

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**UMA AVALIAÇÃO HOLÍSTICA DE ASPECTOS TECNOLÓGICOS E
AMBIENTAIS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE DIFERENTES
MATÉRIAS-PRIMAS NO BRASIL**

Lays Camila de Sousa

Itajubá, 15 de maio de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

Lays Camila de Sousa

Uma avaliação holística de aspectos tecnológicos e ambientais da produção de biodiesel de diferentes matérias-primas no Brasil

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Engenharia de Energia

Área de Concentração: **Energia, Sociedade e Meio Ambiente**

Orientador: **Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**

Co-orientador: **Prof. Dr. Edgar Fernando Castillo Monroy**

Itajubá, 15 de maio de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Lays Camila de Sousa

Uma avaliação holística de aspectos tecnológicos e ambientais da produção de biodiesel de diferentes matérias-primas no Brasil

Dissertação aprovada por banca examinadora em **15 de maio de 2019**, conferindo ao autor o título de *Mestre em Ciências em Engenharia de Energia*.

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora (Orientador)

Prof. Dr. Edgar Fernando Castillo Monroy

Prof. Dr. Maria Luiza Grillo Renó

Prof. Diego M. Yepes Maya

Prof. Dr. Silvio De Oliveira Junior

Itajubá, 15 de maio de 2019

Dedicatória

À minha querida mãe, que não mediu esforços para que eu cumprisse mais esta etapa da minha vida.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender. ”

Marie Curie

RESUMO

SOUSA, L.C. de. (2019). *Uma avaliação holística de aspectos tecnológicos e ambientais da produção de biodiesel de diferentes matérias-primas no Brasil*, Itajubá, 171 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) - Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída – NEST, Universidade Federal de Itajubá.

Considerando a importância da produção de biodiesel no Brasil, principalmente, com o aumento da mistura obrigatória do biodiesel ao diesel, o presente trabalho visa à comparação da produção do biodiesel a partir de duas matérias-primas disponíveis no país, através das três rotas de produção distintas. A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) foi a metodologia utilizada para este estudo abrangendo as etapas de obtenção da matéria-prima até a produção do biodiesel, uma abordagem denominada “*Cradle to Gate*”. Foram determinados 6 cenários, a partir das matérias-primas de soja e palma por meio de 3 rotas tecnológicas: transesterificação homogênea, transesterificação heterogênea e transesterificação enzimática. Foi estabelecida uma unidade funcional de 1 MJ, utilizando o software SimaPro 7.0 ® e o método de avaliação dos impactos ambientais adotado foi o IMPACT 2002+. Foi calculado um indicador para caracterizar a renovabilidade do biodiesel, além disso, o método Cumulative Energy Demand foi utilizado para cálculo da eficiência energética do ciclo de vida (LCEE) do biodiesel. Todos os cenários apresentam eficiência energética e apresentam valores positivos indicando renovabilidade do biocombustível. O cenário da transesterificação heterogênea do óleo de palma tem o melhor desempenho para ambos os indicadores. Dentre as matérias primas os resultados indicaram a soja com maiores impactos ambientais. Para o biodiesel de soja as etapas com maiores contribuições são a etapa de cultivo devido as maiores emissões em função do consumo de fertilizantes e combustíveis fósseis e a etapa de extração do óleo pelo uso de solvente químico. Para a palma destacam-se as etapas de cultivo e a transesterificação principalmente pela produção e uso de vapor. A transesterificação homogênea apresentou maiores impactos em 09 das 15 categorias de impactos ambientais avaliadas, bem como em 3 das 4 categorias de

danos ambientais. A produção do biodiesel via transesterificação heterogênea a partir do óleo de palma apresentou o melhor desempenho.

Palavras-chave: Análise do Ciclo de Vida (ACV), Biodiesel, Rotas Tecnológicas, Soja, Palma.

ABSTRACT

SOUSA, L.C. de. (2018). *A holistic assessment of technological and environmental aspects of the production of biodiesel from different raw materials in Brazil*, Itajubá, 172 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) - Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída – NEST, Universidade Federal de Itajubá.

Considering the importance of biodiesel production in Brazil, especially with the increase of the obligatory biodiesel blending to diesel, this work aims at comparing the production of biodiesel from two raw materials available in the country, through the three production routes different. The Life Cycle Assessment (LCA) was the methodology used for this study covering the stages of obtaining the raw material until the production of biodiesel, an approach called "Cradle to Gate". Six scenarios were determined from soybean and palm raw materials using three technological routes: homogeneous transesterification, heterogeneous transesterification and enzymatic transesterification. A functional unit of 1 MJ was established using the software SimaPro 7.0 ® and the method of evaluation of the environmental impacts adopted was IMPACT 2002+. An indicator was calculated to characterize the biodiesel renewal, in addition, the Cumulative Energy Demand method was used to calculate the energy efficiency of the biodiesel life cycle (LCEE). All scenarios are energy efficient and have positive values indicating biofuel renewal. The scenario of the heterogeneous transesterification of palm oil has the best performance for both indicators. Among the raw materials, the results indicated soybean with greater environmental impacts. For soybean biodiesel the stages with the greatest contribution are the cultivation stage due to the higher emissions due to the consumption of fertilizers and fossil fuels and the stage of extraction of the oil by the use of chemical solvent. For the palm the stages of cultivation and transesterification are highlighted, mainly by the production and use of steam. Homogeneous transesterification had the greatest impact in 9 of the 15 categories of environmental impacts evaluated, as well as in 3 of the 4 categories of

environmental damages. The production of biodiesel via heterogeneous transesterification from palm oil presented the best performance.

Keywords: Life Cycle Assessment (LCA), Biodiesel, Technological Routes, Soybean, Palm.

SUMÁRIO

Capítulo 1	19
INTRODUÇÃO.....	19
1.1 OBJETIVOS.....	22
1.1.1 Objetivo Geral	22
1.1.2 Objetivos Específicos	22
1.2 Estrutura da dissertação	22
Capítulo 2	24
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 CENÁRIO ENERGÉTICO ATUAL NO BRASIL.....	24
2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS.....	26
2.3 BIODIESEL	29
2.4 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	31
2.4.1 Soja.....	34
2.4.2 Palma	37
2.5 Rotas Tecnológicas para produção de biodiesel.....	39
2.5.1 Transesterificação Homogênea.....	42
2.5.2 Transesterificação Heterogênea.....	45
2.5.3 Transesterificação Enzimática.....	48
2.6 ANÁLISE DO CICLO DE VIDA	51
2.6.1 Fases da ACV	52
2.7 ESTUDOS PRECEDENTES DA ACV DO BIODIESEL.....	66
Capítulo 3	72
METODOLOGIA.....	72
3.1 OBJETIVO E ESCOPO	72
3.1.1 Função do sistema	72
3.1.2 Unidade funcional e Fluxo de referência.....	72
3.1.3 Sistema de produto	73

3.1.4 Definição do critério de Alocação	86
Capítulo 4	88
ANÁLISE DO INVENTÁRIO DO CICLO DE VIDA.....	88
4.1 Coleta de dados.....	88
4.2 Inventário do biodiesel	88
4.3 Inventários da produção de biodiesel a partir do Óleo de Soja	89
4.3.1 Inventário da Etapa Agrícola.....	89
4.3.2 Inventário do Transporte dos grãos	91
4.3.3 Inventário da Etapa Industrial.....	93
4.3.4 Produção de biodiesel.....	95
4.4 Inventários da produção de biodiesel a partir do Óleo de Palma	100
4.4.1 Inventário da Etapa Agrícola.....	100
4.4.2 Inventário do Transporte dos cachos de frutos frescos.....	102
4.4.3 Inventário da Etapa Industrial.....	103
4.4.4 Produção de biodiesel.....	104
4.5 Aplicação do fator de alocação.....	108
Capítulo 5	110
AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS DO CICLO DE VIDA	110
5.1 Seleção e definição dos métodos e das categorias do impacto.....	110
5.2 Eficiência energética do Ciclo de Vida	112
5.3 Consumo de energia por etapas do Ciclo de Vida.....	113
5.4. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA	117
Capítulo 6	126
CONCLUSÕES	126
RECOMENDAÇÕES.....	127
REFERÊNCIAS	128
ANEXO A – INVENTÁRIOS COMPLEMENTARES	145
ANEXO B – ESQUEMA DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ESTERFIP-H.....	170

