

## XII-046 – ESTUDO DA LETALIDADE À *DAPHNIA MAGNA* PROVENIENTE DA ÁGUA DE ABSORÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO DE SOLUÇÕES DE DIESEL COM BIODIESEL PÓS-TRATAMENTO CATALÍTICO

**Iruana Maria Gruber<sup>(1)</sup>**

Acadêmica do quarto ano do curso de Engenharia Química da Universidade da Região de Joinville/Univille. Bolsista Iniciação Científica PIBIC.

**Karin Cruzetta<sup>(2)</sup>**

Acadêmica do quarto ano do curso de Ciências Biológicas da Universidade da Região de Joinville/Univille. Bolsista Iniciação Científica PIBIC.

**Aline Scheller<sup>(3)</sup>**

Professora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade da Região de Joinville/Univille.

**Cleiton Vaz<sup>(4)</sup>**

Engenheiro Químico/FURB. Professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade do Estado de Santa Catarina/CEO. Doutor em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC.

**Luciano André Deitos Koslowski<sup>(5)</sup>**

Engenheiro Químico/FURB. Professor do Departamento de Engenharia Sanitária da Universidade do Estado de Santa Catarina. Doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC.

**Endereço<sup>(5)</sup>:** Rua Alfredo Ross, 105 – Costa e Silva - Joinville - SC - CEP: 89217340 - Brasil - Tel: (47) 9170.4427 e-mail: lucianoandre@yahoo.com

### RESUMO

Os motores movidos a diesel são a maior fonte de poluição atmosférica do planeta. Muitas doenças pulmonares estão ligadas ao material particulado emitido pelos veículos a diesel incluindo poeira, fuligem e fumaça. O biodiesel é considerado um combustível não tóxico e biodegradável. A toxicologia ambiental é um campo interdisciplinar que lida com os efeitos dos compostos químicos nos organismos vivos. Os efeitos tóxicos podem ser divididos em dois tipos: carcinogênicos e não carcinogênicos. Um carcinogênico promove ou induz um tumor, ou seja, o crescimento e a divisão das células descontroladas ou anormais. Para avaliar a letalidade de *Daphnia Magna* foi utilizada uma coluna de absorção de leito empacotado, para absorver a fumaça dos gases de combustão do escapamento de um motor estacionário de ciclo de diesel de 4,2 CV, empregando-se comparativamente a combustão na presença e ausência de catalisador. Os resultados obtidos durante os testes sugerem que o uso de combustíveis fósseis pode agravar problemas ecológicos no que tange a emissão de poluentes. Nos ensaios realizados com o microcrustáceo *Daphnia Magna* após o intervalo de 48 horas de exposição à água de absorção de gases, diluição de 0,10%, exposição de 48 horas, para a condição de uso do diesel S10 e diesel S500 em blendas formuladas com 25% de biodiesel na presença de catalisador, obteve-se taxa de mortalidade igual a zero, sendo indicativo de uma opção menos tóxica e nociva ao meio ambiente.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Daphnia Magna*, Combustão, Diesel, Biodiesel.

