

Luciano André Deitos Koslowski<sup>a,c\*</sup>, Cleiton Vaz<sup>b</sup>,  
Dilamara Riva Scharf<sup>a</sup>, Humberto Gracher Riella<sup>a</sup>,  
Alexandre Tadeu Paulino<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Santa Catarina State University (UDESC), Higher Education Center of Alto Vale do Itajaí, Department of Civil Engineering, Rua Dr. Getúlio Vargas, 2822, Bela Vista, 89140-000, Ibirama, SC, Brazil

<sup>b</sup> Universidade da Região de Joinville (Univille) Laboratório de Toxicologia Ambiental, Rua Paulo Malschitzki, 10, Zona Industrial Norte, 89219-710, Joinville, SC, Brazil

<sup>c</sup> Santa Catarina State University (UDESC), Department of Chemistry, Postgraduation Program in Applied Chemistry, Rua Paulo Malschitzki, 200, Zona Industrial Norte, 89219-710, Joinville, SC, Brazil

\*Full postal address:

Higher Education Center of Alto Vale do Itajaí, Santa Catarina State University (UDESC), Rua Dr. Getúlio Vargas, 2822, Bela Vista, 89140-000, Ibirama, SC, Brazil

**Email: luciano.koslowski@udesc.br**

---

## **COMEÇA AQUI**

**Título 1: INVESTIGAÇÃO DO USO DE BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO PARA TRANSPORTE MARÍTIMO/FLUVIAL EM SISTEMAS DE DESCARGA MOLHADA**

**Título 2: QUANTIFICAÇÃO DE HPAS E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA EMPREGANDO BLENDS DE DIESEL/BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL NO TRANSPORTE MARÍTIMO/FLUVIAL**

**Título 3: BLENDS BIODIESEL/DIESEL COMO COMBUSTÍVEL DE TRANSPORTE MARÍTIMO/FLUVIAL: PRESENÇA DE HPAs e TOXICIDADE AGUDA**

**Resumo:** No presente estudo foram avaliadas as emissões gasosas oriundas da combustão do diesel, biodiesel e blends 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. Os resultados demonstram valores de acidificação da água de descarga e redução da turbidez. Os testes de toxicidade aguda foram realizados tendo como bioindicador o microcrustáceo *Daphnia magna* e os resultados apontam que na concentração de 0,1% foi obtida a menor relação de imobilidade (inferior a 50%) entre as amostras analisadas. A utilização de diesel apresentou concentração média de HPAs total (60,5767  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). A adição de 30% (v/v) de biodiesel apontou redução de % na concentração média de HPAs (60,5767  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), menor imobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna* para o intervalo de 48 horas de ensaio (0%), ausência de benzo[a]pireno (0,00  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e menor valor para o fator de toxicidade equivalente (TEF) (0,4506  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

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

## 1. INTRODUÇÃO

O impacto ambiental causado pelas emissões atmosféricas provenientes dos mais diversos segmentos de atividades industriais, tem gerado grande preocupação atual sobre o aquecimento global e a qualidade do ar, da água e do solo em relação a concentração de poluentes presentes no meio ambiente (Dehkordi et al., 2024; Adnan et al., 2024). O aumento crescente do transporte marítimo internacional e de embarcações fluviais para fins comerciais e de mobilidade urbana tem promovido um intenso debate e preocupação em relação a sua sustentabilidade e impactos ambientais (Ahmed et al., 2025; Wang et al., 2025). Os motores a diesel constituem a fonte mais comum para produção energética em embarcações marítimas e fluviais (Sagin et al., 2024) por apresentarem mecanismo simples, excelente desempenho, fácil manutenção, baixa taxa

de consumo do óleo combustível, altas relações de compressão e peso/energia. A operação de motores marítimo e fluvial diesel é acompanhada pela emissão de gases de exaustão (Lv et al., 2024; Shahab-Deljoo et al., 2024) que incluem componentes tóxicos como hidrocarbonetos de cadeia longa e em menor concentração apresenta em sua composição os elementos enxofre, nitrogênio e oxigênio (Aakko-Saksa et al., 2023, Verma et al., 2024), sendo o principal responsável pela emissão de material particulado (MP), monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (Fazakas et al., 2024; Yu et al., 2024; Hosseini et al., 2024) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-HPAs (Sekar et al., 2024; Yilmaz et al., 2022; Jin et al., 2023; Aslam et al., 2022). Do mesmo modo, os gases provenientes da exaustão de motores de combustão a diesel constituem na principal causa do registro de diversas doenças apresentadas em inúmeros estudos, como doenças respiratórias [20], câncer de pulmão [23], e neuroinflamações e doenças neurodegenerativas [24], e compostos químicos bastante carcinogênicos e de elevado impacto à saúde humana e ecossistemas [9,25].

