: 0,44. A amostra analisada apresenta a concentração total de ($\sum\text{HPAs} = 67,92 \mu\text{g.L}^{-1}$). Os dados demonstram que a adição de biodiesel promove uma redução na concentração de benzo[a]pireno na ordem de 54,70%; benzo[b]fluoranteno: 31,10%; benzo[k]fluoranteno: 29,31%. Os três HPAs citados são compostos de maior peso molecular contendo 4, 5 ou 6 anéis, apresentam baixa toxicidade aguda mas apresentam maior potencial carcinogênico (SCHWARZENBACH et al., 2005). O gráfico da Figura 36 indica a interação do uso de catalisador e adição de biodiesel na diminuição da concentração de HPAs no processo de combustão. Os resultados apresentados nas Figuras 31 e 32 permitem visualizar a redução dos HPAs pela adição de biodiesel de forma efetiva tanto no diesel S10 como o diesel S500.

Figura 31 – Gráfico de interação, indicando os valores da concentração média de HPAs para o diesel S10 e função do catalisador e adição de biodiesel.

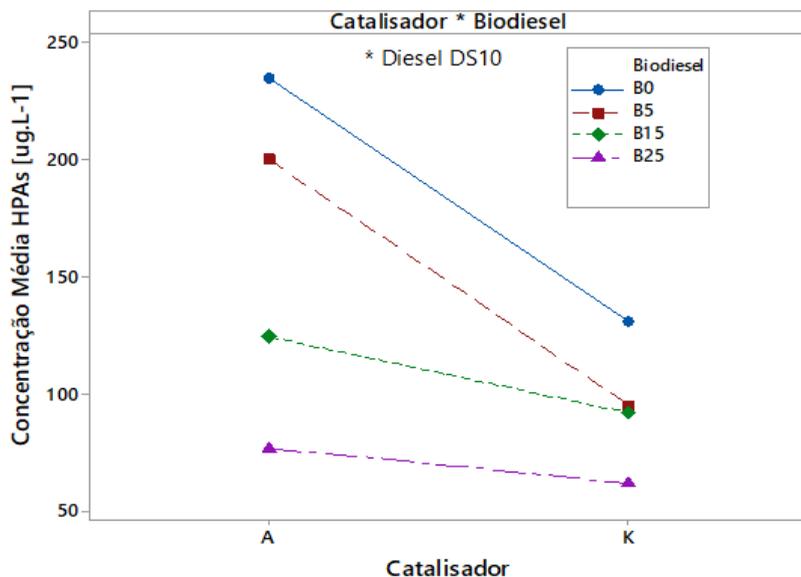
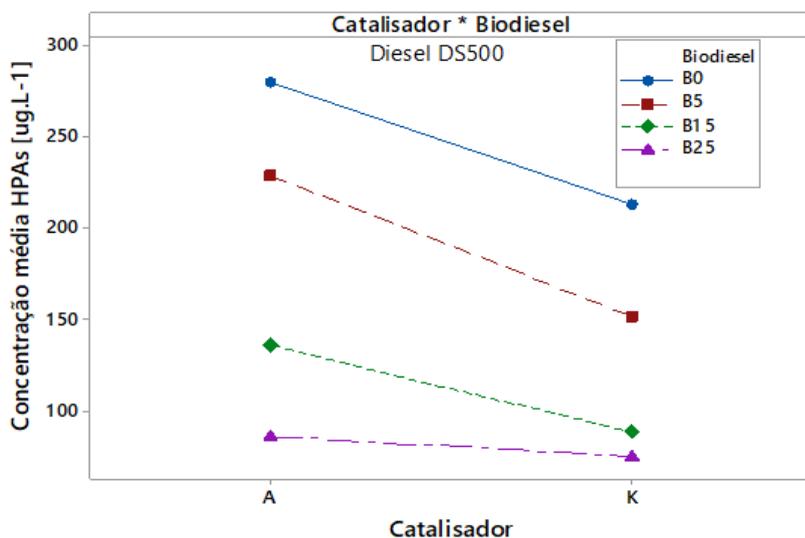


Figura 32 – Gráfico de interação, indicando os valores da concentração média de HPAs para o diesel DS500 e função do catalisador e adição de biodiesel.



Zhang e Balasubramanian, (2014) demonstraram em sua pesquisa uma redução na concentração de HPAs a partir da adição de biodiesel ao óleo diesel. Comparativamente, uma porcentagem similar de 15%, não se mostrou significativa em relação às outras porcentagens utilizadas. Portanto pode-se afirmar que concentrações maiores de biodiesel não elimina a presença de HPAs significativamente, mesmo havendo o conteúdo extra de oxigênio durante o processo de combustão (TSAI, et al., 2010). Deve-se considerar, a compreensão da toxicidade dos HPAs emitidos para a atmosfera e solubilizados nos corpos hídricos como sendo de suma importância, sendo necessária uma definição de políticas para o uso mais intensivo de combustíveis menos agressivos ao meio ambiente. Os valores obtidos neste estudo corroboram com os relatos apresentados na literatura, referenciando a emissão de HPAs na atmosfera devido à combustão de diesel (JALAVA et al., 2010; SERIANI, et al., 2015).

4.7 Fator de Equivalência Tóxica (TEF)

Os HPAs estão listados entre os poluentes orgânicos persistentes mais tóxicos do meio ambiente devido a baixa taxa de degradação, por serem hidrofóbicos, bioacumulativos, alta estabilidade química, fotoquímica e propriedades carcinogênicas sendo sua presença na emissão de combustíveis listada em diversas publicações da por diversos pesquisadores (CASAL, ARBILLA, CORRÊA, 2014; SADIKTSIS et al, 2014; YILMAZ, DAVIS, 2016; VOJTISEK-LOM et al, 2016). A literatura reporta a grande demanda de biodiesel adicionada ao diesel, contudo existe uma lacuna associada à investigação de emissões não regulamentadas tais como a de HPAs (YILMAZ, VIGIL, DONALDSON, DARABESH, 2014).

Neste contexto, para efeito comparativo, as concentrações de HPAs são somadas e também expressas como equivalentes de benzo[a]pireno, sendo suas concentrações relativas ponderadas em relação ao potencial carcinogênico de compostos individuais de HPA usando fatores de equivalência tóxica (TEF). A razão principal da abordagem denota no monitoramento e controle devido às diferentes fontes de contaminação (NISBET e LAGOY, 1992; LAW et al., 2002). A Tabela 16 apresenta os resultados referente ao cálculo do fator de equivalência tóxica total considerando o Benzo[a]pireno como HPA de referência conforme referenciada na Tabela 1.

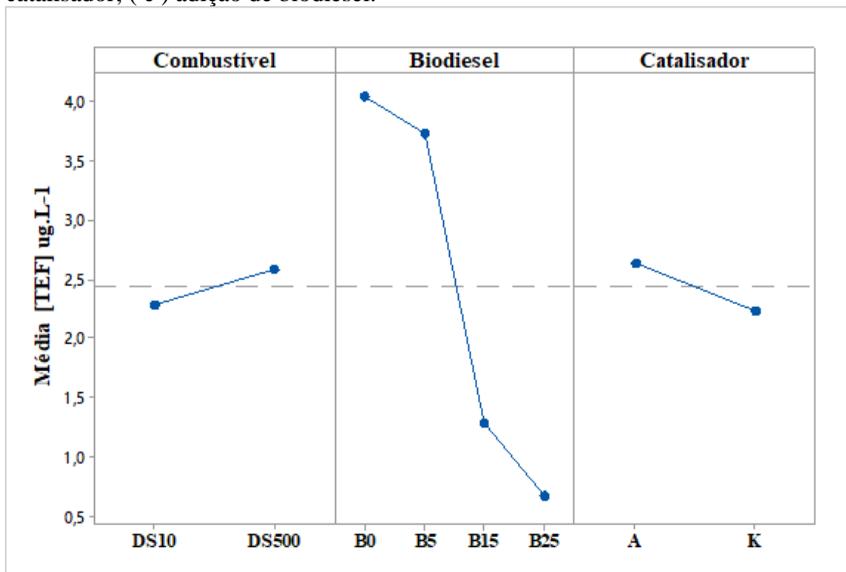
Tabela 16- Média do Fator de Equivalência Tóxica Total com respectivo desvio padrão.