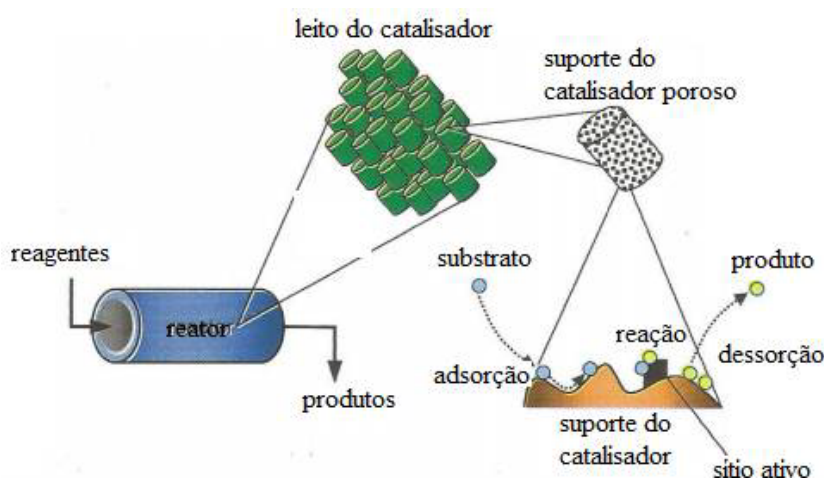
### INTRODUÇÃO

Os motores movidos a diesel são a maior fonte de poluição atmosférica do planeta. Muitas doenças pulmonares estão ligadas ao material particulado emitido pelos veículos a diesel incluindo poeira, fuligem e fumaça. O biodiesel é considerado um combustível não tóxico e biodegradável. Comparado ao óleo diesel, o biodiesel não produz enxofre, emite menos dióxido de carbono, monóxido de carbono e mais oxigênio. A maior quantidade de oxigênio livre conduz à combustão completa e uma emissão reduzida. As emissões do biodiesel são muito menores em comparação com as emissões de diesel, sendo assim promissor o uso dessa alternativa para a promoção de um ambiente menos poluído (Chincholkar, Srivastava et al. 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, 2011).

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 “saída molhada” ou “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 aquático. Esses compostos, principalmente CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), possuem reconhecido potencial tóxico aos organismos aquáticos mesmo em concentrações na faixa de ppt (partes por trilhão), além de alterarem o pH do meio. Os produtos resultantes da combustão incompleta do diesel apresentam potencial tóxico, sendo destaque a presença de alguns compostos policíclicos aromáticos (HPA's) gerados durante a combustão incompleta do diesel (Kooter, 2011).

A importância da catálise deve-se ao grande número de aplicações dos processos catalíticos, em particular na indústria química e petroquímica, na geração de energia, na despoluição de gases e águas para preservar o meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais (Topsoe, H.P., 2007). A Figura 1 apresenta 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 o processo de dessorção para a fase gasosa.



**Figura 1: Reator tubular de fluxo pistonado com recheio catalítico.**

Fonte adaptada: Topsoe, 2007.

A toxicologia ambiental é um campo interdisciplinar que lida com os efeitos dos compostos químicos nos organismos vivos. Os efeitos tóxicos podem ser divididos em dois tipos: carcinogênicos e não carcinogênicos. Um carcinogênico promove ou induz um tumor, ou seja, o crescimento e a divisão das células descontroladas ou anormais (Mihelcic, 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 é uma especialidade da toxicologia ambiental que se concentra no estudo dos impactos de xenobióticos na dinâmica de populações integradas em determinado ecossistema, geralmente excluindo os seres humanos (Klassen e Watkins, 2001).

A toxicologia ambiental tem como finalidade verificar as condições de risco para propor medidas preventivas, como o monitoramento ambiental, biológico e o controle das fontes emissoras de poluição. Para que isso ocorra é necessário conhecer as fontes de poluição, interações entre os poluentes, os mecanismos naturais de remoção dos mesmos, bem como fatores climatológicos e geográficos que poderiam aumentar ou diminuir os riscos (Passarelli, 2003).

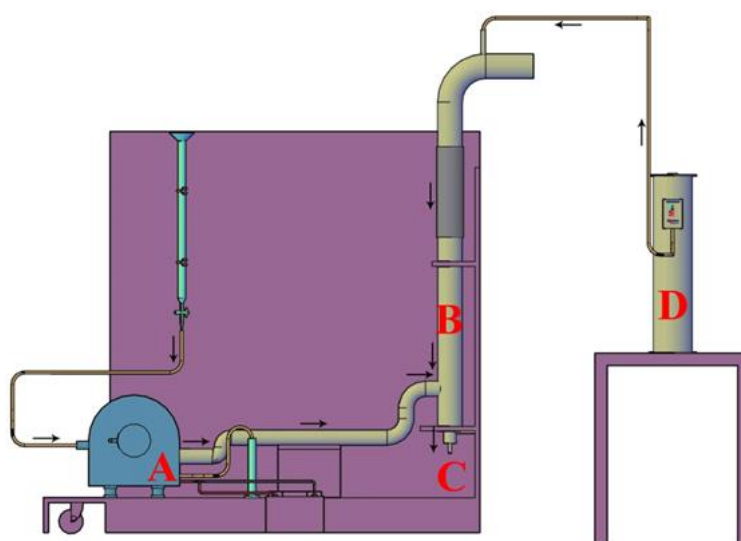
Este estudo tem como objetivo avaliar a redução da letalidade à *Daphnia Magna* proveniente da água de absorção de gases de combustão de soluções de diesel com biodiesel antes e depois de tratamento catalítico.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi avaliado a redução da letalidade à *Daphnia magna* da água de absorção dos gases proveniente da água de absorção de gases de combustão de soluções de diesel com biodiesel antes e depois de tratamento catalítico.