Lista de Figuras

Figura 1 - Oferta Interna de Energia no Brasil (%) – 2016.	24
Figura 2 - Uso global de energia	25
Figura 3 - Consumo de energia no setor de transportes por fonte.....	26
Figura 4 - Esquema das duas principais rotas de conversão de biocombustíveis.....	27
Figura 5 - Produção mundial de biocombustíveis – 2006 a 2016	28
Figura 6 – Evolução dos percentuais da mistura obrigatória de biodiesel.	31
Figura 7 - Potencialidade brasileira para produção de oleaginosas.....	33
Figura 8 – Distribuição das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil em julho 2018.	34
Figura 9 - Produção de soja no Brasil (toneladas) – Janeiro-Abril 2018	35
Figura 10 - Fases de extração do óleo de soja	36
Figura 11 - Fruto da Palma.....	37
Figura 12 - Etapas da produção e produtos da Cadeia Produtiva do óleo de Palma	39
Figura 13 - Reação geral de transesterificação	41
Figura 14 - Diagrama do processo de transesterificação homogênea	42
Figura 15 - Diagrama de fluxo esquemático do processo de transesterificação catalítica heterogênea.....	45
Figura 16 - Fluxograma simplificado do novo processo heterogêneo, Esterfif-H™	48
Figura 17 - Esquema da produção de biodiesel através da transesterificação enzimática	49
Figura 18 - Representação das etapas consideradas em um estudo de ACV	51
Figura 19 - Ciclo de Vida do biodiesel de soja.....	52
Figura 20 - Fases de uma ACV	53
Figura 21 - Procedimentos para coleta de dados e análise do inventário.	55
Figura 22 – Componentes e sequência da fase de Avaliação de impactos.....	56
Figura 23 – Relação entre os mecanismos ambientais e áreas de proteção.....	57
Figura 24 - Interação dos elementos da fase de interpretação com as outras fases da ACV.....	66
Figura 25 – Fronteira do sistema de produto para os cenários baseados na soja.	74
Figura 26 - Fronteira do sistema de produto para os cenários baseados na palma.....	74
Figura 27 - Subsistema do cultivo do grão de soja.....	76

Figura 28 - Sistema de transporte dos grãos.....	76
Figura 29 - Subsistema de extração e refino do óleo de Soja.....	77
Figura 30 - Subsistema de produção do biodiesel via rota homogênea	78
Figura 31 - Subsistema de produção do biodiesel via rota heterogênea.....	79
Figura 32 - Subsistema de produção do biodiesel via rota enzimática.....	80
Figura 33 - Fronteira etapa agrícola da palma.....	81
Figura 34 - Sistema de transporte dos CFF	82
Figura 35 - Subsistema de transporte dos CFF.....	83
Figura 36 - Subsistema de produção do biodiesel via rota homogênea.	84
Figura 37 - Subsistema de produção do biodiesel via rota heterogênea.....	85
Figura 38 - Subsistema de produção do biodiesel via rota enzimática.....	86
Figura 39 - Distância referência para transporte dos grãos de Soja	92
Figura 40 - Esquema de modelagem do processo de produção do biodiesel de soja catalisado por enzimas no Aspen Plus®.....	100
Figura 41 - Esquema da estequiometria da produção de biodiesel de óleo de palma ..	106
Figura 42 - Estrutura estequiométrica da produção de biodiesel de óleo de palma	107
Figura 43- Categorias de impacto midpoint e endpoint pela metodologia IMPACT 2002+.....	111
Figura 44 - Consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação homogênea do óleo de soja.....	114
Figura 45 - Consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação heterogênea do óleo de soja.....	114
Figura 46 - Consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação enzimática do óleo de soja.....	115
Figura 47 – Distribuição do consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação homogênea do óleo de palma.....	116
Figura 48 - Consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação heterogênea do óleo de palma.	116
Figura 49 - Consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação enzimática do óleo de palma.	117
Figura 50 - Resultados do cálculo das categorias de impacto "midpoint" por MJ de biodiesel produzido.	119
Figura 51 - Resultados encontrados para as categorias de danos por MJ de biodiesel produzido.....	121

Figura 52 – Distribuição das categorias de danos por etapas para o ciclo de vida do biodiesel homogêneo de Soja	122
Figura 53 - Distribuição das categorias de danos por etapas para o ciclo de vida do biodiesel heterogêneo de Soja	123
Figura 54 - Distribuição das categorias de danos por etapas para o ciclo de vida do biodiesel enzimático de Soja	123
Figura 55 - Resultados encontrados para as categorias de danos por etapa do biodiesel homogêneo de Palma.....	124
Figura 56 - Resultados encontrados para as categorias de danos por etapa do biodiesel heterogêneo de Palma.....	124
Figura 57 - Resultados encontrados para as categorias de danos por etapa do biodiesel enzimático de Palma.....	125

Lista de Tabelas

Tabela 1- Características de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel	33
Tabela 2 - Área, produção e rendimento médio - confronto das safras de 2017 e das estimativas para 2018	35
Tabela 3 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de soja.....	37
Tabela 4 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de palma	38
Tabela 5 - Condições do processo de obtenção de biodiesel através da transesterificação homogênea básica.....	43
Tabela 6 - Características da catálise básica da transesterificação homogênea	44
Tabela 7 – Vantagens e desvantagens do catalisador heterogêneo ácido.....	47
Tabela 8 – Alguns tipos de lipases imobilizadas mais comercialmente utilizadas na produção de biodiesel.....	50
Tabela 9 – Exemplo de classificação dos impactos.....	64
Tabela 10 - Estudos precedentes sobre ACV das diferentes rotas de produção de biodiesel.....	68
Tabela 11 - Inventário de cultivo de soja	89
Tabela 12 - Inventário da etapa de transporte.....	92
Tabela 13 - Inventário da etapa de extração de óleo de soja	93
Tabela 14 - Inventário da etapa de refino de óleo de soja.	94
Tabela 15 - Inventário da produção de biodiesel por transesterificação homogênea.	95
Tabela 16- Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel	96
Tabela 17 - Inventário da produção de biodiesel via catálise heterogênea	98
Tabela 18 - Inventário da produção de biodiesel por transesterificação enzimática	99
Tabela 19 - Inventário de cultivo de palma	101
Tabela 20 – Inventário do subsistema de transporte.....	102
Tabela 21 – Inventário do subsistema de extração	103
Tabela 22 – Inventário do subsistema de refino	104
Tabela 23 – Inventário da produção de biodiesel de palma	105
Tabela 24 - Inventário da produção de biodiesel via catálise heterogênea	107
Tabela 25 - Inventário da produção de biodiesel via catálise enzimática	108
Tabela 26 – Preços para alocação econômica do biodiesel de soja e palma e subprodutos	108

Tabela 27 - Fatores de alocação do biodiesel de palma.	109
Tabela 28- Resultados dos indicadores	113
Tabela 29 - Resultados dos impactos ambientais para as categorias "midpoint" por MJ de biodiesel produzido.....	118
Tabela 30 - Resultados encontrados para as categorias de danos por MJ de biodiesel produzido.....	120

Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGLs	Ácidos Graxos Livres
ACV	Análise do Ciclo de Vida
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês, “ <i>American Society for Testing and Materials</i> ”).
AP	Potencial de acidificação
CFC	Clorofluorcarboneto
CFF	Cachos de Fruto Fresco
DCB	Diclorobenzeno
ERenEf	Eficiência da Renovabilidade de Energia
FEC	Conteúdo Energético do Combustível
COVNM	Compostos orgânicos voláteis não metânicos
<i>DALY</i>	Anos de vida perdidos ajustados por incapacidade (do inglês “ <i>Disability Adjusted Life Years</i> ”)
CED	Demanda Acumulada de Energia (do inglês, “ <i>Cumulative Energy Demand</i> ”)
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
GEE	Gases de Efeito Estufa
GWP	Potencial de aquecimento global (do inglês, “ <i>Global Warming Potential</i> ”)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFP	Instituto Francês de Petróleo
LCEE	Eficiência Energética do Ciclo de Vida (do inglês, “ <i>Life Cycle Energy Efficiency</i> ”)
LUC	Mudanças no uso da terra (do inglês, “ <i>land use change</i> ”)

ODP	Depleção da camada de Ozônio (do inglês " <i>Ozone Depletion Potential</i> ")
PDF	Fração de espécies potencialmente desaparecidas (do inglês, " <i>Potentially Disappeared Fraction</i> ")
PDE	Plano Decenal de Expansão de Energia
R-11	Gás Refrigerante
TKM	Unidade de medida equivalente ao transporte de uma tonelada de carga à distância de um quilômetro

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Atualmente, é cada vez maior a demanda por combustíveis líquidos alternativos, como consequência do aumento na participação no setor de transportes e no consumo global de energia.

Segundo o Status do Relatório Global 2017 (REN21, 2017) o biodiesel e o etanol se destacam como biocombustíveis para o transporte. No Brasil é cada vez maior a participação do biodiesel na matriz energética em função, principalmente, do aumento da porcentagem da mistura obrigatória do país. E sendo o setor de transporte majoritariamente rodoviário, viabilizar a produção desse biocombustível em larga escala, de forma ambientalmente correta, é um desafio.