A investigação do uso de combustíveis alternativos ao petróleo e seus derivados, como por exemplo o biodiesel, vislumbra como uma opção importante para os motores de ignição por compressão, haja vista das propriedades similares ao óleo diesel convencional e pela perspectiva em se realizar misturas em diferentes proporções, sem necessidade de alterações substanciais nas características do motor (Datta et al., 2016; Mahmudul et al., 2017; Valeika et al., 2024). Os HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) compreendem uma classe de contaminantes muito importantes para o ambiente, pois apresentam em sua composição compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera incluindo centenas de compostos nocivos à saúde humana, devido a sua alta toxicidade e mutagenicidade. Neste sentido, os HPAs são lançados na atmosfera por atividades naturais, como fumaça de erupção vulcânica, ou por ações do homem, como

incêndios florestais, queima incompleta de matéria orgânica ou de derivados do petróleo. Os HPAs são compostos orgânicos que apresentam dois ou mais anéis aromáticos (Han et al., 2024) e são fragmentados em três categorias: baixo peso molecular (LMW-PAHs, contendo PAHs de dois ou três anéis); peso molecular médio (MMW-PAHs, com PAHs de quatro anéis); e alto peso molecular (HMW-PAHs, com PAHs de cinco a sete anéis) (Liu et al., 2015; Chen et al., 2022). Fatores antropogênicos, fatores petrogênicos e fontes pirolíticas desempenham um papel importante na formação dos HPAs. Os HPAs pirolíticos podem ser formados como um resultado da combustão incompleta do combustível, enquanto os HPAs petrogênicos derivam de petróleo e produtos refinados (Tulcan et al., 2024; Kazemi et al., 2024). 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 (Armada et al., 2023; Grmasha et al., 2023; Abbasnejad et al., 2024). Os estudos de toxicidade em ambientes aquáticos tem sido uma tendência da ecotoxicologia, visto que muitos contaminantes se encontram diluídos e não oferecem doses suficientes para aparecimento de efeitos agudos (Reddy et al., 2023; Mohamed Noor and Ngadi, 2024). As vias de exposição e os testes aplicados podem ser agudos, subagudos ou crônicos, sendo dependente do tempo de exposição, das fases de vida do organismo e objetivo do estudo (Koslowski et al., 2020). As principais contribuições deste manuscrito são: (i) Propõe um método para utilização de um protótipo de coluna de absorção na avaliação da qualidade da água na presença de gases de combustão e material particulado originado da combustão diesel/biodiesel.

(ii) Avalia a utilização de blendas de biodiesel/diesel como alternativa para reduzir a formação de PAHs e PM. (iii) Fornece uma análise de toxicidade baseada no efeito na mobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna* durante 48 horas de exposição para avaliar os benefícios ambientais atribuídos à substituição do diesel por misturas com biodiesel. (iv) Apresentar as concentrações relativas ponderadas de HPAs em relação ao potencial carcinogênico de compostos individuais de HPA usando fatores de equivalência tóxica (TEF), apontando as vantagens ambientais do emprego de blendas de diesel/biodiesel em relação ao combustível diesel 10 ppm.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Sistema de exaustão de descarga molhada**

O sistema experimental em escala piloto, denominado de coluna de absorção de leito fixo (CLF), foi construído empregando um motor monocilíndrico controlado mecanicamente da marca (Branco modelo BD-5.0 G2 refrigerado a ar), com 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. A operação do motor foi realizada sob condição de baixa carga em 3000 rpm, mas com perda de carga. A coluna de absorção (Figura 1) 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 (Speencer SKU: SP1650-43) com capacidade de operação

de 50 L h<sup>-1</sup>. O interior da coluna foi preenchido com anéis cerâmicos, com massa correspondente a 400 gramas com o intuito de aumentar a área de contato entre os gases provenientes da saída do motor com a água em fluxo contracorrente proveniente do deionizador.