Combustível	[TEF] $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Combustível	[TEF] $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
DS10A	4,0015 \pm 0,5235 ^A	DS500A ^A	4,4236 \pm 0,3837 ^A
DS10B5A	3,9152 \pm 0,8832 ^B	DS500B5A ^B	4,1063 \pm 0,8801 ^{AB}
DS10B15A	1,4716 \pm 0,1747 ^C	DS500B15A ^C	1,5143 \pm 0,6175 ^{BC}
DS10B25A	0,7123 \pm 0,1151 ^C	DS500B25A ^C	0,8962 \pm 0,0236 ^C
Combustível	[TEF] $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Combustível	[TEF] $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
DS10K	3,4988 \pm 1,4412 ^A	DS500K ^A	4,2314 \pm 0,5422 ^A
DS10B5K	3,0233 \pm 0,62176 ^B	DS500B5K ^B	3,8512 \pm 0,5414 ^A
DS10B15K	1,1855 \pm 0,2200 ^C	DS500B15K ^C	1,0022 \pm 0,3540 ^B
DS10B25K	0,4506 \pm 0,089 ^C	DS500B25K ^C	0,6462 \pm 2,225 ^B

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey.

Os resultados sumarizados na Tabela 16 ($p < 0,05$) apontam redução no valor do fator de toxicidade equivalente a partir da adição de biodiesel e utilização de catalisador. A redução média de TEF observada para o combustível DS10 e diesel DS500, foi na ordem de 37,52% e 26,95% respectivamente para a presença de catalisador. Em relação à adição de biodiesel (B25), observou-se redução de 74,96% sem utilização de catalisador e 81,96% com a utilização de catalisador. No caso do diesel DS500 foi observado, redução na ordem de 80,87% e de 80,00% na presença de catalisador. A Figura 33 ilustra a relação da concentração de TEF em relação às variáveis: tipo de combustível, catalisador e adição de biodiesel.

Figura 33 – Gráfico de interação, indicando os valores da concentração média de TEF para o diesel DS500 em função (a) tipo de combustível; (b) catalisador; (c) adição de biodiesel.



Conforme observado na Figura 33, o combustível DS10, na presença de catalisador e adição de 25% (v/v) apresenta a menor concentração de TEF, sugerindo a melhor condição de interação do estudo proposto. neste contexto, valores obtidos para os combustíveis avaliados demonstraram que as concentrações de HPAs de baixo peso molecular (2-3 anéis), como naftaleno, fluoreno, fenantreno e antraceno

foram observadas em todas as formulações de combustíveis. No caso do diesel DS10, a presença de catalisador e a maior adição percentual (v/v) indicam redução para os valores de HPAs de baixo peso molecular, de acordo com os seguintes fatores: aumento da carga de oxigênio, substituição de hidrocarbonetos presentes no diesel por ácidos graxos e ausência de compostos aromáticos na composição do biodiesel. Segundo Batistella et al. (2015); Delle Site, (2001) os hidrocarbonetos de baixo peso molecular tem relação com a solubilidade destes compostos favorecendo a volatilização ou combinação com a matéria orgânica em meio aquoso. Neste contexto, existem duas vias diferentes de formação de fuligem na combustão a diesel. Karila et al. (2004) comenta que a baixas temperaturas apenas HPAs altamente insaturados de 5 e 6 anéis aromáticos contribuem para a formação de material particulado. No caso de temperaturas mais elevadas, hidrocarbonetos são fragmentados em compostos mais simples de um ou dois anéis, sendo o material particulado formado posteriormente por meio de reações de oxidação lentas.

Os dados referentes ao TEF da Tabela 16 apresentam concordância com os testes ecotoxicológicos com *Daphnia magna*, sendo observada elevada imobilidade nas condições de uso do diesel puro e sem a presença de conversor catalítico. Os valores representam a resultados mostram concentração média mais acentuada de Benzo[g,h,i]perileno nos seguintes valores: DS10A (7,18 $\mu\text{g.L}^{-1}$); DS500A (2,39 $\mu\text{g.L}^{-1}$); e, Benzo[a]pireno DS10A (5,21 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e DS500A (1,73 $\mu\text{g.L}^{-1}$) considerando o processo de combustão sem utilização de catalisador. A formação dos HPAs de alto peso molecular tem origem da combustão incompleta da matéria orgânica, fortemente associada a fatores como temperatura e pressão.

O reconhecimento da toxicidade dos gases de combustão de blendas de diesel e biodiesel e álcoois no meio marinho permitirá evoluir o conhecimento a respeito dos efeitos aos organismos aquáticos estudados, bem como das condições de uso dessas misturas que possam promover o melhor desempenho energético dos combustíveis, associado à menor poluição ambiental, principalmente quando considerada a solubilização desses compostos no meio marinho pelos processos difusivos, quando das emissões atmosféricas ou convectivos/difusivos, no caso de descargas molhadas de embarcações diretamente no oceano. O fator de equivalência tóxica constitui importante parâmetro no que diz

respeito a temas ambientais, sendo uma ferramenta notável para fins de controle, a respeito do impacto da presença de HPAs no meio ambiente provenientes de derrames de petróleo e de fontes industriais e de combustão.

5. CONSIDERAÇÕES E RECOMENDAÇÕES

O presente estudo teve como objetivo principal desenvolver um sistema de descarga molhada para análise da absorção de gases e HPAs provenientes da combustão do diesel, biodiesel e suas misturas e analisar os efeitos por meio de testes de toxicidade aguda com o organismo indicador *Daphnia magna*. Neste sentido, os objetivos propostos para esta tese apresentam resultados significativos para o estudo de sistemas de descarga molhada em embarcações fluviais e marítimas. A partir dos resultados apresentados foi possível concluir que:

- Os ensaios físico-químicos em meio aquoso permitem afirmar que a utilização de catalisador minimiza os impactos inerentes das emissões gasosas, quanto a acidificação, concentração de nitrato e nitrito responsáveis pela eutrofização da água e presença de sulfato.
- As variáveis relacionadas à imobilidade do organismo bioindicador *Daphnia magna* apresentaram-se adequadas para a avaliação da toxicidade aguda, sendo possível observar relação da utilização de catalisador e adição de biodiesel na redução na letalidade de *daphnia magna*.
- Os testes comprovam a melhoria na diminuição da concentração de HPAs a partir da adição de biodiesel. Desta forma o biodiesel vislumbra potencial aplicação em misturas com diesel de forma a reduzir a emissão de HPAs.
- A Toxicidade Equivalente apresentou valores mais elevados na condição de combustão sem tratamento catalítico, sendo possível avaliar os efeitos da presença de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (2, 3 e 4 anéis) na imobilidade do organismo *Daphnia magna* nos testes de toxicidade aguda.