O biodiesel é um importante biocombustível que pode ser substituto do diesel e usado diretamente em motores com pouca ou nenhuma modificação. Apresenta benefícios ambientais como a biodegradabilidade, não toxicidade e é livre de componentes carcinogênicos, além disso, com o aumento da porcentagem de adição obrigatória, a sua produção aumenta e conseqüentemente o número de empregos nas áreas de cultivo da matéria prima e nas indústrias, com mão de obra qualificada.

O Brasil é o segundo maior país produtor mundial de biodiesel e sua produção em 2017 foi de 4,3 bilhões de litros. Para 2018 estima-se que a produção brasileira total de biodiesel seja de 5,4 bilhões de litros, consequência do acréscimo da fração de biodiesel no diesel em 10% (USDA, 2018).

Recentemente diversas iniciativas governamentais foram lançadas a fim de incentivar investimentos privados no setor de produção e abastecimento de combustíveis, as quais foram desenvolvidas com base da intensa interação e troca de informações entre agentes econômicos, sociedade e governo, verificando em conjunto os obstáculos, necessidades e oportunidades para ampliação da infraestrutura do setor (ANP, 2017).

Em 2017, instituída pela Lei nº 13.576/2017, foi criado o Renovabio, que visa fornecer e contribuir com ferramentas para cumprir os compromissos firmados pelo Brasil no Acordo de Paris; incentivar a expansão dos biocombustíveis na matriz energética, enfatizando a regularidade do abastecimento de combustíveis; e por fim, assegurar a previsibilidade para o mercado de combustíveis incentivando aos ganhos de eficiência energética e redução de emissões de gases de efeito estufa na produção, comercialização e uso de biocombustíveis (ANP,2018).

O Brasil em função da sua condição edafoclimática é um país com um potencial enorme na produção de biomassa para fins energéticos. Um aspecto relevante na produção de biodiesel é a obtenção da matéria prima, uma vez que a mesma é fator determinante no custo final. Várias pesquisas são realizadas a respeito das matérias primas a fim de buscar novos insumos para a produção de biodiesel.

O país apresenta uma vasta variedade de culturas oleaginosas que podem ser utilizadas como matéria prima para produção de biodiesel tais como algodão, girassol, mamona, dendê, porém o país utiliza a soja de forma predominante, representando 72% da produção (ANP,2018). Assim, a soja é a oleaginosa com maior área plantada no país, sendo a região Centro-Oeste a maior produtora (MAPA,2017).

A cultura de palma é cultivada predominantemente na região Norte do Brasil e apresenta grande potencial como matéria-prima para produção de biodiesel por deter de um índice elevado de óleo, alta produtividade agrícola, além de dispor de ampla aplicação em outros setores. Sob o aspecto ambiental, o cultivo da palma pode ser utilizado para a recuperação de áreas desmatadas (BIODIESELBR, 2018). Apesar do potencial, a palma (dendê) apresenta uma contribuição irrisória na produção brasileira (ANP, 2018).

Em relação a tecnologia empregada na obtenção do biodiesel, atualmente, a rota convencional de produção é a transesterificação via catálise homogênea básica, utilizando álcool metílico. Novas tecnologias comerciais têm sido empregadas mundialmente. As rotas tecnológicas enzimática e heterogênea vêm sendo desenvolvidas a fim de tornar a produção de biodiesel mais limpa e competitiva.

Com a crescente demanda de biodiesel, é necessário que o Brasil invista em pesquisas mais aprofundadas sobre os aspectos ambientais, socioeconômicos e energéticos dos combustíveis produzidos através de diversas matérias-primas, bem como sobre as rotas de transesterificação empregadas no processo (BIODIESELBR, 2011).

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) surge como uma ferramenta holística para identificação e quantificação de danos potenciais associados a produção do biodiesel. A cadeia abrange todos os estágios da produção desde a etapa de extração da matéria-prima até o seu uso final, através de uma abordagem conhecida como “do berço ao túmulo”.

Foi realizada uma pesquisa sobre os possíveis impactos ambientais de diferentes rotas tecnológicas para produção de biodiesel: catálise homogênea, catálise heterogênea e enzimática. Diversas referências foram encontradas para produção de biodiesel a partir da transesterificação via catálise homogênea básica, no contexto brasileiro. Foram selecionadas cinco (5) referências para catálise enzimática dentre elas, apenas dois (2) trabalhos apresentam condições brasileiras para a obtenção de biodiesel a partir da soja. A rota de produção heterogênea ainda apresenta um grande desafio e sua produção encontra-se ainda, no Brasil, em fase de estudo. A partir das pesquisas realizadas, nenhum estudo de ACV sobre a rota tecnológica heterogênea foi encontrado na literatura.

Este estudo foi desenvolvido visando à comparação da produção do biodiesel a partir de duas matérias-primas disponíveis no país, soja e palma, através das três rotas de produção distintas, partir das análises e resultados da ACV.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Utilizar a Análise do Ciclo de Vida (ACV) para avaliar e comparar os impactos ambientais das principais rotas tecnológicas de produção do biodiesel, utilizando matérias-primas distintas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica acerca da situação energética atual, os biocombustíveis, dando relevância ao biodiesel, e as metodologias da Análise do Ciclo de Vida;
- Avaliar e comparar os impactos ambientais da etapa de cultivo das matérias primas estudadas sendo elas: soja e palma;
- Avaliar e comparar os impactos ambientais das diferentes tecnologias de produção de biodiesel (transesterificação homogênea, heterogênea e enzimática) utilizando ACV;
- Avaliar e comparar a eficiência energética dos ciclos de vida completos (etapa agrícola mais etapa tecnológica) utilizando ACV.

1.2 Estrutura da dissertação

Capítulo 1

O capítulo 1 apresenta uma Introdução expondo as considerações iniciais do tema proposto, os objetivos, geral e específicos e a estrutura da dissertação.

Capítulo 2

No capítulo 2 realiza-se uma breve revisão bibliográfica sobre o cenário energético atual brasileiro, a participação dos biocombustíveis e principalmente sobre o biodiesel. E

apresentada uma revisão acerca das matérias-primas para produção do mesmo, em especial a soja e a palma. Apresenta-se também uma revisão bibliográfica das rotas tecnológicas para a produção de biodiesel. O capítulo apresenta ainda uma revisão bibliográfica sobre a ferramenta de gestão ambiental Análise do Ciclo de Vida (ACV).

Capítulo 3

No capítulo 3 é apresentada a metodologia empregada neste trabalho, a ferramenta computacional utilizada, os cenários propostos para esse estudo, limites do sistema e unidade funcional.

Capítulo 4

Nesse capítulo serão apresentados os inventários relativos aos processos dos cenários propostos.

Capítulo 5

No capítulo 5 apresentam-se os resultados da Análise do Ciclo de Vida (ACV) para cada cenário proposto no que diz respeito aos impactos ambientais das rotas tecnológicas de produção de biodiesel

Capítulo 6

No capítulo 6 foram apresentadas as principais conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CENÁRIO ENERGÉTICO ATUAL NO BRASIL

Para que haja sustentabilidade econômica em um país é necessário que o mesmo disponha de capacidade de prover logística e energia para o crescimento do mesmo com segurança e condições que sejam competitivas e ambientalmente corretas (TOLMASQUIM, 2012). Sendo o suprimento de energia um aspecto importante a considerar.

De acordo com o estudo do Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE 2026), desenvolvido pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), nos próximos dez anos a demanda total do consumo de energia do país deverá crescer 1,9% ao ano, chegando a 309,1 milhões de tep em 2020, portanto empregar novas fontes de energia que contribuam para satisfazer esta demanda torna-se indispensável.

O Brasil apresenta uma grande diversificação em sua Matriz Energética atual e, apesar das fontes não renováveis de energia serem predominantes, as fontes renováveis apresentam uma grande participação, mantendo-se entre as mais elevadas do mundo (Fig. 1).

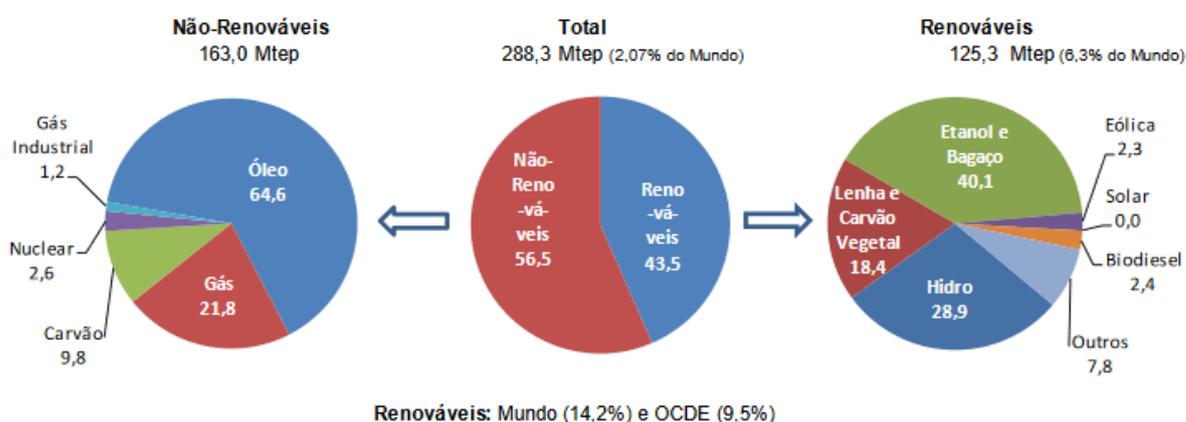


Figura 1 - Oferta Interna de Energia no Brasil (%) – 2016.
Fonte: Resenha Energética Brasileira, 2017.