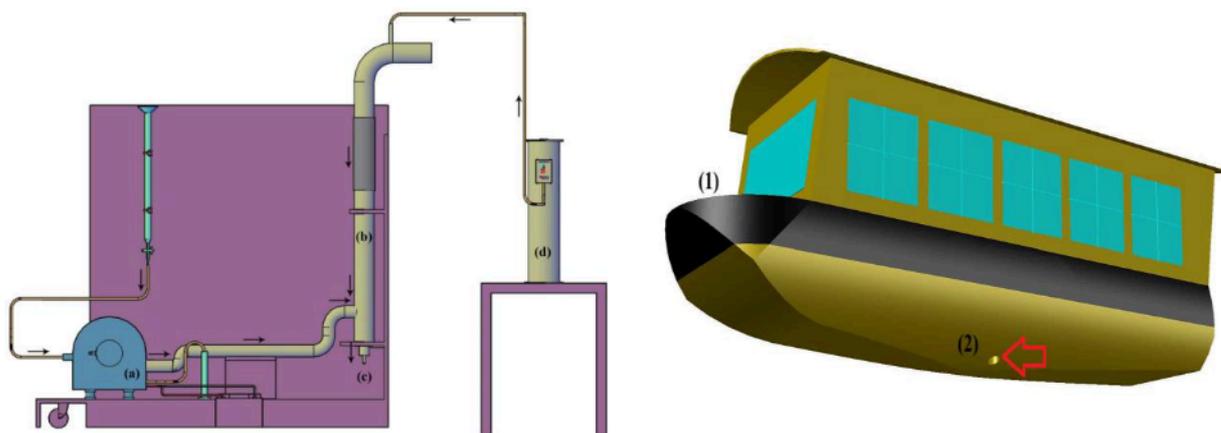


Figura 1. (a) Desenho esquemático da coluna de absorção de leito fixo com sistema de exaustão úmida: (1) deionizador; (2) coluna de absorção; (3) motor estacionário; (4) fornecimento de combustível sistema via bureta; (5) válvula com controle de coleta de amostras. (b) Modelo de embarcação fluvial (1) indicando a saída dos gases de exaustão do motor diesel via descarga molhada.

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  $\pm 1^\circ$  C. O controle da vazão para abastecimento da água no interior da coluna foi realizada empregando um rotâmetro (Modelo Contech 20.06.3). 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 sentido, 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.

## 2.2 Preparação do combustível

As blendas de diesel (BR Distribuidora) e biodiesel(BSBIOS) foram preparadas no momento do ensaio e armazenadas em balão volumétrico de 500 mL em conformidade com as especificações ASTM D 6751-06. As amostras foram preparadas considerando as diferentes proporções de diesel e biodiesel e identificadas (Tabela 1).

Tabela 1. Proporção D10/Biodiesel empregado nos ensaios de combustão.

Nomenclatura	% Diesel D10 BR Distribuidora	% Biodiesel BSBIOS
<b>B100</b>	<b>0</b>	<b>100</b>
<b>D100</b>	<b>100</b>	<b>0</b>
<b>D95B5</b>	<b>95</b>	<b>5</b>
<b>D85B15</b>	<b>85</b>	<b>15</b>
<b>D75B25</b>	<b>75</b>	<b>25</b>
<b>D70B30</b>	<b>70</b>	<b>30</b>

## 2.2 Análise físico-química dos combustíveis

As análises físico-químicas dos combustíveis foram realizadas 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 de acordo com norma técnica de ensaio (Tabela 2).

**Tabela 2.** Parâmetros utilizados para caracterização dos combustíveis com seu respectivo método de ensaio.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método de Ensaio</b>
Cor	NBR 14594
Aspecto	NBR 14594
Massa específica	NBR 14065
Ponto de Entupimento	NBR 14747
Viscosidade cinemática, (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	NBR 10441
Enxofre por raio x (mg kg <sup>-1</sup> )	NBR 14533
Enxofre por UV (mg kg <sup>-1</sup> )	ASTM D5453
Ponto de Fulgor (°C)	NBR 14598

### **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 ABNT NBR 14594:2000 (Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da cor: Método visual). O diesel D10 deve apresentar tonalidade de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à adição de biodiesel.

### **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). A massa específica foi determinada pela introdução de 2 mL de amostra líquida em tubo oscilante com agitação vigorosa de forma a manter a amostra homogeneizada. A

amostra foi injetada três vezes na célula de medição, mantendo a seringa acoplada à célula do conector à temperatura controlada de 20°C.