Algumas recomendações para pesquisas futuras baseadas neste estudo são:

- Efetivar testes junto aos fabricantes de motores de embarcações marítimas e fluviais de forma a avaliar o desempenho e a melhoria da qualidade da emissão de gases e HPAs no sistema de descarga molhada.
- Verificar com os órgãos ambientais a elaboração e metodologia de análise da água proveniente destas embarcações, de forma a verificar a consequência da emissão de gases e material particulado na água.

- O sistema descrito nesse trabalho pode ser aprimorado para uso comercial nas aplicações marítimas como forma de minimizar os efeitos da presença de gases tóxicos na água e evitar uma acidificação excessiva da água.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. NBR 9898. Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.

ABNT. NBR 12713. Ecotoxicologia Aquática. Toxicidade aguda. Método de ensaio de toxicidade com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera). Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2011.

ABNT NBR 10441-10/02. Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos -Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica.

ABNT NBR 14065:2013. Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital, 2013.

ABNT NBR 14533:2000. Produtos de petróleo – Determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios x (Energia dispersiva) Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2000.

ABNT NBR 14594:2000 (Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da cor – Método visual) Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2000.

ABNT NBR 14598:2012. Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2012.

ABNT NBR 14747:2015. Óleo diesel - Determinação da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio, Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015.

ABNT, NBR. 6601:2012. Veículos rodoviários automotores leves– Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento, Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

ABURTO, P., ZUÑIGA, K.; CAMPOS-TÉLAN, J., ABURTO, J., TORRES, E. Quantitative Analysis of Sulfur in Diesel by Enzymatic Oxidation, steady-state fluorescence, and linear regression analysis. *Energy and Fuel*, v. 28(1), p. 403-408, 2013.

ADENUGA, A. A., WRIGHT, M. E., & ATKINSON, D. B. Evaluation of the reactivity of exhaust from various biodiesel blends as a measure of possible oxidative effects: A concern for human exposure. *Chemosphere*, v.147, 396-403, 2016.

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in energy and combustion science*, v. 33(3), p. 233-271, 2007.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2006.08.003>

AHMED, M.T.; BERGVALL, C.; ABERG, M.; WESTERHOLM, R. Determination of oxygenated and native polycyclic aromatic hydrocarbons in urban dust and diesel particulate matter standard reference materials using pressurized liquid extraction and LC –GC/MS. *Analytical Bioanalytical Chemistry*.v.407,p.427–438, 2015.

AL-DAWODY, M.F.; BHATTI, S. K. Optimization strategies to reduce the biodiesel NO_x effect in diesel engine with experimental verification. *Energy Conversion and Management*, v. 68, p. 96-104, 2013.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.12.025>

ANANASTOPOULOS, G.; LOIS, E.; KARONIS, D.; KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F. Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels. *Energy*, 30(2), p.415-426, 2005.

ALKURDI, F.; KARABET, F.; DIMASHKI, M. Characterization, concentrations and emission rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust emissions from in-service vehicles in Damascus. *Atmospheric Research*, v.120-121, p.68-77, 2013

ALTIPARMAK, D.; DESKIN, A.; GURU, M. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends. *Bioresource Technology*, v.98, p.241-246, 2007.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. *Renewable Energy*, v.33 p. 623-630, 2008.

ARCAKLIOĞLU, Erol; ÇELIKTEN, İsmet. A diesel engine's performance and exhaust emissions. *Applied Energy*, v. 80, n. 1, p. 11-22, 2005.

ARCOUMANIS, C.; KAMIMOTO, T. Flow and combustion in reciprocating engines. Ed. Springer, Berlin. p.6-25, 2009.

ARMOR, J. N. Catalytic solutions to reduce pollutants. *Catalysis today*, v. 38, n. 2, p. 163-167, 1997.

ASTM D5453-12. Standard Test Method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence , 1992.

AZEVEDO, J. A. H.; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de fontes automotivas: Uma breve revisão. *Revista Holos*. Ano 29, v.1, p. 101-114, 2013.

BAGLEY, S.T., GRATZ, L.D., JOHNSON, J.H., McDONALD, J.F. Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. *Environmental Science and Technology*, 32, p.1183-1191, 1998.

BAIK, D. s.; HAN, Y. C. The effect of biodiesel and ultra low sulfur diesel fuels on emissions in 11,000 cc heavy-duty diesel engine. *Journal of mechanical science and technology*, v. 19, n. 3, p.870-876, 2005.

BATISTELLA, L.; SILVA, V.; SUZIN, R. C.; VIRMOND, E., ALTHOFF, C. A., MOREIRA, R. F.; JOSÉ, H.J. Gaseous emissions from sewage sludge combustion in a moving bed combustor. *Waste Management*, v.46, p.430-439, 2015.

BEECKEN, J.; MELLQVIST, J.; SALO, K.; EKHOLM, J.; JALKANEN, J. P. Airborne emission measurements of SO₂, NO_x and

particles from individual ships using a sniffer technique. *Atmospheric Measurement Techniques*, v.7, n.7, p.1957-1968, 2014.

BEZERGIANNI, S.; DIMITRIADIS, A. Comparison between different types of renewable diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 21, p. 110-116, 2013.

BENEA, C. B.; Study Regarding the Effect of Biodiesel on Diesel Engine Emission. *Acta Technica Corviniensis. Bulletin of Engineering Tome VI. V.3 Jul-Sep. University Brasov*, 2013.

BERANEK, M.; FIALA, Z.; KREMLACEK, J.; ANDRYS, C.; HAMAKOVA, K.; CHMELAROVA, M.; PALICKA, V.; BORSKA, L. Genetic polymorphisms in biotransformation enzymes for benzo[a]pyrene and related levels of benzo[a]pyrene-7,8-diol-9,10-epoxide-DNA adducts in Goeckerman therapy. *Toxicology* v.255, p.47-51, 2016. BOROGE, J.L. Revving up for Diesel. *Automotive Engineering International*, V.110 n^o2, p.40-45, 2002.

BERNARD, C.; RODICA, B. Diesel Engine Reference Book, Second Edition, Butterworth-Heinemann, 1999.

BHUIYA, M. M. K.; Rasul, M. G.; KHAN, M. M. K.; ASHWATH, N.; AZAD, A. K.; HAZRAT, M. A. Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel—Part 2: Properties, performance and emission characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.55, p.1129-1146, 2016.

BORILLO, G.C.; TADANO, Y. S; GODOI, A. F. L.; SANTANA, S. S. M.; WERONKA, F.M.; PENTEADO NETO, R. A.; REMPEL, D.; YAMAMOTO, C.I.; POTGIETER-VERMAAK, S.; POTGIETER, J.H.; GODOI, R.H.M. Effectiveness of Selective Catalytic Reduction Systems on Reducing Gaseous Emissions from an Engine Using Diesel and Biodiesel Blends. *Environmental Science Technology*. v.49, n. 5, p. 3246–3251, 2015.

BOUROTTE, C.; FORTI, M.-C.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; LOTUFO, P. A. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*. Issue 21, v.39, p.3799-3811, 2005.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Química Nova*. v.27, p.472-482, 2004.

BRENTANO, D. M. Desenvolvimento e Aplicação do Teste de Toxicidade Crônica com *Daphnia magna*: Avaliação de Efluentes Tratados de um Aterro Sanitário. Florianópolis, Dissertação- Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina, 130p., 2006.

BRUNETTI, F. Motores de combustão interna. 3° ed.v. 1 e 2. São Paulo: Blucher, 2012.

BÜNGER, J.; KRAHL, J.; FRANKE, H.-U.; MUNACK, A.; HALLIER, E. Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. v.415(1-2), p.13-23, 1998.