Atualmente o Brasil possui 162,97 GW de potência elétrica instalada, segundo o Banco de Informações de Geração, da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Considerando a importação, a capacidade instalada da Matriz Energética Brasileira atinge 171,14 GW, dos quais 79 % correspondem a fontes renováveis (principalmente de origem hídrica) (ANEEL,2019). O país dispõe de um dos maiores potenciais energéticos renováveis do mundo, capaz de garantir sua autossuficiência, através da irradiação solar, potencial hidráulico, a força do vento e principalmente da biomassa. Em virtude da grande capacidade instalada e das condições de solo e clima, o Brasil se destaca na produção mundial de biocombustíveis (TOLMASQUIM, 2012).

Na matriz energética global, a energia renovável contribui pouco no setor de transportes, apenas cerca de 3,1% do consumo total (Fig. 2) (REN21, 2018). O setor de transportes representa um terço da demanda global de energia e 14% das emissões globais de gases de efeito estufa (IRENA 2018).

Atualmente, praticamente toda a contribuição da energia renovável no setor de transportes vem dos biocombustíveis convencionais derivados de grãos e oleaginosas, principalmente bioetanol e biodiesel (IRENA,2018b).

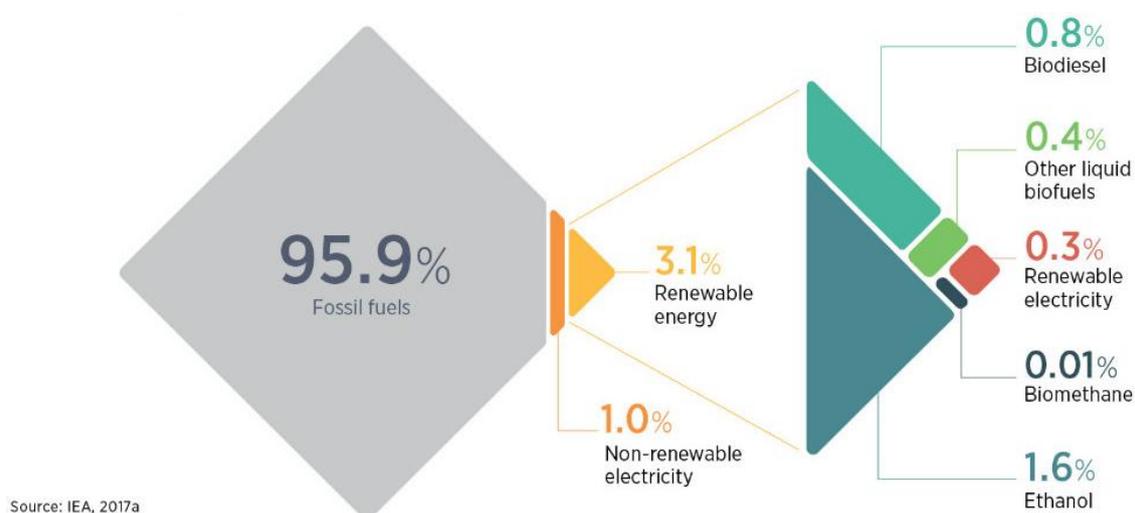


Figura 2 - Uso global de energia
Fonte: IRENA, 2018c.

Na matriz energética brasileira, o setor de transportes é responsável por 32,7% do consumo final de energia. A contribuição da energia renovável nesse setor é de 20%, dos quais 16,4% correspondem ao uso de etanol e 3,3% no uso de biodiesel (Fig. 3). Com uma das maiores redes rodoviárias do mundo, o tráfego nacional de cargas no

Brasil é intensamente dependente do modo rodoviário (aproximadamente 61,1% da atividade de carga do País) (APEXBRASIL, 2018).

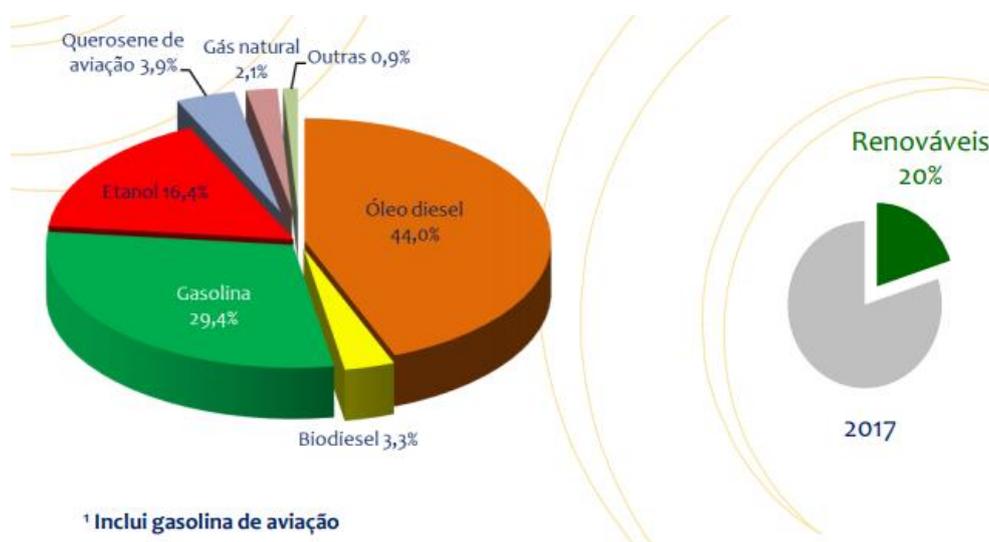


Figura 3 - Consumo de energia no setor de transportes por fonte.
Fonte: BEN, 2018.

2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

A crescente demanda de energia e a necessidade da redução da emissão de gases de efeito estufa (GEE) impulsionaram o viés da matriz energética mundial para as fontes de energias renováveis. Dentre as alternativas mais eficientes destacam-se os biocombustíveis, tanto do ponto de vista ambiental, como econômico e social.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), “biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia”.

Os biocombustíveis podem ser classificados como primários e secundários. Primários são considerados aqueles obtidos através de matérias-primas celulósicas como plantas lenhosas e resíduos secos, já os biocombustíveis classificados como secundários podem ser subdivididos em três gerações. O etanol produzido a partir de culturas alimentares com abundância em amidos, como a cana de açúcar e o biodiesel derivado de oleaginosas, como a soja, são classificados como os biocombustíveis de primeira geração. A segunda geração integra o bioetanol proveniente de resíduos agroindustriais,

lignocelulósicos, como o bagaço da cana e o biodiesel obtido de gorduras animais residuais. O biocombustível de terceira geração é produzido a partir de cianobactérias, microalgas e outros micróbios (RODIONOVA et al., 2017).

Diversas rotas tecnológicas podem ser empregadas no processo de conversão da biomassa em biocombustível, as quais podem ser classificadas em primeira e segunda geração, onde os métodos convencionais de produção como a transesterificação e a fermentação são consideradas rotas de primeira geração e pirólise e gaseificação como rotas de conversão de segunda geração. A Figura 4 mostra as principais rotas de conversão dos biocombustíveis: a rota termoquímica e a rota bioquímica.