### **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. 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).

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

### **Determinação de Enxofre por raio-x**

A determinação de enxofre das amostras de diesel D10 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.

A amostra foi submetida a um feixe de radiação x com a realização de três leituras automáticas em um intervalo de 100 segundos. A intensidade resultante foi comparada com curvas de calibração obtidas a partir de padrões, sendo a quantidade total de enxofre calculada em mg.kg<sup>-1</sup>.

### **Determinação do enxofre total**

A determinação de enxofre total nas amostras de diesel D10 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<sub>2</sub>) em atmosfera rica em oxigênio.

### **Ponto de Entupimento**

A determinação do ponto de entupimento das amostras de diesel D10, biodiesel e blendas 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°C ± 0,5°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).

#### **Avaliação físico-química da água de absorção**

Os parâmetros físico-químicos analisados neste estudo foram pH (pHmetro HANNA HI 3221), turbidez (Turbidímetro HANNA HI 93703), nitrato, nitrito, nitrogênio e sulfato (colorímetro Spectroquant® Multy), sendo os ensaios realizados em triplicata. 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 pela Resolução CONAMA 357/2005.

#### **Quantificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**

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 retenção do material particulado(MP) 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 (MeCl<sub>2</sub>) 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. 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. 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 µm. A amostra foi injetada (1µL) no modo Splitless, empregando gás Hélio (He), como gás de arraste, a um fluxo de 1mL min<sup>-1</sup>. 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 HPAs foram identificados e quantificados utilizando-se padrões puros de referência, (mistura de HPAs 500 ug mL<sup>-1</sup> em diclorometano/benzeno (1:1) contendo: acenafeteno, aacenafetileno, 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 µg·mL<sup>-1</sup>, analisadas em triplicata. Os limites de quantificação (L.Q.) e de detecção (L.D.) deste procedimento analítico foram de 1,0 µg·mL<sup>-1</sup> e 0,1 µg ml<sup>-1</sup>, respectivamente, e os coeficientes de correlação ficaram entre 0,9700 e 0,9999.

### **Ensaio de Toxicidade aguda com Daphnia Magna**

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). As amostras coletadas com a água solubilizada com os gases da combustão do diesel D10, biodiesel 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 24 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 com pH da água de manutenção (7,60 – 8,00), Dureza total (175–225 g/L CaCO<sub>3</sub>), tempo de exposição (48 h), oxigênio dissolvido (> 4 mg/L), temperatura (20 ± 2 °C) e tempo de exposição (48 h). O procedimento foi realizado por meio da 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 e mantidos a ± 20 °C, sem fornecimento de alimentação ou iluminação para os organismos teste durante o intervalo de 48 para avaliação da imobilidade dos indivíduos por concentração. 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 negativo (água de cultivo) não apresentou imobilidade no intervalo de 48 h.

### **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. 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 3** apresenta os fatores de toxicidade equivalentes para misturas de HPAs (PETRY, SCHMID e SCHLATTER, 1996).

**Tabela 3.** 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

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 (Ambade et al., 2022), conforme Equação (1):

$$\text{TEF} = \sum (C_i) \times (\text{TEF})_i \quad (1)$$

De acordo com o explicitado na Tabela 3, 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).

### **Análise Estatística**

Para a compreensão das diferenças físico-químicas da água de absorção da emissão de gases (pH, turbidez, nitrato, nitrito, nitrogênio, sulfato), quantificação de HPAs e toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia magna*, entre as amostras com diferentes composições de diesel/biodiesel foi avaliada uma análise de variação apresentando um intervalo de confiança de 95%. O teste de Tukey no mesmo intervalo de confiança foi realizado para identificar diferenças entre as amostras testadas. Os dados experimentais foram avaliados por análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%, com auxílio do Statistica for Windows, versão 7.0 (StatSoft). As correlações de Spearman entre diferentes resultados foram calculadas no mesmo intervalo de confiança.

## **3. Resultados e Discussões**

### **3.1 Ensaio físico-químico dos combustíveis**

Os resultados dos ensaios físico-químicos do combustível D 10, B100, e blendas D10/Biodiesel (cor, aspecto visual, viscosidade cinemática, massa específica, ponto de

entupimento, enxofre por raios x, enxofre por UV e ponto de fulgor) são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Resultados das análises físico-químicas dos combustíveis testados (cor, aspecto visual, viscosidade cinemática, massa específica, ponto de entupimento, enxofre por raios x, enxofre por UV e ponto de fulgor) dos combustíveis (v/v).