## SISTEMA DE COLETA DAS AMOSTRAS E ANÁLISES

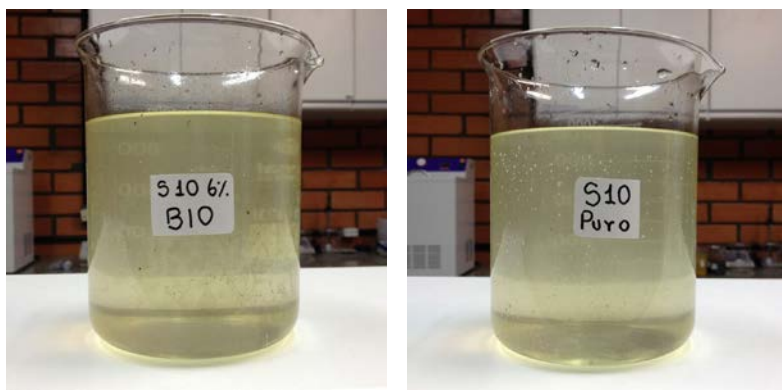
Para avaliar a letalidade de *Daphnia Magna* foi utilizada uma coluna de absorção de leito empacotado, para absorver a fumaça dos gases de combustão do escapamento de um motor estacionário de ciclo de diesel de 4,2 cv, empregando-se comparativamente a combustão na presença e ausência de catalisador. O equipamento utilizado nos testes (Figura 1) consiste em um motor estacionário (Branco 5,5 CV) conforme imagem A apresentada na Figura 1, com regime de rotação de aproximadamente 3000 rpm de modo a parametrizar os ensaios e assegurar os mesmos critérios de avaliação. O ajuste da rotação foi realizada empregando tacômetro da marca Minipa MDT-2238A. A alimentação do motor foi realizada por meio de uma mangueira de silicone conectada a uma bureta graduada com capacidade de 250 mL, preenchida com a formulação teste. A tubulação do escapamento foi acoplada a uma coluna de absorção de leito fixo (B), construída em aço inox 1.4529 não permitindo a contaminação da água com subprodutos do processo de combustão, sendo preenchida com material cerâmico. Adicionou-se água deionizada com fluxo contracorrente à coluna a vazão de aproximadamente 50 L.h<sup>-1</sup>, controlada por um rotâmetro.



**Figura 1 - Representação do equipamento. A - motor. B - coluna de absorção. C - ponto de coleta de água. D – deionizador.**

Os gases provenientes da combustão foram direcionados à coluna e absorvidos pela água conforme apresentado nas Figuras 2 (a) e 2 (b), sendo coletada no ponto C após um período de combustão de aproximadamente 10 minutos. Os experimentos foram realizados em triplicata com o processo de combustão do diesel durante um período de aproximadamente 10 minutos, sendo estabelecido como tempo zero o início de partida do motor a frio. Foram analisados os parâmetros pH (pHmetro HANNA HI 3221), turbidez (Turbidímetro HANNA HI 93703) e a metodologia empregada teve por objetivo manter um padrão sistemático das amostras coletadas, garantindo resultados fidedignos dos ensaios de toxicidade aguda com o microorganismo bioindicador *Daphnia magna*. As amostras conforme apresentado na Figura 2, provenientes do processo de absorção foram coletadas em um becker e armazenado em frascos de vidro borossilicato e mantidas resfriadas a 2-4°C por um período máximo de 4 horas até o início dos testes, visando manter as

características iniciais após o processo de absorção. Os testes para toxicidade aguda foram realizados conforme preconizado na norma 12.713:2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para ensaios com *Daphnia magna* (ABNT, 2009), sendo mensurada a taxa de letalidade após um período total de 48 horas de exposição. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Meio Ambiente (LMA) da Universidade da Região de Joinville no Campus de Joinville.



**Figura 2:** Amostras coletadas na base da coluna de absorção (a) diesel S10 +6% biodiesel (b) S10 puro.

O planejamento experimental dos combustíveis utilizados para os testes microbiológicos na presença e ausência de catalisador está ilustrado na Tabela 1.