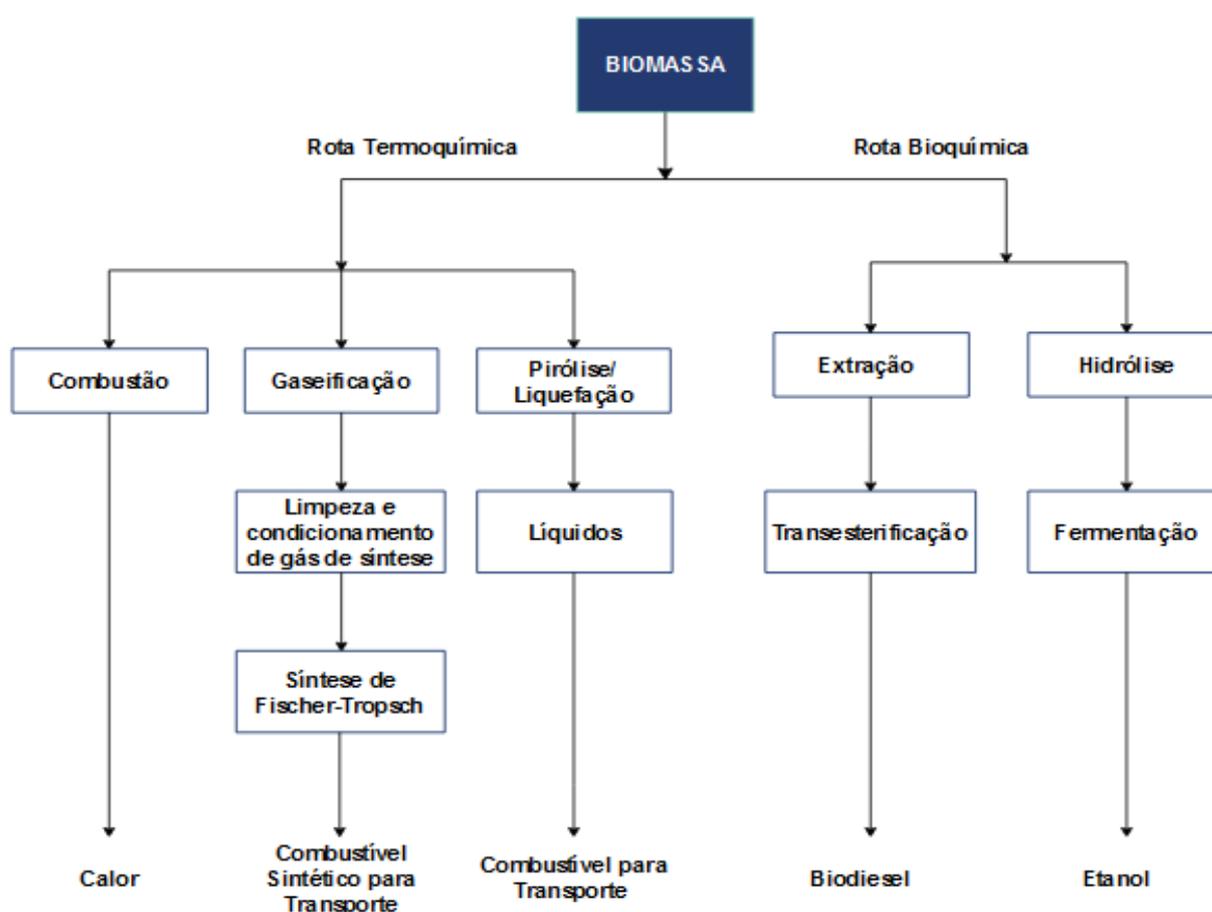


Figura 4 - Esquema das duas principais rotas de conversão de biocombustíveis.
Fonte: Adaptado de DAMARTZS; ZABANIOTOU, 2011.

Os produtos mais relevantes dos biocombustíveis podem apresentar-se em forma gasosa, líquida ou sólida. O etanol e o biodiesel são os dois principais biocombustíveis líquidos utilizados no Brasil (ANP, 2017).

O etanol pode ser definido como um combustível à base de álcool produzido a partir de amidos e açúcares através da fermentação dos mesmos e pode ser obtido também a partir de matérias-primas celulósicas como resíduos agrícolas e plantas lenhosas (US DEPARTMENT OF ENERGY, 2013). A “*National Biodiesel Board*” define tecnicamente o biodiesel de acordo com a ASTM D 6751 como um “combustível monoalquílico de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais”. Os maiores produtores de biocombustíveis são Estados Unidos e Brasil que representam 70% da produção total seguidos por Alemanha, Argentina, China e Indonésia (REN21, 2017).

Contextualizando a situação mundial, a produção de biocombustíveis aumentou cerca de 2% no ano de 2016, atingindo 135 bilhões de litros (Fig. 5). Nota-se ainda na Figura 5, que houve uma queda na produção de etanol no Brasil em 2016 e a produção do biodiesel também caiu, em 3%, o que “resultou de uma queda na demanda por consumo de diesel ligado à redução no nível reduzido de atividade comercial” (REN21, 2017).

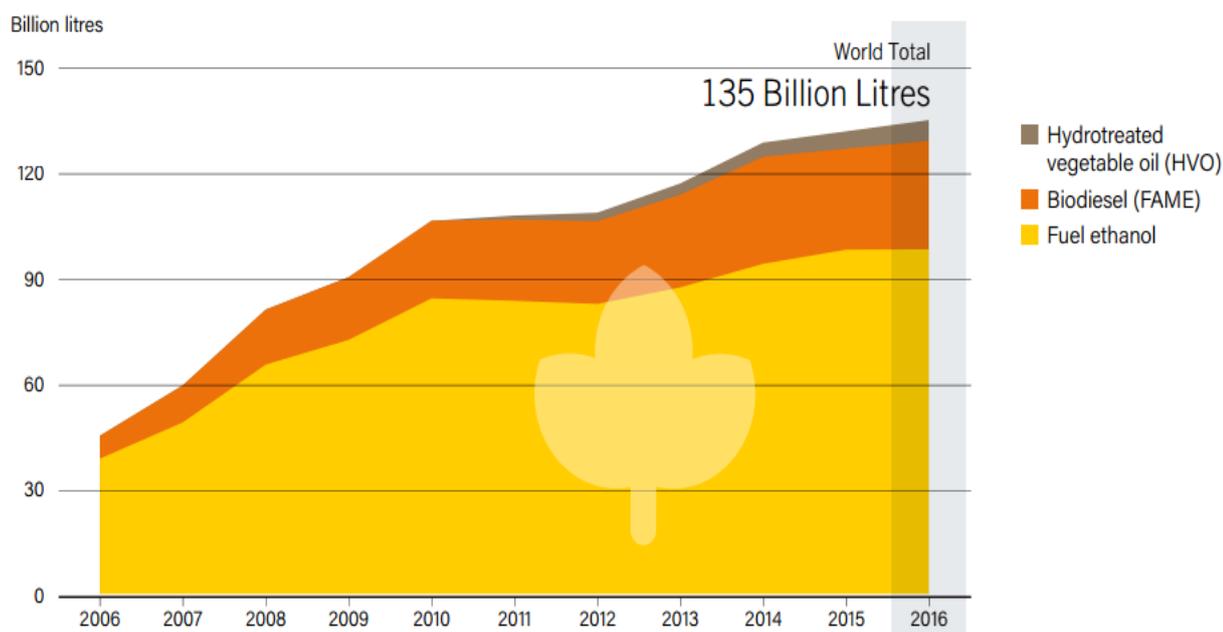


Figura 5 - Produção mundial de biocombustíveis – 2006 a 2016

Fonte: REN21, 2017.

Com a ascensão do biodiesel como biocombustível, o Plano Decenal de Expansão de Energia 2026 (PDE 2026) prevê um acréscimo na sua produção em função, principalmente, do aumento na demanda de biocombustíveis e do aumento da mistura percentual obrigatória biodiesel/diesel nos próximos anos.

2.3 BIODIESEL

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biodiesel como:

“Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna, ou conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil (ANP, 2005) ”.

A primeira patente do biodiesel, ou seja, da utilização de ésteres como combustível, foi outorgada ao pesquisador G. Chavanne, da Universidade de Bruxelas na Bélgica, no ano de 1937. Ele relatou o processo de transesterificação em meio ácido de óleo de palma. Porém, o primeiro uso do termo “biodiesel” ocorreu em 1988 em artigo científico chinês (KNOTHE et al., 2006).

Muitas são as vantagens do biodiesel em relação ao diesel, dentre elas, o fato de ser isento de enxofre e compostos aromáticos, possibilitando uma combustão mais limpa e sem geração de dióxido de enxofre (SO₂) e de compostos cancerígenos (LI et al., 2010). A composição química homogênea e a presença de oxigênio favorecem uma combustão mais completa e eficiente, o que resulta na redução na emissão de poluentes: material particulado (66%), hidrocarbonetos (45%), e monóxido de carbono, CO (47%) (SHUMAKER; CROFCHECK, 2007).

No Brasil, em 4 de dezembro de 2004 foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), sendo seu principal objetivo a obtenção e utilização do biodiesel de forma viável, técnica e economicamente, focando na inclusão social e no desenvolvimento regional. Algumas diretrizes foram essenciais para o programa: propiciar a inclusão social através da instituição de um programa sustentável, assegurar preços competitivos, qualidade e suprimento, produzir o biodiesel a partir de diferentes oleaginosas a fim de consolidar as potencialidades regionais para a produção de matéria prima. (MDA, 2017).