BUTERIN, T.; HESS T. M.; LUNEVA, N.; GEACINTOV, N.E; AMIN, S.; KROTH, H.; Albrecht Seidel and Hanspeter NAEGELI, H. S. A. Unrepaired Fjord Region Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-DNA Adducts in ras Codon 61 Mutational Hot Spots. *Cancer Research*. v.60(7)p.1849-1856, 2000.

CANAKCI, M. ; SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v.35 p.431-441, 2008.

CANAKCI, M.. Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel. *Bioresource technology*, v. 98(6), p. 1167-1175, 2007.

CASAL, C. S.; ARBILLA, G.; CORRÊA, S. M. Alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons emissions in diesel/biodiesel exhaust. *Atmospheric environment*, v. 96, p. 107-116, 2014.

CHANG, Y. Z. D.; GERPEN, V. H. J.; LEE, I.; JOHNSON, A. L.; HAMMOND, G. E.; MARLEY, J. S. Fuel properties and emissions of

soybean oil esters as diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.73, p.1549-1555, 1996.

CHATTOPADHYAY, S., & SEN, R. Fuel properties, engine performance and environmental benefits of biodiesel produced by a green process. *Applied energy*, v.105, p. 319-326, 2013.

CHAUHAN, B. S.; KUMAR, N.; CHO, H. M.; LIM, H. C. A study on the performance and emission of a diesel engine fueled with Karanja biodiesel and its blends. *Energy*, v.56, p.1-7, 2013.

CHUNG, K. H.; KIM, J.; LEE, K. Y. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, n. 1, p. 155-158, 2009.

COELHO, E. P. M. Avaliação da correlação entre os parâmetros, carbono orgânico total e elementos tóxicos, em solo de um posto de serviço e revenda de combustíveis. *Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, 2011.

COELHO, M. C. S., VALENTE, V. S. B., TEIXEIRA, R. M., VISCARDI, S. L. C. Comparação das Técnicas ICP-OES e Fluorescência por Ultravioleta na Análise do Teor de Enxofre em Biodiesel, 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Salvador-BA, 2012.

COGLIANESE, C.; NASH, J. The Law of the Test: Performance-Based Regulation and Diesel Emissions Control. *Yale Journal on Regulation.*, v. 34, p. 33- 90, 2017.

CONAMA, Resolução. 315. Dispõe sobre a nova etapa do Programa de Controle de Emissões Veiculares – PROCONVE. Brasil, 2002.

CONAMA, Resolução.357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as considerações e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasil, 2005.

CÓNSUL, J. M. D.; THIELE, D.; VESES, R. C.; BAIBICH, I. M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. *Revista Química Nova*, v. 27, p. 432-440, 2004.

DAEMME, L. C.; NETO, R. D. A. P.; ERRERA, M. R.; ZOTIN, F. M. Estudo preliminar sobre a influência do teor de enxofre do combustível na emissão de amônia em motocicletas e veículos leves dos ciclos Otto e Diesel. *Blucher Engineering Proceedings (SIMEA 2013)*, v. 1, 2013.

DAVENPORT, R.; JOHNSON, L.R.; SCHAEFFER, D.J.; BALBACH, H. Phototoxicology: Light-enhanced toxicity of TNT and some related compounds to *Daphnia magna* and *Lytechinus variegatus* embryos. *Ecotoxicology and Environmental safety*. v.27, p. 14-22, 1994.

DE ALMEIDA CARVALHO, Roberta; TEIXEIRA, Roberta M.; VALLE, Maria Letícia Murta. Estudo da adição de biodiesel no diesel s10 e s500 e seus efeitos nas propriedades do combustível e na atomização. *Blucher Engineering Proceedings*, v. 3, n. 1, p. 427-446, 2016.

DELLE SITE, Alessandro. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 30, n. 1, p. 187-439, 2001.

DEMIRBAS, Ayhan. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy conversion and management*, v. 50, n. 1, p. 14-34, 2009.

DEMIRBAS, Ayhan. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy policy*, v. 35, n. 9, p. 4661-4670, 2007.

DI NATALE, Francesco; CAROTENUTO, Claudia. Particulate matter in marine diesel engines exhausts: Emissions and control strategies. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, v. 40, p. 166-191, 2015

DI, Y.; CHEUNG, C. S.; HUANG, Z. Experimental study on particulate emission of a diesel engine fueled with blended ethanol–dodecanol–diesel. *Journal of Aerosol Science*. Issue 2, v.40, p.101-112, 2009.

DI, Y.; CHEUNG, C. S.; HUANG, Z. Experimental investigation of particulate emissions from a diesel engine fueled with ultralow-sulfur diesel fuel blended with diglyme. *Atmospheric Environment*. Issue 1, v.44, p.55-63, 2010.

DIAS, A. M. P.; BRENTANO, D. M.; PINTO, C.R.S.C.; MATIAS, W.G. Avaliação da toxicidade aguda de fluidos de corte utilizados em processos de usinagem usando como organismos-teste *Poecilia reticulata* e *Daphnia magna*. *Revista Biotemas*. V.19(3), p. 7-13, 2006.

DOMINGUES, J. D. C. P., da SILVA, I. M., de ANDRADE, E. T., FERREIRA, F. Extração do óleo, produção e caracterização de propriedades físicas do biodiesel de sementes de maracujá-*Passiflora edulis*. *Engevista*, v.16 (1), p.1-7, 2014.

DOS REIS, E. F.; CUNHA, J. P.; MATEUS, D. L., DELMOND, J. G.; COUTO, R. F. Desempenho e emissões de um motor-gerador ciclo diesel sob diferentes concentrações de biodiesel de soja. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental - Agriambi*, 17(5), 2013.

ESCHER, B.I.; BRAMAZ, N.; MUELLER, J.F.; QUAYLE, P.; RUTISHAUSER, S.; VERMERIRSSSEN, E.L.M. Toxic equivalent concentrations (TEQs) for baseline toxicity and specific modes of action as a tool to improve interpretation of ecotoxicity testing of environmental samples. *J. Environ. Monit.*, v.10, p.612–621, 2008.

ENGRAFF, M.; SOLERE, C.; SMITH, K.; DAHLLOF, I. PAHs and PAH mixtures at saturation to benthic amphipods: linking toxic effects to chemical activity. *Aquatic Toxicology*. v.102, p.142–149, 2011

ELIAS, R. C.; SENRA, M.; SOH, L.. Cold Flow Properties of Fatty Acid Methyl Ester Blends with and without Triacetin. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 9, p. 7400-7409, 2016.

EPA. Environmental Protection Agency. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. Draft Technical Report. Air and Radiation. EPA420-P-02- 001, 126p, 2002.

ESTADO DE SANTA CATARINA. Portaria da Fundação do Meio Ambiente nº 17, de 18 de abril de 2002.

EUROPEAN STANDARD 14214. Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engine – Requirements and test methods. CEN – European Committee for Standardization, Brussels, Belgium, 2003.

FERNANDO, S.; KARRA, P.; HERNANDEZ, R.; JHA, S. K. Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. *Energy*. v.32, p.844-851, 2007.

FILSER, J. Ecotoxicology and ecosystems: Relevance, restrictions, research needs. *Basic and Applied Ecology*. Issue 4, v.9, p.333-336, 2008.

FISCHER, T.; LAW, R.J.; RUMMNEY, H.S.; KIRBY, M.F.; KELLY, C. Towards a scheme of toxic equivalency factors (TEFs) for the acute toxicity of PAHs in sediment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, p.2245-2251, 2011.

FNDE.

<http://www.fnde.gov.br/portaldecompras/index.php/produtos/lancha-escolar>.