Propriedades	Método de Ensaio	B100	D100	D95B5	D85B15	D75B25	D70B30
Cor	Visual	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo
Aspecto	NBR 14594	Limpido, isento de impurezas					
Massa específica	NBR 14065	879,48	839,94	841,41	845,31	849,14	852,92
Ponto de Entupimento	NBR 14747	+ 2,0	- 7,0	- 7,0	- 7,0	- 3,0	- 3,0
Viscosidade cinemática $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	NBR 10441	4,5146	2,8820	2,9396	3,0400	3,1850	3,2260
Enxofre por raio X ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	NBR 14533						
Enxofre por ultra violeta ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	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

A partir da análise dos dados da Tabela 4, percebe-se um aumento da massa específica a partir do aumento de adição (v/v) de biodiesel ao diesel. O combustível diesel D100 e as blendas de diesel/biodiesel formulados com 5%; 15%; 25%; e 30% (v/v) 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 combustível 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 viscosidade do diesel convencional é menor que a do biodiesel, considerando os limites das especificações da viscosidade cinemática para o diesel de petróleo. A análise dos dados da Tabela 4, referente ao ensaio de fluorescência de raios x para

determinação de enxofre para o diesel D100 (NBR 14533), comprovou a presença de baixo teor de enxofre no diesel. 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 pequenas 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 vantagem substancial, visto que não ocorre a emissão de gases de enxofre (SO<sub>2</sub>) oriundo do 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<sup>-1</sup>, portanto, os resultados obtidos atendem a regulamentação da norma.

### 3.2 Análise físico-química da água de absorção (Sistema de descarga molhada)

A média, com o respectivo desvio padrão, dos resultados dos testes efetuados a partir da combustão do diesel D100 e blendas de biodiesel derivaram da solubilização dos gases em água deionizada (Tabela 5). 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 5.** Média dos valores obtidos com o respectivo desvio padrão a partir de análises físico-químicas da combustão do diesel DS10 e blendas de biodiesel (v/v).

Parâmetro	Combustível					Conama 357**
	D100	D95B5	D85B15	D75B25	D70B30	
pH	3,62± 0,03 <sup>D</sup>	3,69 ± 0,01 <sup>CD</sup>	3,77 ± 0,04 <sup>C</sup>	3,88 ± 0,02 <sup>B</sup>	4,01 ± 0,02 <sup>A</sup>	6,00 - 9,00

Turbidez [UNT]	26,69 ± 5,03 <sup>A</sup>	25,47 ± 1,75 <sup>A</sup>	22,34 ± 3,06 <sup>AB</sup>	21,40 ± 2,40 <sup>AB</sup>	20,50 ± 1,32 <sup>AB</sup>	100,00
Nitrato [mg.L <sup>-1</sup> ]	1,60 ± 0,51 <sup>BC</sup>	1,13 ± 0,25 <sup>C</sup>	1,97 ± 0,11 <sup>B</sup>	2,93 ± 0,25 <sup>A</sup>	2,93 ± 0,25 <sup>A</sup>	10,00
Nitrito [µg.L <sup>-1</sup> ]	1003,33 ± 173,94 <sup>A</sup>	1001,7 ± 265,76 <sup>A</sup>	826,67 ± 123,42 <sup>AB</sup>	750,00 ± 50,00 <sup>AB</sup>	575,00 ± 75,66 <sup>B</sup>	1000,00
Nitrogênio [mg.L <sup>-1</sup> ]	1,48 ± 0,16 <sup>B</sup>	1,67 ± 0,15 <sup>B</sup>	2,50 ± 0,95 <sup>AB</sup>	3,30 ± 0,17 <sup>A</sup>	3,33 ± 0,15 <sup>A</sup>	ND*
Sulfato [mg.L <sup>-1</sup> ]	9,33 ± 0,57 <sup>A</sup>	8,67 ± 1,15 <sup>AB</sup>	8,33 ± 0,57 <sup>AB</sup>	7,33 ± 0,57 <sup>B</sup>	7,33 ± 0,57 <sup>B</sup>	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

Os dados da Tabela 7 indicam com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 (2005) para cada parâmetro estudado e corresponde 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 D75B25 e D70B30 e estes diferem estatisticamente das formulações D100 e D95B5 em função da diluição. O aumento da concentração de nitrato e nitrogênio pode estar relacionada ao aumento na emissão de NOx. 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 (SZYBIST, 2005). Portanto, deve ser destacado que a concentração de nitrato e nitrogênio apresenta valores menos significativos para os combustíveis D100 e D95B5,

sendo, neste caso, justificado pela menor emissão de NO<sub>x</sub> devido a menor concentração de biodiesel nestas formulações.