O PNPB estabelece as regras, padrões, planos, programas, incentivos fiscais e subsídios para produção e consumo de biodiesel. Os incentivos fiscais e os subsídios concedidos pelo PNPB procuram favorecer os aspectos socioeconômicos, como a inclusão da agricultura familiar, a diversificação das matérias-primas e a produção de biodiesel a partir de óleo produzido nas regiões mais pobres do país (Nordeste e Norte) (ALVES et al., 2017).

A lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005 que incorporou os biocombustíveis provenientes de óleos e gorduras na matriz energética brasileira foi a principal ação legal do PNPB.

O biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com o óleo diesel em qualquer proporção. A nível internacional, a identificação da concentração do biodiesel na mistura utiliza a nomenclatura BXX, em que XX corresponde ao percentual, em volume, do biodiesel na mistura biodiesel/diesel. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de Biodiesel, respectivamente (BIODIESELBR, 2006). Atualmente o mercado de combustíveis apresenta quatro níveis de concentração:

- Puro (B100)
- Misturas (B20 – B30)
- Aditivo (B10)
- Aditivo de Lubricidade (B2)

Em 2016, foi sancionada a Lei nº 13.263, que delibera a respeito dos novos percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Obrigatoriamente, a partir de março de 2018, 10% (mistura B10) de biodiesel são adicionados atualmente ao óleo diesel comercializado a qualquer consumidor (MME, 2018). O aumento foi aprovado, em dezembro de 2017 pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), antecipando em um ano o prazo máximo determinado pela lei (Fig. 6). A partir da execução de ensaios em motores a diesel, a norma autoriza ao Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aumentar a mistura obrigatória em até 15% (ANP, 2016, p.2)

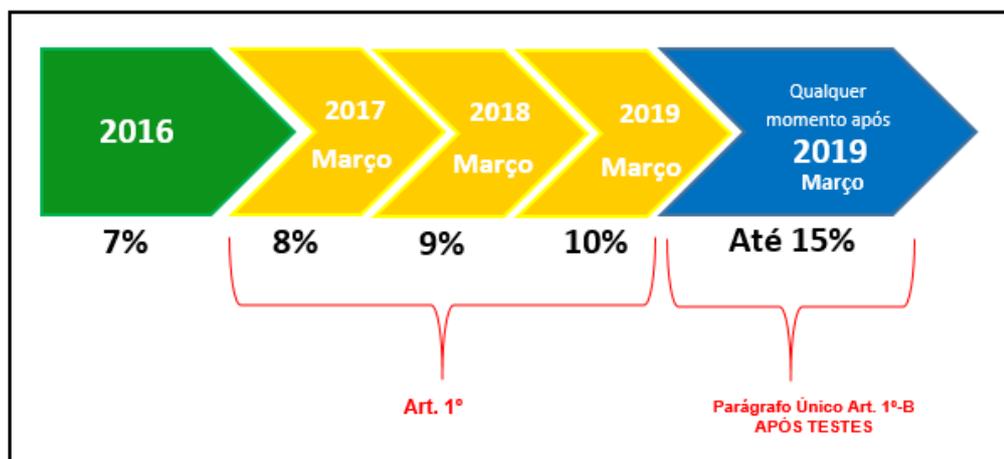


Figura 6 – Evolução dos percentuais da mistura obrigatória de biodiesel.

Fonte: ANP, 2016.

A necessidade de inserir matérias-primas na indústria do biodiesel ficou ainda mais perceptível, com o acréscimo da porcentagem do biodiesel no diesel para 8% em 2017. Com a finalidade de atender à demanda gerada, e ainda minimizar os riscos de fornecimento entre as indústrias alimentícias e energéticas, de uma provável divergência no uso de terra, o que poderá acontecer com a soja, se sozinha, a mesma tiver que sustentar a geração do adicional ao diesel. (BASTOS et al., 2015).

Diversas matérias primas podem ser empregadas na produção de biodiesel, como por exemplo óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. As algas também vêm se destacando como matéria-prima, sendo estas uma das melhores fontes de óleo devido ao seu elevado rendimento e características. Porém o alto custo tem dificultado a produção de biodiesel a partir do óleo de algas e a redução do mesmo, sem afetar a produtividade e a qualidade do biodiesel, necessita de melhores estudos (CHEN, et al., 2018).

2.4 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Na obtenção do biodiesel o elemento mais significativo de toda cadeia produtiva é a matéria prima. Todos os lipídeos são classificados como apropriados para produção de biodiesel seja ele de origem animal ou vegetal. Diversos aspectos devem ser considerados para avaliar qual matéria-prima tem maior potencial para produção comercial do biodiesel tais como custo, disponibilidade e propriedades de armazenamento (KNOTHE et al., 2006).

As matérias-primas para produção de biodiesel são compostas por triglicerídeos, como os óleos vegetais e gorduras animais, óleos e gorduras residuais e o óleo de algas (MLADENOVIC et al., 2018).

Algumas fontes para extração de óleo vegetal, com potencial para ser utilizado na produção de biodiesel, são: baga de mamona, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, grão de soja, semente de canola, entre outras. O sebo bovino, os óleos de peixes e a banha de porco são exemplos de gorduras animais. Fontes prováveis dos óleos e gorduras residuais são: frituras de produtos alimentícios, esgotos municipais e águas residuais de processos de indústrias alimentícia (HOLANDA, 2004). O interesse pelos óleos de microalgas tem aumentado de forma significativa, pois é matéria prima que vem ganhando relevância para geração de biodiesel (LOPES et al., 2014). As microalgas atraem atenção em razão de vantagens tais como suas altas taxas de crescimento, altas eficiências fotossintéticas, em relação às plantas terrestres, além da viabilidade de serem cultivadas em terras não aráveis para cultivo ou até mesmo em alto mar (MARKOU; NERANTZIS, 2013). Porém, para que o biodiesel produzido a partir de microalgas seja produzido em escala industrial, enormes desafios técnicos devem ser superados (KNOTHE; RAZON, 2017).

As matérias-primas mais empregadas para produção de biodiesel são os óleos vegetais refinados, os que se caracterizam-se pelo perfil de ácidos graxos que os constitui, dentre eles, destacam-se como principais os ácidos palmítico, esteárico, linoleico, oleico e linolênico. Cada óleo apresenta uma quantidade específica de cada ácido graxo e por apresentar propriedades diferentes, o biodiesel produzido por cada óleo também tem propriedades diferentes (KNOTHE; RAZON, 2017).

Uma vasta variedade de oleaginosas disponíveis configura um importante fator para produção mundial de biodiesel. Existe uma diversificação de acordo com as condições locais da região produzida, local geográfico e das práticas agrícolas do país (MLADENOVIC et al., 2018).

O Brasil devido a sua grande extensão territorial, além de suas condições de solo, clima e grande disponibilidade de recursos hídricos apresenta um cenário favorável para o cultivo de uma ampla diversidade de oleaginosas cujos óleos vegetais podem ser utilizados como matérias-primas para a obtenção de biodiesel. A Figura 7 ilustra a disposição da produção de oleaginosas no território brasileiro.



Figura 7 - Potencialidade brasileira para produção de oleaginosas
Fonte: SEBRAE, s.d.

A produtividade das oleaginosas varia em função da região na qual ela é cultivada. A Tabela 1 apresenta as características médias de algumas culturas oleaginosas no país. É possível observar que dentre elas a palma e o coco destacam-se com o maior rendimento de óleo por hectare cultivado.

Tabela 1- Características de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel

Colheita	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Ciclo de Cultivo	Rendimento em óleo (t/ha)
Palma/Dendê	Amêndoa	22	Perene	2,0 – 8,0
Coco	Fruto	58-65	Perene	1,5
Babaçu	Amêndoa	60	Perene	0,12
Amendoim	Grão	40 - 60	Anual	0,8
Girassol	Semente	40 - 47	Anual	0,77
Soja	Grão	18 - 21	Anual	0,56
Colza	Grão	34 - 40	Anual	0,57
Algodão	Grão	18 - 20	Anual	0,36

Fonte: Adaptado de BERGMANN et al., 2013.

Dentre as oleaginosas a soja é a matéria-prima mais utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel (Fig. 8).