FONTECAVE M.; PIERRE, J. L. The basic chemistry of nitric oxide and its possible biological reactions. *Bulletin De La Societe Chimique De France*, p. 620-631, 1994.

FORSGREN, A.J. Wastewater Treatment – Occurrence and fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PHAs). Taylor & Francis Group. ISBN: 13:978-1-4822-4318-5, 2015.

FRANCISCO JR, R. W.; COSTA, M.; CATAPAN, R. C.; OLIVEIRA, A. A. M. Combustion of hydrogen rich gaseous fuels with low calorific value in a porous burner placed in a confined heated environment. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v.45, p.102-109, 2013.

FYNLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS JR, J.N. Chemistry of upper and lower atmosphere - Theory, experiments, and applications. New York: Academic, 969p., 2000.

GALLARDO, B.; CLAVERO, M.; SÁNCHEZ, M. I.; VILÀ, M. Global ecological impacts of invasive species in aquatic ecosystems. *Global change biology*, v.22, n.1, p.151-163, 2016.

GIAKOUMIS, G. 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.

GIAKOUMIS, E. G.; RAKOPOULOS, D. C.; RAKOPOULOS, C. D. Combustion noise radiation during dynamic diesel engine operation including effects of various biofuel blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 54, p. 1099-1113, 2016.

GINDELE, J. Untersuchung zur Ladungsbewegung und Gemischbildung in Ottomotor mit Direkteinspritzung. Thesis – University of Karlsruhe, Germany. Berlin, 2001.

GOLDSWORTHY, L. Fumigation of a heavy duty common rail marine diesel engine with ethanol–water mixtures. *Experimental Thermal and Fluid Science*. Issue 0, v.47, p.48-59, 2013.

GOMES, H. O.; DE MELO, T. C. C.; MASSA, C. V. C.; GIONGO, A. Ultra low sulfur diesel fuel performance. *Blucher Engineering Proceedings*, v.1, n.2, p.67-82, 2014.

GOPAKUMAR, Suchithra Thangalazhy. Bio-oil Production through Fast Pyrolysis and Upgrading to "Green" Transportation Fuels. 2012. Tese de Doutorado. Auburn University.

GUERRASSI, N.; DUPRAZ, P. A common rail injection system for high speed direct injection diesel engines. SAE Technical Paper, 1998.

GUPTA, A. K.; IBRAHIM, S.; AL SHOAIBI, A. Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 54, p. 65-92, 2016.

HAYYAN, A.; HASHIM, M. A.; HAYYAN, M. Application of a novel catalyst in the esterification of mixed industrial palm oil for biodiesel production. *BioEnergy Research*, v. 8, n. 1, p. 459-463, 2015.

HE, B. Q. Advances in emission characteristics of diesel engines using different biodiesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.60, p.570-586, 2016.

HECK, Ronald M. Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications. *Catalysis Today*, v. 53, n. 4, p. 519-523, 1999.

HENRY Y.A.; DUCASTEL B.; GUISSANI A. Basic Chemistry of Nitric Oxide and Related Nitrogen Oxides. In: *Nitric Oxide Research from Chemistry to Biology*. Springer, 1997.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16(1), p.143-169, 2012.

HOUA, J.; ZHANGA, P.; YUNA, X.; ZHENG, Y. Life cycle assessment of biodiesel from soybean, jatropha and microalgae in China conditions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, p. 5081-5091, 2011. doi: 10.1016/j.rser.2011.07.048

INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION (IMO), *The Second IMO GHG Study*, London, 2009.

JALAVA, P. I.; TAPANAINEN, M.; KUUSPALO, K.; MARKKANEN, A.; HAKULINEN, P.; HAPPO, M.S.; TEINILÄ, K. Toxicological effects of emission particles from fossil and biodiesel fueled diesel engine with and without DOC/POC catalytic converter. *Inhalation toxicology*, 22, p.48-58, 2010.

JIANG, L.; AGRAWAL, A. K.; TAYLOR, R. P. Clean combustion of different liquid fuels using a novel injector. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 57, p. 275-284, 2014.

JR. H. J. PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) – As Fases Passadas e Futuras. Seminário sobre

Emissões de Veículos Diesel – Comissão de Energia e Meio Ambiente - Anfavea. São Paulo, 2009.

KAHRU, A.; DUBOURGUIER, H. C. From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology*. Issue 2–3, v.269, p.105-119, 2010.

KALGHATGI, G. T. Developments in internal combustion engines and implications for combustion science and future transport fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 35, n. 1, p.101-115, 2015.

KARAVAKALIS, G., BAKEAS, E., STOURNAS, S., Influence of Oxidized Biodiesel Blends on Regulated and Unregulated Emissions from a Diesel Passenger Car. *Environmental Science and Technology*, 44, p. 5306-5312, 2010.

KARAVAKALIS, G., STOURNAS, S., BAKEAS, E. Light vehicle regulated and un-regulated emissions from different biodiesels. *Science of the Total Environment* 407, p.3338-3346, 2009.

KARILA, K., KÄRKKÄINEN, T., LARMI, M., NIEMI, S., SANDSTRÖM, C. E., TAMMINEN, J., TIAINEN, J. Reduction of particulate emissions in compression ignition engines. Otamedia, Espoo, Finland, 2004.

KESKIN, A., GÜRÜ, M., ALTIPARMAK, D., AYDIN, K. Using of cotton oil soapstock biodiesel–diesel fuel blends as an alternative diesel fuel. *Renewable Energy*, v.33, n.4, p.553-557, 2008.

KHAN, N, WARUTH, M.A., LUK, G. A comparison of acute toxicity of biodiesel, biodieselblends, and diesel on aquatic organisms. *Journal Air Waste Management Association* v.57. p.286–96, 2007.

KHODAKARAMI, J.; GHOBADI, P.. Urban pollution and solar radiation impacts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 965-976, 2016.

KIM D.; KIM S.; OH S.; No S.-Y. Engine performance and emission characteristics of hydrotreated vegetable oil in light duty diesel engines. *Fuel*, v.125, p. 36-43, 2014.

KIMA, K-H.; JAHANB, S. A.; KABIRC, E.; BROWND, R. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*. v.60, p.71-80, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>

KISS, A. A., OMOTA, F., DIMIAN, A. C., & ROTHENBERG, G. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. *Topics in Catalysis*, 40(1-4), p.141-150, 2006.

KLAASSEN, C. D.; WATKINS, J. B. *Toxicologia: A ciência básica dos tóxicos de Casarett e Doull's*. Editora McGraw-Hill de Portugal. Lisboa, 2001.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J., RAMOS, L.P. *Manual de Biodiesel*. São Paulo. Editora Edgard Blücher, 340p., 2005.

KOIKE, E.; YANAGISAWA, R.; TAKANO, H. Toxicological effects of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives on respiratory cells. *Atmospheric Environment*, v. 97, p. 529-536, 2014.

KOOTER, I. M., VUGT, M. A., JEDYNSKA, A.D. Toxicological characterization of diesel engine emissions using biodiesel and a closed soot filter. *Atmospheric Environment*. v.45, p. 1574-1580, 2011.

KOTZ, J.C.; TREICHEL, P.M.; WEAVER, G.C. *Química Geral e Reações Químicas*. Editora Cengage Learning. V.2, 1018p., 2014.

KUMAR, M.; VIJAY, A.; VEERESH, B.; KUMAR, P. R. The impacts on combustion, performance and emissions of biodiesel by using additives in direct injection diesel engine." *Alexandria Engineering Journal*. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2016.12.016>

LACK, D. A.; CORBETT, J. J. Black carbon from ships: a review of the effects of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v.12, n.9, p.3985-4000, 2012.