**Tabela 1: Condições dos testes microbiológicos.**

Combustível	Sem catalisador	Com catalisador
Diesel S10	Sim	Sim
Diesel S10 6% biodiesel	Sim	Sim
Diesel S10 20% biodiesel	Sim	Sim
Diesel S10 25% biodiesel	Sim	Sim
Diesel S500	Sim	Sim
Diesel S500 6% biodiesel	Sim	Sim
Diesel S500 20% biodiesel	Sim	Sim
Diesel S500 25% biodiesel	Sim	Sim

O combustível diesel S10 apresenta o valor máximo de 10 ppm de enxofre e o combustível diesel S500 apresenta o valor máximo de 500 ppm de enxofre. Após 10 min da queima dos combustíveis, foi acionado o deionizador para fornecimento de água deionizada em fluxo contracorrente a passagem dos gases provenientes da combustão e no decimo primeiro minuto a água foi coletada para realização do teste com *Daphnia magna*. Inicialmente as concentrações empregadas neste estudo foram realizadas com diluições de 5%, 2%, 1%, 0,5% e 0,1% respectivamente, além dessas concentrações um padrão de referência foi avaliado.

## RESULTADOS

Os testes efetuados a partir da combustão do diesel S10 puro e com blendas de biodiesel, e diesel S500 puro com blendas de biodiesel, na ausência de catalisador e na presença de catalisador serão descritas neste capítulo.

## ENSAIOS DE pH e TURBIDEZ

Neste estudo, as amostras provenientes da combustão do diesel S10 e S500 e suas respectivas blends de biodiesel provenientes da solubilização dos gases em água deionizada utilizadas para os ensaios de pH e Turbidez são descritas na Tabela 2, comparativamente com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005 para cada parâmetro estudado.

**Tabela 2: Dados relativos ao pH e turbidez derivadas da solubilização dos gases em água deionizada.**

Combustão do diesel sem catálise	Parâmetro					Combustão do diesel com catálise
	pH	Turbidez (UNT)	Resolução CONAMA 357/2005	pH	Turbidez (UNT)	
Diesel S10	3,56	26,70	6,00-9,00 100 UNT	3,79	26,00	Diesel S10
S10 6% biodiesel	3,65	26,32	6,00-9,00 100 UNT	3,82	25,40	S10 6% biodiesel
S10 20% biodiesel	3,78	20,25	6,00-9,00 100 UNT	3,86	24,00	S10 20% biodiesel
S10 25% biodiesel	3,71	22,70	6,00-9,00 100 UNT	3,80	23,50	S10 25% biodiesel
Diesel S500	3,35	29,50	6,00-9,00 100 UNT	3,46	27,33	Diesel S500
S500 6% biodiesel	3,56	20,01	6,00-9,00 100 UNT	3,67	28,52	S500 6% biodiesel
S500 20% Biodiesel	3,57	20,07	6,00-9,00 100 UNT	3,70	27,20	S500 20% biodiesel
S500 25% biodiesel	3,50	24,46	6,00-9,00 100 UNT	3,72	28,00	S500 25% biodiesel

Com base na Tabela 2, percebe-se que os valores de pH extrapolaram o limite da Resolução CONAMA 357/2005 para o diesel puro e todas as concentrações de biodiesel, mas de acordo com o padrão normatizado nos ensaios de turbidez.

Conforme reportado na literatura, a adição de biodiesel ao diesel aumenta de forma sutil o pH das amostras (Brunetti, 2012). Analisando-se os resultados, o padrão esperado seria uma redução da emissão de poluentes primários. Os efeitos observados para os valores de pH obtidos nesta pesquisa denotam em um aumento no valor do pH, tanto para o processo de combustão sem catálise e com catálise. Os dados sugerem que a adição de biodiesel no diesel reduz a acidificação dos gases solubilizados das amostras em consequência das emissões de poluentes atmosféricos. Comparando-se os valores determinados na análise, comprova-se que a amostra de diesel S500 puro apresentou menor pH em relação às demais amostras, confirmando que a adição de biodiesel no diesel gera a redução nas emissões de compostos poluentes causadores da acidificação das amostras. Esta redução é consequência do elevado teor de enxofre e outros poluentes presentes no diesel S500 comparativamente ao diesel S10, que quando convertidos em ácido ocasionam a redução do pH da amostra. Baird (2002) reporta sobre a acidez na água, ocasionada devido a presença de poluentes primários, como dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono atmosférico dissolvido, provenientes de emissões atmosféricas.