Os valores correspondentes ao fator pH sugerem que a adição de biodiesel promove uma elevação do pH da água de 3,62 (D100) para 4,01 (D70B30). Na sua composição, o biodiesel não apresenta enxofre (Sagin et al., 2024; Zakari et al., 2024). 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, conseqüentemente espera-se a redução na emissão de poluentes primários. Os dados demonstram que os valores de pH das amostras de água solubilizada a partir da combustão de diesel puro e de todas as blends se mantiveram em faixas de valores próximos, não atendendo ao estipulado na Resolução Conama 357/2005 (pH 6,00-9,00). 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 D75B25 e D70B30 e estes diferem estatisticamente das formulações D100 e D95B5 em função da diluição.

O aumento da concentração de nitrato e nitrogênio pode estar relacionada ao aumento na emissão de NO<sub>x</sub>. O biodiesel utilizado neste estudo apresenta número de cetano (NC=42), promovendo, neste caso, um pequeno deslocamento no intervalo de injeção.

Isto posto, ocorre 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 (Shameer and Ramesh et al., 2018; Caresana, 2011). Portanto, deve ser destacado que a concentração de nitrato e nitrogênio apresenta valores menos significativos para os combustíveis D100 e D100B5, sendo, neste caso, justificado pela menor emissão de NOx resultante da menor concentração de biodiesel nestas formulações. A formulação D85B15 apresenta valores estatisticamente próximos as formulações D75B25 e D70B30, sendo associado a concentração de 15% de biodiesel. Os dados pertinentes à formação de nitrito diferem estatisticamente para a formulação D70B30A pois indicam 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.

#### **Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia magna***

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 na Tabela 6, considerando o intervalo de 48 h após o início do teste.

**Tabela 6.** Resultados da toxicidade aguda: número total da imobilidade (n = 3). Resultado comparativo da taxa de imobilidade (%) de *Daphnia magna* a solução diluída de 0,10% com a concentração de HPAs

Combustível	Controle	5,0%	2,0%	1,0%	0,50%	0,10%	[HPAs] $\mu\text{gL}^{-1}$ (média)
D100	0	60	60	60	55	35	234,6633
D955B5	0	60	60	46	35	21	199,9533
D85B15	0	60	60	41	22	0	124,4833
D75B25	0	60	60	31	14	0	77,1167
D70B30	0	60	60	23	11	0	60,5767

\*Imobilidade média considerando somente as diluições de 1%, 0,50% e 0,10% e respectivo desvio padrão.

De acordo com os dados da Tabela 6, 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 dados apontam que a condição mais favorável para redução da imobilidade do organismo *Daphnia magna* consiste no aumento da adição de biodiesel. A correlação desses parâmetros permite afirmar que a melhor condição no estudo está associada à amostra do combustível D70B30, 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 ( $60,5767 \mu\text{gL}^{-1}$ ). Algumas pesquisas reportam a redução da concentração de HPAs na combustão de biodiesel quando comparada à combustão de diesel (Yilmaz et al., 2016; Yilmaz et al., 2022; Sekar and Praveenkumar, 2022), 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 X 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 D100 e blendas de biodiesel.

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

Combustível	Diluição 0,5%	Diluição 0,10%	[ HPAs ] $\mu\text{gL}^{-1}$	Imobilidade Média <sup>(1)</sup>
D100	$18,3333 \pm 1,1547^C$	$11,6667 \pm 3,5118^B$	$234,6633 \pm 24,3699^C$	$50,0000 \pm 4,5828^C$
D95B5	$11,0000 \pm 3,4641^B$	$7,0000 \pm 2,6457^B$	$199,9533 \pm 22,5825^C$	$34,0000 \pm 7,2111^{BC}$
D85B15	$8,6666 \pm 2,8867^A$	$0,0000 \pm 0,0000^A$	$124,4833 \pm 6,7400^B$	$20,3333 \pm 6,6583^{BC}$
D75B25	$8,6667 \pm 0,5773^A$	$0,0000 \pm 0,0000^A$	$77,1167 \pm 8,3024^A$	$11,1900 \pm 2,6457^A$