LAW, R.; KELLY, R.; BAKER, K; JONES, J.; McINTOSH, A.D.; MOFFAT, C.F. Toxic equivalency factors for PAH and their applicability in shellfish pollution monitoring studies. *Journal of Environmental Monitoring*. v.4, p.383-388, 2002.

LAW, E. A. *Aquatic pollution: an introductory text*. John Wiley & Sons, 2017.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. *Introdução à química da atmosfera*. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

LI, L.; WANG, J.; WANG, Z.; XIAO, J. Combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with diesel/biodiesel/pentanol fuel blends. *Fuel*, v. 156, p. 211-218, 2015.

LIN, C. Y.; HUANG, J. C. An oxygenating additive for improving the performance and emission characteristics of marine diesel engines. *Ocean Engineering*. Issue 13, v.30, p.1699-1715, 2003.

LIN, C. Y.; LIN, S. A. Effects of emulsification variables on fuel properties of two- and three-phase biodiesel emulsions. *Fuel*, v. 86, n. 1, p. 210-217, 2007.

LIN, S.; LEE, W.; LEE, C.; WU, Y. Reduction in emissions of nitrogen oxides, particulate matter, and polycyclic aromatic hydrocarbon by adding water-containing butanol into a diesel-fueled engine generator. *Fuel*, v. 93, p. 364-372, 2012.

LIU, Y.; WANG, L.; PAN, B.; WANG, C.; BAO, S.; NIE, X. Toxic effects of diclofenac on life history parameters and the expression of detoxification-related genes in *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*. v.183, p.104-113, 2017.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos, *Química Nova*, v. 32(6), 1596-1608, 2009.

LOPES, D. C.; STEIDLE NETO, A. J. Potential crops for biodiesel production in Brazil: a review. *World Journal of Agricultural Sciences*, v. 7, n. 2, p. 206-217, 2011.

LÓPEZ, D. E., GOODWIN JR, J. G., BRUCE, D. A., and LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. v. 295(2), 97-105, 2005.

LORA, E.E.S.; VENTURINI, O.J. *Biocombustíveis*. Editora Interciência. v.1 p.190-194. Rio de Janeiro, 2012.

MACOR, A.; AVELLA, F.; FAEDO, D. Effects of 30% v/v biodiesel/diesel fuel blend on regulated and unregulated pollutant emissions from diesel engines. *Appl. Energy* v.88(12), 4 989 e50 01, 2013.

MAGE, D.; OZOLINS, G.; PETERSON, P.; WEBSTER, A; ORTHOFERJ,R.; VANDEWEERDS, V.; GWYNNET, M. Urban air pollution in megacities in the world. *Atmospheric Environment*. v.30(5), p.681-686, 1996.

MANAHAN, S. E. *Química Ambiental*. Editora Bookman, Porto Alegre, ISBN: 9788565837064. 944p., 2013.

MARR, C.L.; KIRCHSTETTER, W.T.; HARLEY, A.R.; MIGUEL, H.A.; HERING, V.S.; HAMMOND, K.S. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environmental Science Technology*, v.33, p. 3091–3099, 1999.

MATTIS, D. *Correlation of Deep Convection and Lightning Data with Enhanced Levels of NO and NO₂ in the Upper Troposphere*. 2017.

MATTOS, R.A. *Estudo da influência de aditivos naturais nos pontos de entupimento a frio, de turbidez e de fulgor de biodiesel e de misturas diesel-biodiesel*. Tese de Doutorado – Instituto de Química da Unicamp, 277p., 2012.

MAZIERO, J. V., CORRÊA, I. M., Trielli, M. A., BERNARDI, J. A., & D'AGOSTINI, M. F. Avaliação de emissões poluentes de um motor diesel utilizando biodiesel de girassol como combustível. *Engenharia na Agricultura*, v.14(4), p.287-292, 2006.

MELERO, J. A.; VICENTE, G., MORALES, G.; PANIAGUA, M.; BUSTAMANTE, J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters. *Fuel*, v.89 (8),p. 2011-2018, 2010.

MENEZES, E.W.; SILVA, R.; CATALUNÃ, R.; ORTEGA, R.J.C. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. *Fuel*. v.85(5-6), 815-822, 2006.

MIHELICIC, J.R. *Fundamentals of Environmental Engineering*. New York. John Wiley & Sons, 1999.

MIRZAJANZADEH, M., TABATABAEI, M., ARDJMAND, M., RASHIDI, A. GHOBADIAN, B., BARKHI, M., PAZOUKI, M. A novel soluble nano-catalysts in diesel-biodiesel fuel blends to improve diesel engines performance and reduce exhaust emissions. *Fuel*, v. 139, p. 374-382, 2015.

MOIZ, A. A. Low temperature split injection spray combustion: Ignition, flame stabilization and soot formation characteristics in diesel engine conditions. Tese de Doutorado. Michigan Technological University., 2016.

MUCAK, A.; KARABEKTAS, M.; HASIMOGLU, C.; ERGEN, G. Performance and Emission Characteristics of a Diesel Engine Fuelled With Emulsified Biodiesel-Diesel Fuel Blends. *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*, v.5, n.4, p.176-185, 2016.

MUELLER, C. BOEHMAN, A. MARTIN, G. An experimental investigation of the origin of increased NO_x emissions when fueling a heavy-duty compression-ignition engine with soy biodiesel. *SAE International Journals Fuels Lubrication*, v.2, p.789-816, 2009.

NELSON, P.F.; TIBBETT, A.R.; DAY, S.J. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. *Atmospheric Environment*, v.42, p. 5293-5.299, 2008.

NISBET, I. C.; LAGOY, P. K. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. v.16, p. 290-300, 1992.

NKANSAH, M.; CHRISTY, A.; BARTH, T. Catalytic oxidation and reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) present as mixtures in hydrothermal media.. *Polycyclic Aromatic Compounds*, v. 32, n. 3, p. 408-422, 2012.

OLIVEIRA, A. A. M.; KAVIANY, M. Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 27, n. 5, p. 523-545, 2001.

ÖZÇİMEN, D.; YÜCEL, S. Novel methods in biodiesel production. In: *Biofuel's Engineering Process Technology*. InTech, 2011.

PALLAPIES, D.; TAEGER, D.; BOCHMANN, F.; MORFELD, P. Comment: carcinogenicity of diesel-engine exhaust (DE). *Archives of Toxicology*. v.87, p.547–549 2013.

PATIL, A. R., & TAJI, S. G. Effect of oxygenated fuel additive on diesel engine performance and emission: A review. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, p.30-35, 2013.

PERSOONE, G.; BAUDO, R.; COTMAN, M.; BLAISE, C.; SANTOS, M. K; VOLLAT, B.; TÖRÖKNE, A. HAN, T. Review on the acute *Daphnia magna* toxicity test –Evaluation of the sensitivity and the precision of assays performed with organisms from laboratory cultures or hatched from dormant eggs. *Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems*. v.393(1), p.1-29, 2009.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA. Produtos e Serviços: Diesel. Disponível em: <http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

PETRY, T.; SCHMID, P.. SCHLATTER, C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Chemosphere*. V.32(4), p. 639-648, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00348-7](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(95)00348-7)

RABELO, I. D; HATAKEYAMA, K.; DA SILVA CRUZ, C. M. G. Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura. *Revista Educação & Tecnologia*, n. 8, P. 2004.