As amostras para análises de turbidez foram obtidas em triplicata para cada combustível, minimizando os possíveis desvios do ensaio. Para obtenção das amostras manteve-se as variáveis do processo controladas, tais como rotação do motor, tempo de análise, tempo de pré-limpeza da coluna de absorção, temperatura na saída do motor e volume de amostra. O material particulado proveniente da combustão do óleo diesel é responsável pela turbidez na água absorvida, e deve diminuir com a adição de biodiesel. A adição de biodiesel ao diesel até certa porcentagem resulta em uma diminuição na emissão de NOx.

A adição de biodiesel ao óleo diesel resulta na fragmentação nas emissões de material particulado, contribuindo para a redução da poluição atmosférica. Neste trabalho não foi observado mudanças significativas



na turbidez da água tanto no processo sem catalisador como na presença do catalisador. Uma possível justificativa se deve a possível retenção de material particulado no interior da coluna e na própria superfície do catalisador, cujos efeitos podem ter resultado da turbidez acima do esperado. Com base nestes valores, a turbidez atendeu ao exigido pela Resolução Conama 357/2005 cujo valor máximo permissivo é de 100 UNT.

### ENSAIOS DE TOXICIDADE À *DAPHNIA MAGNA*

O bioensaio com o microcrustáceo *Daphnia magna* foi realizado conforme a ABNT NBR 12713 (2009). O presente método consiste na exposição de indivíduos jovens a várias concentrações pré-estabelecidas do agente tóxico por um período de tempo de 48 horas, com o objetivo de determinar a CE50 - concentração que causa imobilidade de 50% dos organismos expostos. A utilização de *Daphnia magna* para bioensaios são considerados os mais utilizados no âmbito internacional para a avaliação da toxicidade de produtos químicos presentes na água por serem facilmente cultivados em laboratório (SCHERBATE, 2014). 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 contendo 0% da água de absorção (água de cultivo) foi utilizada como padrão de ensaio, não sendo constatada mortalidade no intervalo de tempo de 48 horas de ensaio.

A tabela 3 apresenta uma relação da letalidade ao organismo *D. magna* com e sem o uso de catalisador para blendas de diesel S10 e biodiesel em diferentes concentrações. Da mesma forma, as variáveis supracitadas na tabela 3 foram consideradas para o diesel S500 conforme apresentado na tabela-4.

**Tabela 3: Letalidade à *Daphnia magna* para diesel S10 com blendas de biodiesel na presença e na ausência de catalisador.**

Concentrações	5%	2%	1%	0,5%	0,1%
Diesel S10 sem catalisador	100%	100%	100%	72,5%	25%
Diesel S10 com catalisador	100%	77,5%	72,5%	45%	2,5%
Diesel S10 + 6% biodiesel sem catalisador	100%	100%	85%	75%	55%
Diesel S10 + 6% biodiesel com catalisador	100%	100%	77,2%	52,5%	5%
Diesel S10 + 20% biodiesel sem catalisador	100%	100%	100%	100%	57,5%
Diesel S10 + 20% biodiesel com catalisador	100%	100%	50%	7,5%	0%
Diesel S10 + 25% biodiesel sem catalisador	100%	100%	80%	47,5%	22,5%
Diesel S10 + 25% biodiesel com catalisador	100%	100%	40%	35%	0%

**Tabela 4: Letalidade à *Daphnia magna* para diesel S10 com blendas de biodiesel na presença e na ausência de catalisador.**

Concentrações	5%	2%	1%	0,5%	0,1%
Diesel S500 sem catalisador	100%	100%	97,5%	95%	72,5%
Diesel S500 com catalisador	100%	85%	82,5%	60%	27,5%
Diesel S500 + 6% biodiesel sem catalisador	100%	100%	97,5%	92,5%	47,5%
Diesel S500 + 6% biodiesel com catalisador	100%	100%	77,5%	52,5%	5%
Diesel S500 + 20% biodiesel sem catalisador	100%	100%	100%	100%	40%
Diesel S500 + 20% biodiesel com catalisador	100%	100%	37,5%	10%	0%
Diesel S500 + 25% biodiesel sem catalisador	100%	100%	95%	85%	77,5%
Diesel S500 + 25% biodiesel com catalisador	100%	100%	32,5%	12,5%	0%