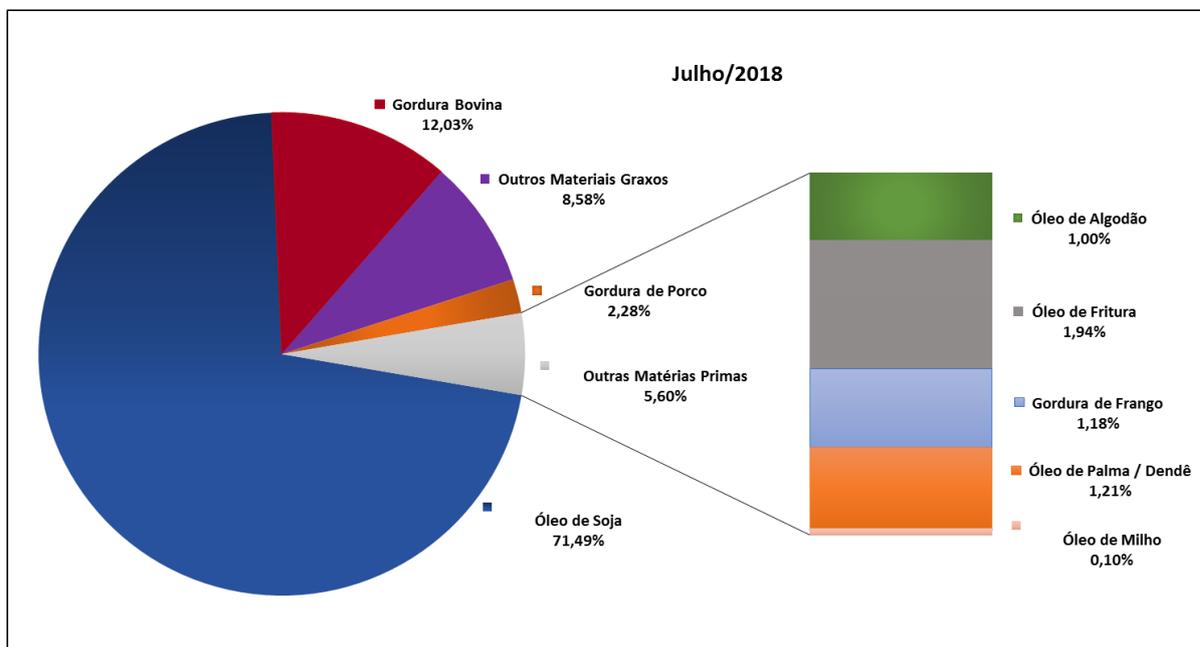


Figura 8 – Distribuição das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil em julho 2018.

Fonte: ANP, 2018.

Investimentos efetuados no cultivo de soja nos últimos anos, o melhor controle de pragas e como resultado, a maior produtividade agrícola em relação a outras oleaginosas, como a palma, canola, algodão e o pinhão manso, ocasionando valores relativamente menores de produção de óleo, são aspectos que colaboraram para que a utilização do óleo de soja como matéria-prima no Brasil seja predominante (JUNIOR et al., 2016 apud PEREZ et al., 2014).

2.4.1 Soja

A soja, uma das fontes mais relevantes de proteína vegetal e óleo comestível no mundo para humanos e animais, pertence à família *Leguminosae* e ao gênero *Glycine max* [L.] Merrill. De ciclo anual, pode atingir tamanhos entre 120-180 cm, com notável capacidade natural de se defender de insetos e doenças (MILAZZO, 2013).

Nativa do Leste da Ásia, a soja iniciou seu desenvolvimento no Brasil em 1882, na Bahia. Porém o seu primeiro registro de cultivo datou-se em 1914 na cidade de Santa Rosa, RS. Sua importância econômica para o país iniciou a partir da década de 40, onde

em 1941 obteve seu primeiro registro estatístico nacional no Anuário Agrícola do RS: área cultivada de 640 ha, produção de 450 t e rendimento de 700 kg/ha (EMBRAPA, 2005).

A soja é capaz de crescer e produzir de forma satisfatória em solos tropicais e relativamente pobres. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, sendo a mesma importante para a economia, além de ser a principal matéria-prima da agricultura do país (MILAZZO, 2013).

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) apresentou os dados de uma comparação da área, produção rendimento da produção brasileira de soja, sendo a safra 2018 considerada até o mês de abril. Houve um aumento considerável na produção de soja, porém houve um decréscimo de 2% no rendimento médio (Tab. 2). A produção de soja apresentou um crescimento contínuo nos primeiros meses de 2018 (Fig. 9), destacando-se os principalmente as regiões Sudeste e Centro-Oeste.

Tabela 2 - Área, produção e rendimento médio - confronto das safras de 2017 e das estimativas para 2018

Produtos Agrícolas	Área (ha)			Produção (t)			Rendimento Médio (kg/ha)		
	Safra 2017	Safra 2018	Var. %	Safra 2017	Safra 2018	Var. %	Safra 2017	Safra 2018	Var. %
SOJA (em grão)	33 897 554	34 781 302	2.6	114 982 993	115 617 772	0.6	3 392	3 324	-2.0

Fonte: IBGE, 2018a.

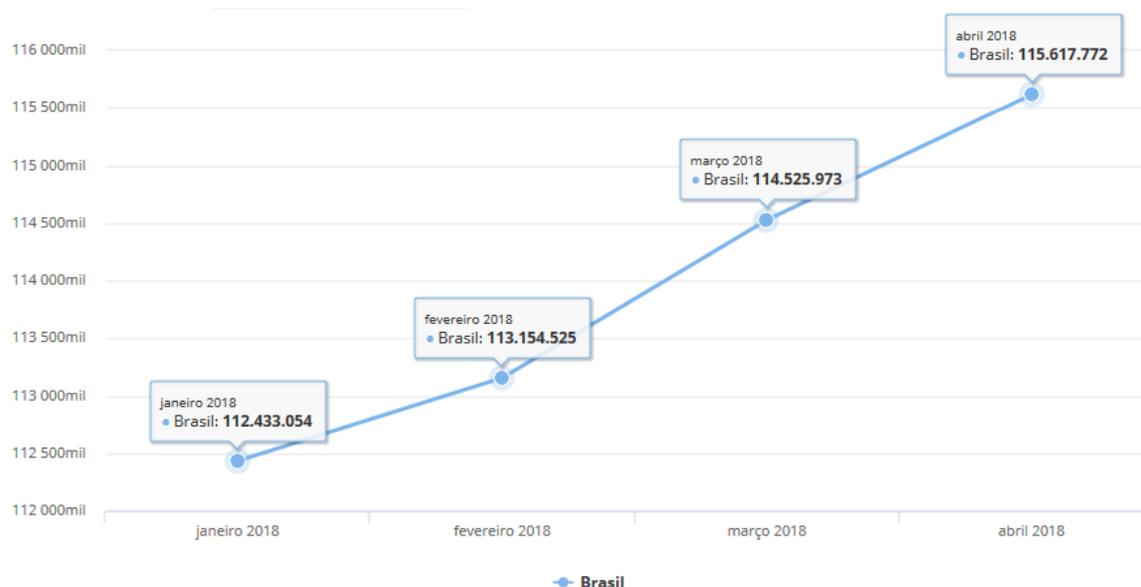


Figura 9 - Produção de soja no Brasil (toneladas) – Janeiro-Abril 2018

Fonte: IBGE, 2018b.

Além de ter uma extensa produção de soja, o Brasil destaca-se como produtor e consumidor do biodiesel obtido desta oleaginosa. Atualmente o óleo de soja é a matéria-

prima mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil, pois uma média entre 70 e 85% do total da produção de biodiesel provém da soja (BIODIESELBR, 2018).

A soja passa por diferentes fases durante a extração do óleo o qual será destinado a produção de biodiesel. A Figura 10 apresenta estas fases em 3 etapas, que são: 1- preparação, 2- extração e 3- refino, consecutivamente.

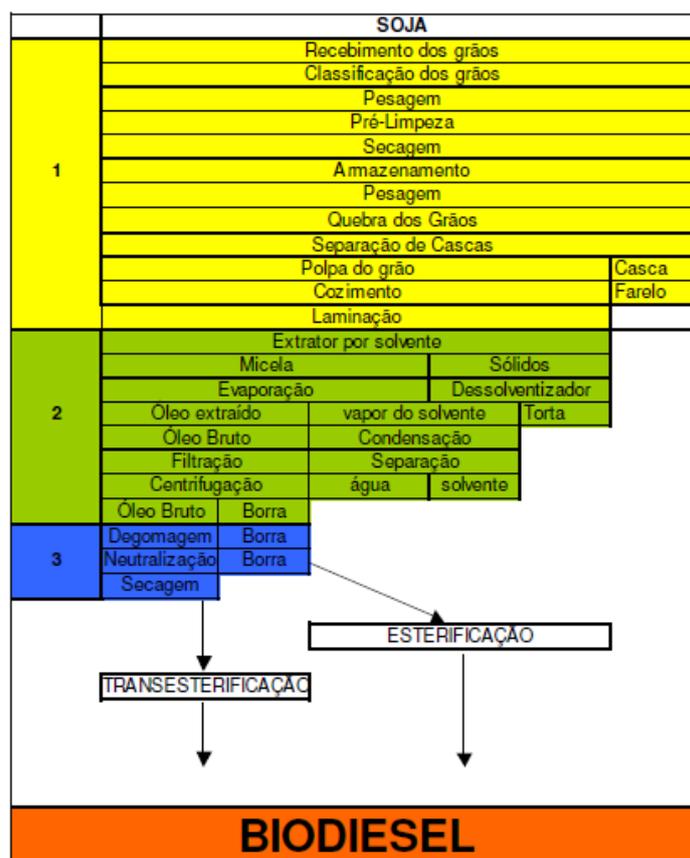


Figura 10 - Fases de extração do óleo de soja
Fonte: MARZULLO, 2007.