RAHMAN, M. M.; PAATERO, J. V.; LAHDELMA, R.; WAHID, M. A. Multicriteria-based decision aiding technique for assessing energy policy elements-demonstration to a case in Bangladesh. *Applied Energy*, v.164, p.237-244, 2016.

RAKOPOULOS, C. D.; ANTONOPOULOS, K. A.; RAKOPOULOS, D. C.; HOUNTALAS, D. T.; GIAKOUMIS, E. G. Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. *Energy conversion and management*, v.47, n.18, p. 3272-3287, 2006.

RAKOPOULOS, D. C. Combustion and emissions of cottonseed oil and its biodiesel in blends with either n-butanol or diethyl ether in HSDI diesel engine. *Fuel*, v. 105, p. 603-613, 2013.

RAND, G. M. *Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate, and risk assessment*. Taylor e Francis, Florida. 1125p., 1995.

RANGEL, M.C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Química Nova*, v. 26, n.2, p.265-277, 2003.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, v. 42, n.13, p.2895-2921, 2008.

RHEAD, M.; HARDY, S.A. The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions. *Fuel*, 82 p. 385–393, 2003.

RODRIGUES, Elsa Teresa Santos. Occurrence, fate and effects of azoxystrobin in aquatic ecosystems. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra (Portugal).

RESITOLU, Ibrahim Aslan; ALTINISIK, Kemal; KESKIN, Ali. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 17, n. 1, p. 15, 2015.

ROCHA, D. S.; JÚNIOR, G. P.; BUENO, A. V.; VELÁSQUEZ, J. Análise do desempenho de um motor diesel turbo-alimentado operando com mistura diesel-biodiesel. VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA. 18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brasil, 2010.

ROGGE, W.F.; HILDEMANN, L.M.; MAZUREK, M.A; CASS,G.R.; SIMONEIT, B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science and Technology* v.27, p.2736–2744, 1993.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D., FERRÃO; M. F.; YAMAMOTO, C. I.; PLOCHARSKI, R. C. B. Determinacao do numero de cetano de blendas de biodiesel/Diesel utilizando espectroscopia no infravermelho medio e regressao multivariada. *Orbital-The Electronic Journal of Chemistry*, v.6, n.1, p.39-46, 2014.

SADIKTSIS, I.; KOEGLER, J. H.; BENHAM, T.; BERGVALL, C.; WESTERHOLM, R. Particulate associated polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from a portable power generator fueled with three different fuels–A comparison between petroleum diesel and two biodiesels. **Fuel**, v. 115, p. 573-580, 2014.

SANTOS. G.A.; SIERRA-PEREIRA, C.A.; ETO,A.V.S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A.; SARTORATTO, P. Avaliação catalítica de materiais mesoporosos de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ na reação de conversão do NO com CO. Anais de Evento: XXII Congresso Ibero Americano de Catálise, 2010.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry*: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, 2016.

SHAHID, E.M.; JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V.12, p.486-490, 2008.

SHAMIM, M.; AALAM, C.S.; MANIVANNAN, D. KUMAR, P. Combustion and Emission Analysis of Mahua and Jujube Biodiesel Blends as Fuel in a CI Engine. *International Journal of Advanced Engineering Research and Science*, v.4, p.116-123, 2017.

SEMA. Resolução N° 016/2014. Define critérios para o Controle da Qualidade do Ar.

SERIANI, R.; JUNQUEIRA, M.S.; CARVALHO-SOUSA, C. E.; ARRUDA, A.C.; MARTINEZ, D.; ALENCAR, A.M.; NEGRI, E.M.. Enriched inorganic compounds in diesel exhaust particles induce mitogen-activated protein kinase activation, cytoskeleton instability, and cytotoxicity in human bronchial epithelial cells. *Experimental and Toxicologic Pathology*, v.67 n.4, p.323-329, 2015.

SHARMA, A., SHARMA, H., SAHOO, P. K., TRIPATHI, R. K., MEHER, L. C. ANN based modeling of performance and emission characteristics of diesel engine fuelled with polanga biodiesel at different injection pressures. *International Energy Journal*, v.15, n.2, 2016.

SCHOLZ F.; LÖSCHER C. R.; FISKAL A.; SOMMER S.; HENSEN C.; LOMNITZ U.; WUTTING, K.; GÖTTLICHER, J.; KOSSEL,; STEININGER, R.; CANFIELD, D. Nitrate-dependent iron oxidation limits iron transport in anoxic ocean regions. *Earth and Planetary Science Letter*. 454, p. 272–281, 2016.

Florian Scholz a,*, Carolin R. Löscher a,1, Annika Fiskal a, Stefan Sommer a, Christian Hensen a, Ulrike Lomnitz a, Kathrin Wuttig a,b, Jörg Göttlicher c, Elke Kossel a, Ralph Steininger c, Donald E. Canfield d

SILITONGA, A.S., MASJUKI, H.H, MAHLIA, T.M.I, ONG, H.C., & CHONG, W.T. Experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with Ceiba pentandra biodiesel blends. *Energy Conversion Management*, v.76, p. 828-836, 2013.

ŠIMÁČEK P.; KUBICKA, D.; ŠEBOR, G.; POSPÍŠIL M. Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil. *Fuel*, 89, p. 611-615, 2010.

SIMÕES, R.C.C. Estudo das Fases ativas de catalisadores bimetálicos suportados em zeólitas para a hidrodesnitrogenação. Tese Doutorado em Engenharia Química, Coppe, 2009.

SIPPULA, O.; STENGEL, B.; SKLORZ, M.; STREIBEL, T.; RABE, R.; ORASCHE, J.; LINTELMANN, J.; MICHALKE, B.; ABBASZADE, G.; RADISCHAT, C.; GRÖGER, T.; SCHNELLE-KREIS, J.; HARNDORF, H.; ZIMERMANN, R. Particle emissions from a marine engine: chemical composition and aromatic emission profiles under various operating conditions. *Environ. Sci. Technol.*, v. 48, n. 19, p.11721-11729, 2014.

SONG, C.-L.; ZHOU, Y.-C.; HUANG, R.-J.; WANG, Y.-Q.; HUANG, Q.-F.; LÜ, G.; LIU, K.-M. Influence of ethanol–diesel blended fuels on diesel exhaust emissions and mutagenic and genotoxic activities of particulate extracts. *Journal of Hazardous Materials. Issue 2*, v.149, p.355-363, 2007.

SOUZA, C. V.; CORRÊA, S. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and oil. *Fuel* v.185, p.925–931, 2016.

STANDART METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 22ND Edition. United States of America, United Book Press, Baltimore, Maryland, 2012,

STEINER, S.; CZERWINSKI, J.; COMTE, P.; POPOVICHEVA, O.; KIREEVA, E.; MÜLLER, L.; HEEB, N.; MAYER, A.; FINK, A.; ROTHEN-RUTISHAUSER, B. Comparison on of the toxicity of diesel exhaust produced by bio- and fossil diesel combustion in human lung cells in vitro. *Atmospheric Environment*. v.81, p.380-388, 2013.

SUAREZ, P. A.; MOSER, B. R.; SHARMA, B. K.; ERHAN, S. Z. Comparing the lubricity of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholysis of soybean oil and their blends with petroleum diesel. *Fuel*, v.88, n.6, p.1143-1147, 2009.

SZYBIST, J.P.; KIRBY, S.R.; BOHEMAN, A.L. NO_x Emissions of Alternative Diesel Fuels: A Comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel. *Energy Fuels*, v.19(4), p.1484-1492, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/ef049702q>

TAHER, H.; AL-ZUHAIR, S. The use of alternative solvents in enzymatic biodiesel production: a review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2017.