D70B30	3,6667± 1,5275 <sup>A</sup>	0,0000± 0,0000 <sup>A</sup>	60,5767± 3,7108 <sup>A</sup>	7,2066±1,8124 <sup>A</sup>
--------	-----------------------------	-----------------------------	------------------------------	----------------------------

Imobilidade média considerando somente as diluições de 0,50% e 0,10% e respectivo desvio padrão; <sup>(2)</sup> 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 X apontam que a condição mais favorável para redução da imobilidade do organismo *Daphnia magna* consiste na utilização de combustível Diesel 100 combinado a adição de biodiesel. A correlação desses parâmetros revelam a não observância de imobilidades para os organismos testes para valores de 10% de biodiesel (v/v) à menor diluição testada (0,1%), sendo possível relacionar os efeitos com a concentração média de HPA determinada neste estudo ( $60,5767 \mu\text{gL}^{-1}$ ). Os resultados do teste agudo com *Daphnia magna* apresenta fator de diluição 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%.

### **Quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e Fator de Equivalência Tóxica Total**

A Tabela 7 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. Para efeito comparativo, as concentrações de HPAs foram somadas e expresso como equivalentes de benzo[a]pireno como HPA de referência, sendo suas concentrações relativas ponderadas em

relação ao potencial carcinogênico de compostos individuais de HPA usando fatores de equivalência tóxica (TEF) conforme NISBET e LAGOY, 1992.

Tabela 7 – Concentrações médias de HPAs na água de absorção e Média do Fator de Equivalência Tóxica Total com respectivo desvio padrão.

Combustível	[HPAs] $\mu\text{g.L}^{-1}$	[TEF] $\mu\text{g.L}^{-1}$
D100	234,6633 $\pm$ 24,36 <sup>A</sup>	4,0015 $\pm$ 0,5235 <sup>A</sup>
D95B5	199,9533 $\pm$ 22,58 <sup>A</sup>	3,9152 $\pm$ 0,8832 <sup>B</sup>
D85B15	124,4833 $\pm$ 6,74 <sup>B</sup>	1,4716 $\pm$ 0,1747 <sup>C</sup>
D75B25	77,1167 $\pm$ 8,30 <sup>C</sup>	0,7123 $\pm$ 0,1151 <sup>C</sup>
D70B30	60,5767 $\pm$ 5,95 <sup>C</sup>	0,4506 $\pm$ 0,089 <sup>C</sup>

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 7, a concentração média de HPAs (234,66  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) para o diesel D100 A formação de HPAs está relacionada 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 pode ser observado com o aumento da adição de biodiesel no combustível. Os resultados das médias de concentrações de HPAs para todos os combustíveis analisados, produziu emissões estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ). 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 (Javala et al., 2010; Seriani, et al., 2015).

Os resultados sumarizados na Tabela 7 ( $p < 0,05$ ) apontam redução no valor do fator de toxicidade equivalente a partir da adição de biodiesel. A redução média de TEF observada pela adição de biodiesel (D75B25) foi de 74,96. Não obstante, os combustíveis avaliados apresentaram concentrações de HPAs de baixo peso molecular (2-3 anéis), como naftaleno, fluoreno, fenantreno e antraceno em todas as formulações de combustíveis.

Batistella et al. (2015); reporta que 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 7 apresentam concordância com os testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna*, sendo observada elevada imobilidade nas condições de uso do diesel puro. Os valores denotam concentração média mais acentuada de Benzo[g,h,i]perileno nos seguintes valores: D100A (7,18  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ); Benzo[a]pireno D100 (5,21  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). 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 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.

#### 4. CONCLUSÕES

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 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 biodiesel minimiza os impactos inerentes 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 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 empregando diesel puro, 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.

O reconhecimento da toxicidade dos gases de combustão de blendas de diesel e biodiesel no meio aquático permitirá evoluir o conhecimento a respeito dos efeitos aos organismos 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 aquático.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem a Universidade Regional de Blumenau-FURB, laboratório de cromatografia pela realização dos ensaios de cromatografia e quantificação de HPAs, a Universidade da Região de Joinville-Univille (SC/Brazil) pela realização dos ensaios de toxicidade aguda. Agradecimentos a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação em Santa Catarina/FAPESC - (Projeto X ) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/CNPQ - (Projeto Y ).