Para todas as concentrações estudadas o uso de catalisador apresentou uma redução na mortalidade à *D. magna*. O uso de catalisador apresenta-se como uma excelente alternativa para a redução da toxicidade dos gases gerados na combustão do diesel puro e blendas de diesel com biodiesel. Comparativamente, foi possível identificar a menor taxa de letalidade de *D. magna* do diesel S10 em relação ao diesel S500. Relacionando as combinações de diesel S10 e S500 com biodiesel primeiramente sem catalisador, as soluções que apresentaram maior toxicidade foram as de diesel S10 + 20% biodiesel e diesel S500 + 25% biodiesel. A formulação que apresentou toxicidade inferior foi à concentração de diesel S10 + 25% biodiesel. Considerando comparativamente a preparação de blendas de diesel com biodiesel e o uso de catalisador o diesel S500 + 25% de biodiesel demonstrou uma redução na letalidade enquanto o diesel S10 e diesel S500, ambos com 6% de biodiesel apresentaram potencial mais tóxico.

Comparativamente a diferença entre o Diesel S10 e o Diesel S500 é a concentração de enxofre presente no diesel, de 500 ppm (S-500) para 10 ppm (S-10). Os resultados apresentados nas tabelas 3 e 4 indicam que a adição de biodiesel reduz a quantidade de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e outros materiais particulados no processo de combustão minimizando a toxicidade decorrente da presença destas substâncias na água.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante os testes sugerem que o uso de combustíveis fósseis pode agravar problemas ecológicos no que tange a emissão de poluentes. Nos ensaios realizados com *Daphnia magna* no intervalo de tempo de 48 horas foi encontrada a menor taxa de letalidade na presença de catalisador, vislumbrando o processo de catálise como uma opção rentável ao meio ambiente por minimizar os efeitos de toxicidade decorrentes dos gases tóxicos solubilizados na água.

A aplicação de biodiesel promove uma variação na taxa de letalidade do microcrustáceo *D. magna*, sendo que o processo de combustão na ausência de catalisador (diesel S10 + 25% de biodiesel) apresentou menor letalidade. Na presença de catalisador, a mistura de diesel S500 + 25% biodiesel indicou menor taxa de letalidade. Deste modo quanto maior a concentração de biodiesel (redução de enxofre na formulação) menor a taxa de mortalidade encontrada..

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. NBR 12713 Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera) Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2011.
2. ANP. (2011). <http://www.anp.gov.br/?pg=59047&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1327357979291>.
3. BAIRD, C. Química Ambiental. 2. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
4. BRUNETTI, F. Motores de combustão interna. 3. ed.v. 1 e 2. São Paulo: Blucher, 2012.
5. CHINCHOLKAR, S. P. et al. Biodiesel as an Alternative Fuel for Pollution Control in Diesel Engine. Asian Journal of Experimental Sciences, v. 19, n. 2, p. 13-22, 2005.
6. KLAASEN, C.D. WATKINS. Absorção, Distribuição e Excreção dos Tóxicos. In: Toxicologia: A Ciência Básica dos. Tóxicos de Casaret e Doull. McGrawHill, 5ª Ed. pág. 79-100. 2001.
7. KOOTER, I. M., M. A. Vugt, and A. D. Jedynska. Toxicological characterization of diesel engine emissions using biodiesel and a closed soot filter. Atmos. Environ. 45: 1574–1580, 2011.
8. MIHELICIC, J.R. Fundamentals of Environmental Engineering. New York. John Wiley & Sons, 1999.
9. PASSARELLI, M. M. Toxicologia Ambiental. In: S. Oga (Ed.). Fundamentos de Toxicologia. São Paulo: Atheneu, Toxicologia Ambiental, p.474, 2003
10. SCHERBATE, V. G. Avaliação da toxicidade aguda de fotocatalisadores de nióbio em *Daphnia magna* e *E. Artemia salina*. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Graduação em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental, 2014. Disponível em: < [http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3134/1/CT\\_COQUI\\_2013\\_2\\_06.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3134/1/CT_COQUI_2013_2_06.pdf) >.
11. TOPSOE, H.P. The Role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts, Appl. Catal.A: General, 32,2,p.3, 2007.