TAT, M. E.; VAN GERPEN, J. H. The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemistry Society*, v. 76(12), p. 1511-1513, 1999.

TEIXEIRA, L. S. G. et al. Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper. *Talanta*, v.72(3), p.1073-1076, 2007.

TEIXEIRA, R.M.; CORTÁS, L.C. Impact of biodiesel on filterability and cold flow properties of diesel BX. 13th International Symposium on Stability, Handling and use of liquid fuels. Rhodes, Grécia, 2013.

TOMA, F. L.; BERTRAND, G.; KLEIN, D.; CODDET, C. Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide. *Environmental Chemistry Letters*, v.2,n.3, p. 117-121, 2004.

TOMASZEWSKI, J. E.; SMITHENRY, D. W.; CHO, Y.-M.; LUTHY, R. G.; LOWRY, G. V.; REIBLE, D.; MACEK, T.; SURÁ, M.; CHRASTILOVA, Z.; DEMNEROVA, K.; MACKOVÁ, M.; PAVLIKOVÁ, D.; SZEKERES, M.; SYLVESTRE, M. Treatment and Containment of Contaminated Sediments. In: D. Reible e T. Lanczos (Ed.). *Assessment and Remediation of Contaminated Sediments*: Springer Netherlands, p.137-178, 2006.

TRESMONDI, A. C. C. D. L.; TOMAZ, E.; KRUSCHE, A. V. Avaliação de pH e composição iônica das águas de chuva em Paulínia. *Engenharia ambiental: pesquisa e tecnologia*, v. 2(1), p. 70- 84, 2005.

TSAI, J.H.; CHEN, S.J.; HUANG, K.L.; LIN, Y.C.; LEE, W.J.; LIN, C.C.; PM, carbon, and PAH emissions from a diesel generator fuelled

with soybiodiesel blends. *Journal Hazard Materials*. 179: p.237–243, 2010.

TUTAK, W.; KRISTÓF, L.; STANISLAW, S.; AKÓŠ, B. Alcohol–diesel fuel combustion in the compression ignition engine. *Fuel*. v.154, p.196-206, 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – US.EPA - Method 8100.; Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Environmental Protection Agency, 1986. <http://www.epa.gov/epahome/index>

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – US.EPA - Method Method 8310: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Environmental Protection Agency, 1986. <http://www.epa.gov/epahome/index>

USTA, N.; ÖZTÜRK, E.; CAN; Ö.; CONKUR, E. S.; NAS, S.; CON, A. H.; TOPCU, M. Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a diesel engine. *Energy conversion and management*, v.46 n. 5, p. 741-755, 2005.

VAN GERPEN, J. SBRESTHA, D. Update on Soybean Biodiesel Energy Balance Study. University of Idaho. National Biodiesel Board Congress, February, 2008.

VARALA, R.; NARAYANA, V.; KULAKARNI, S. R.; KHAN, M., ALWARTHAN, A.; ADIL, S. F.; Sulfated tin oxide (STO)–Structural properties and application in catalysis: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, v.9, n.4, p.550-573, 2016.

VAZ, Cleiton; Kleine, Tamila ; TORTELLI, T. S. ; BOHM, R. F. S. ; SPITZNER, E. C. ; GONCALVES, R. A. ; BARROS, V. G. ; SIMM, M. ; OLIVEIRA, T. M. N. ; MATIAS, W. G. . Assessment of chronic toxicity in water samples from the Babitonga bay - south of Brazil - using transgenerational testing with *Mysidopsis juniae*. *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 22, p. 1967-1976, 2013.

VOJTISEK-LOM, M., PECHOUT, M.; DITTRICH, L.; BERÁNEK, V.; KOTEK, M.; SCHWARZ, J.; TOPINKA, J. Polycyclic aromatic

hydrocarbons (PAH) and their genotoxicity in exhaust emissions from a diesel engine during extended low-load operation on diesel and biodiesel fuels. *Atmospheric Environment*, v. 109, p. 9-18, 2015.

YILMAZ, N. VIGIL, F.M.; DONALDSON, A.B. DARABSEH, T. Investigation of CI engine emissions in biodiesel–ethanol–diesel blends as a function of ethanol concentration. *Fuel*, v.115, p.790–793, 2014..

YILMAZ, N.; DAVIS, S. M. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation in a diesel engine fueled with diesel, biodiesel and biodiesel/n-butanol blends. *Fuel*, v. 181, p. 729-740, 2016.

YING, W.; LONGBAO, Z.; HEWU, W. Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blend fuels. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 2313-2320, 2006.

WANG, H.Y.; OLMSTEAD, A.W.; LI, K.; LE BLANC, G A. The screening of chemicals for juvenoid related endocrine activity using the water flea *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*. v.74, p.193–204, 2005.

WANG, M.; ZHANG, S.; ZHANG, X.; ZHANG, J. Determination of Gaseous Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from a Diesel engine by GC/MS With Novel Sample Preparation. *Analytical Letters*, v.46, p.1951–1961, 2013.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols. *Bioresource Technology*, v.91(3), p. 283-286, 2004.

WAYNICK, J.A. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. Research Institute South West, USA, 2005.

WEST, M., ELLIS, A.T., POTTS, P.J., STRELI, C., VANHOOF, C., WEGRZYNECK, D. & WOBRAUSCHECK, P. Atomic spectrometry update – A review of advances in X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of analytical Atomic Spectrometry*, v.28(10), p.1544-1590, 2013.

WEST, M. C.; RAMAKUWELA, V. Prima Industrial Holdings - Atmospheric Impact Report REPOR. 2017.

WIGGERS, V. R.; ZONTA, G.; R.; FRANÇA, A. P.; SCHARF, D. R.; SIMIONATTO, E. L.; ENDER, L.; MEIER, H. F. Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality. *Fuel*, v.107, p.601-608, 2013.

WU, F.; WANG, J.; CHEN, W.; SHUAI, S. A study on emission performance of a diesel engine fueled with five typical methyl ester biodiesels. *Atmospheric Environment*, v.43 n.7, p. 1481-1485, 2009.

XIE, H.; LI, L.; CHEN, T.; ZHAO, H. Investigation on gasoline homogeneous charge compression ignition (HCCI) combustion implemented by residual gas trapping combined with intake preheating through waste heat recovery. *Energy Conversion and Management*, v.86, p.8-19, 2014.

YING, W.; LONGBAO, Z.; HEWU, W. Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blend fuels. *Atmospheric Environment*, v.40, p.2313-2320, 2006.

ZEPP, R. G.; HOIGNE, J.; BADER, H.. Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. *Environmental science & technology*, v. 21, n°. 5, p. 443-450, 1987.

ZHANG, Y.; BOEHMAN, A.. Impact of biodiesel on NO_x emissions in a common rail direct injection diesel engine. *Energy & fuels*, v. 21, n. 4, p. 2003-2012, 2007.

ZHANG, Y.; YANG, X.; BROWN, R.; YANG, L.; MORAWSKA, L.; RISTOVSKI, Z.; HUANG, C. Shipping emissions and their impacts on air quality in China. *Science of The Total Environment*, 2017.

ZHAO, X.; DING, J.; YOU, H. Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from Songhua River, China. *Environmental geochemistry and health*, v.36 n.1, p.131-143, 2014.

ZHU, M.; MA, Y.; ZHANG, D. An experimental study of the effect of a homogeneous combustion catalyst on fuel consumption and smoke emission in a diesel engine. *Energy*. Issue 10, v.36, p.6004-6009, 2011.

ŽIVKOVIĆ, Snežana B. et al. Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p. 222-247, 2017.