### **Conflitos de Interesse**

Os autores declaram que não têm interesses financeiros ou relações pessoais conhecidas que possam ter influenciado o trabalho relatado neste artigo. Os autores declaram também que não fizeram utilização de sistemas de inteligência artificial (IA) neste artigo científico e não autoriza o uso dos dados deste manuscrito para essa finalidade sem autorização da revista e dos autores deste artigo.

## **COVER LETTER**

Prezado Editor,

O presente manuscrito apresenta como proposta a construção de uma unidade piloto (coluna de absorção de leito fixo baseado no sistema de descarga molhada) empregado em embarcações marítimas e fluviais. Os gases de exaustão de embarcações marítimas e fluviais emitem 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, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). As embarcações marítimas e fluviais empregam como combustível carvão mineral e/ou óleo diesel, reconhecidamente poluentes devido a formação de material particulado e de muitos outros compostos orgânicos de exaustão do motor, como os PACs (Compostos Policíclicos Aromáticos) e POMs (Materiais Policíclicos Orgânicos)

A proposta deste estudo foi baseada no uso de embarcações com sistema de descarga molhada, com a configuração operacional de exaustão dos gases destas embarcações, ocorrer diretamente na água ou ainda, o sistema *scrubber* na absorção dos gases na água da exaustão e posterior descarte em alto mar.

O estudo foi dividido basicamente em cinco etapas: Construção de coluna de absorção em unidade piloto simulando experimentalmente um sistema de descarga molhada; avaliação dos combustíveis a serem utilizados (diesel e biodiesel como alternativa de utilização) para avaliação da emissão destes gases na água e os efeitos pontuais na qualidade da água (pH, turbidez, nitrato, nitrito, sulfato); identificação e quantificação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e sua toxicidade equivalente baseado principalmente nos HPAs de elevado peso molecular (HMW-PAHs contendo PAHs de cinco a sete anéis aromáticos), considerando seus efeitos mutagênicos/carcinogênicos; e teste de toxicidade aguda ao bioindicador aquático *Daphnia magna cladoceran crustaceanse* a diluições de 5; 1; 0,5 e 0,1%; e análise estatística dos resultados por análise de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de significância com auxílio do programa Statistica para Windows, versão 7.0, Statsoft.

Os dados obtidos, vislumbran a possibilidade de uso do biodiesel como combustível alternativo em embarcações marítimas e fluviais, visto que ocorre uma redução da concentração de HPAs conforme observado nos ensaios de cromatografia (diesel puro concentração média de PAHs total de 131,78  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ; diesel/biodiesel, concentração média de PAHs total de 60  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

A contribuição científica deste manuscrito se deve ao desenvolvimento de um protótipo de uma coluna de absorção em escala piloto para descarga molhada, que permite uma avaliação para diferentes composições de combustíveis, uma análise mais minuciosa sobre os efeitos do material particulado e na formação de compostos genotóxicos/carcinogênicos na água, 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. Neste sentido, torna-se importante mitigar o desenvolvimento de alternativas para reduzir as emissões atmosféricas em embarcações marítimas e fluviais em concordância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).

## LISTA DE REVISORES

**Revisor A:** O pesquisador tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Analítica Ambiental, Tratamentos de Águas e Efluentes Industriais e Polímeros. Estou atuando principalmente nos seguintes temas: Remediação Ambiental, Liberação de solutos, Química de Alimentos, Metais Tóxicos, Corantes Industriais, Adsorção de Poluentes Orgânicos, Adsorção de Gases, Aplicações de Polímeros, Tratamento de Águas e Efluentes Industriais e Análises de Traços.

**Revisor B:** O pesquisador tem experiência na área de Química, com ênfase em Análise de Traços e Química Ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: química aquática e de sedimentos, especiação de metais e metalóides, comportamento e destino de contaminantes orgânicos e inorgânicos no ambiente.

**Revisor C:** A pesquisadora tem experiência na área de Engenharia Química, atuando principalmente nos seguintes temas: fluidodinâmica computacional e simulação numérica de processos químicos e biotecnológicos com ênfase em escoamentos multifásicos e em microfluídica.

**Revisor D:** Tem experiência nas áreas de Engenharia Química, Engenharia Sanitária e Ambiental, e tecnologias de produção limpa.