A Tabela 3 apresenta os tipos de ácidos graxos presentes no óleo de soja e a porcentagem de cada um.

Os ácidos graxos, insaturados particularmente o linoléico e o oléico, e o linolênico, são os que se destacam da fração lipídica do óleo de soja, por serem facilmente oxidados sendo o número de insaturações nas moléculas correspondentes, um fator decisivo para a velocidade da reação. Característica que inevitavelmente é repassada aos correspondentes ésteres metílico ou etílico (biodiesel) obtidos a partir do óleo de soja (EMBRAPA, 2008).

Tabela 3 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de soja

Ácido Graxo	16:0 (Palmitico)	16:1 (Palmitoleico)	18:0 (Estearico)	18:1 (Oleico)	18:2 (Linoleico)	18:3 (Linolênico)
Óleo de Soja	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3

Fonte: DEMIRBAS, 2003.

Além da soja, existem várias culturas de oleaginosas que são potenciais matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil.

2.4.2 Palma

A Palma Africana ou o dendezeiro (*Elaeis guineenses*) é uma planta originária da Costa da África Ocidental (Golfo da Guiné) e introduzida no Brasil no século XVI pelos escravos.

Com um cultivo perene, possui uma vida produtiva entre 20 e 30 anos, gerando frutos a partir do 3º ano após a semeadura. Cada hectare de palma pode render até 5 toneladas de óleo por ano, isto significa de 10-12 cachos de frutos por hectare cada um produzindo de 1000 a 3000 frutos e pesando de 20 a 30 kg (BIODIESELBR, 2006).

Do fruto da palma (Fig. 11) pode se extrair dois tipos de óleo, do mesocarpo do fruto se extrai o óleo de Palma e do endocarpo é extraído o óleo de Palmiste, ambos com propriedades físico-químicas distintas.

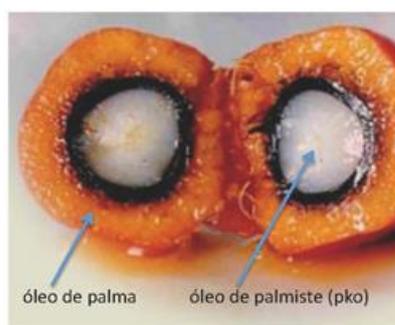


Figura 11 - Fruto da Palma
Fonte: AKIRA, 2012.

Dispondo do maior rendimento de óleo por hectare, entre 3500 e 6000 kg ha⁻¹, o óleo de palma é uma matéria prima que apresenta baixo custo para a produção de biocombustíveis (KUSS, 2015).

O Brasil atualmente ocupa a décima posição do ranking mundial de produtores de palma, estando, a maior produção, segundo a Abrapalma (Associação Brasileira de

Produtores de Óleo de Palma) concentrada no estado do Pará (85%), o restante é distribuído, principalmente, entre Bahia e Roraima (BIODIESELBR,2018).

A região Amazônica também possui as melhores condições edafoclimáticas para cultivo da palma. O cultivo nesta região possibilita à recuperação de áreas desmatadas e degradadas na Amazônia, sendo assim vantajoso para a biodiversidade vegetal em relação a outros cultivos (KUSS, 2015).

A Tabela 4 apresenta os tipos principais de ácidos graxos contidos no óleo de Palma, dos quais destacam-se o ácido graxo insaturado oleico e os ácidos graxos saturados palmítico e o esteárico. A elevada estabilidade oxidativa, em função dos grandes teores de ácidos graxos saturados, destaca-se como uma vantagem do biodiesel de óleo de palma (EMBRAPA, 2008).

Tabela 4 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de palma

Ácido Graxo	16:0 (Palmítico)	16:1 (Palmitoleico)	18:0 (Esteárico)	18:1 (Oleico)	18:2 (Linoleico)	18:3 (Linolênico)	Outros
Óleo de Palma	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1

Fonte: DEMIRBAS, 2003.

Três etapas principais podem ser consideradas na produção de óleo de Palma: agrícola, industrial e oleoquímica, esta última corresponde a obtenção de produtos comerciais de alto valor agregado (Fig. 12). Inclui-se como etapa agrícola o cultivo da palma. O primeiro momento do Processamento Industrial é a usina para remoção e obtenção do óleo cru, seguido da preparação de matérias-primas e produtos industriais intermediários e por fim, a preparação de mercadorias de consumo básico e insumos para outras indústrias. A fabricação de produtos e matérias-primas para outros setores industriais, como o Biodiesel, fica a cargo da indústria Oleoquímica (ANGARITA, 2008).

Fase Agrícola	Fase Processamento Industrial			Fase Oleoquímica
Cultura	Extração	Matérias Primas e produtos Intermediários	Matérias-Primas	Matérias-Primas
Cachos de Fruto de Palma	Óleo de Palma Amendoim Óleo de Palmiste	Óleo de Palma (RBD) Oleína de Palma (RBD) Estearina de Palma (RBD) Ácidos Graxos Óleo de Palmiste (RBD) Oleína de Palmiste (RBD) Estearina de Palmiste (RBD)	Azeites líquidos comestíveis Margarina Manteiga Gorduras para frituras Gorduras para padaria Gorduras para sorvetes Gorduras para confeitos Sabonetes Ração animal	Matéria-prima: Álcool graxo Emulsificantes Metil ester Glicerol Produtos: Combustíveis Lubrificantes Pinturas surfactantes

Figura 12 - Etapas da produção e produtos da Cadeia Produtiva do óleo de Palma
Fonte: ANGARITA, 2008.

Apesar do Brasil apresentar condições potenciais para o cultivo de palma e a mesma destacar-se com uma alta produtividade de óleo, sua participação no perfil nacional de matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel é de apenas 1,21% não podendo ser considerada uma parte importante na matriz do biodiesel (ANP, 2018).

2.5 Rotas Tecnológicas para produção de biodiesel

O uso direto de óleos vegetais e suas misturas são pesquisados há muitos anos, Rudolf Diesel usou óleo de amendoim como combustível na sua própria invenção: o motor de ciclo Diesel. A empresa brasileira Caterpillar Brasil, em 1980, utilizou em motores de câmara de pré-combustão uma mistura de 10% de óleo vegetal, onde a potência máxima conservou-se sem modificações ou adaptações no motor. Nessa época, a substituição total (100%) de combustível diesel por óleo vegetal não era funcional, entretanto uma mistura de 20% de óleo vegetal e 80% de diesel resultou em efeitos satisfatórios. Foram realizados ainda alguns ensaios sucintos empregando uma mistura na fração 50/50 (MA; HANNA, 1999).

Por motivos da sua composição ácida, alta viscosidade, teor de ácidos graxos livres, bem como a formação de goma devido à oxidação e polimerização durante o armazenamento e combustão, o uso direto e suas misturas como combustível foi

definido como insatisfatório e impraticável. Em função disso, empenhou-se para alcançar uma conversão adequada e viável dos óleos vegetais em combustível biodiesel (ARANSIOLA, et al., 2014).

Existem diversas tecnologias reconhecidas e definidas para produção de biodiesel. Segundo Vyas (2010), existem três tecnologias principais nas quais os mesmos podem ser produzidos: microemulsão, pirólise (craqueamento) e transesterificação.

O processo de microemulsificação com solventes como metanol, etanol e 1-butanol tem sido estudado para solucionar o problema da elevada viscosidade dos óleos vegetais. Microemulsões são fluidos claros, estáveis, isotrópicos, com três componentes: uma fase oleosa e outra aquosa e um agente tensoativo (ABBASZADEH et al., 2012). Porém, neste processo podem ocorrer inconvenientes como os depósitos de carbono e a combustão incompleta (DAUD, 2015).

A pirólise é a conversão térmica de uma estrutura química orgânica na ausência de oxigênio, com ou sem catalisador (MOHAN, et al., 2014). Algumas propriedades do biodiesel gerado por esse processo tais como o poder calorífico, instabilidade e incompatibilidade com o petróleo podem limitar sua aplicação (FRENCH; CZERNIK, 2010).

A principal tecnologia de produção de biodiesel é a transesterificação do óleo (triglicerídeo) na presença de um álcool, com ou sem catalisador e tem como subproduto principal a glicerina. A Figura 13 apresenta o esquema da equação geral da reação de transesterificação. A mistura de várias cadeias de ácidos graxos é representada por R, geralmente o álcool é o metanol ($R' = CH_3$). Na reação, triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos e posteriormente estes, em monoglicerídeos. E os monoglicerídeos se transformam em glicerol, o qual produz uma molécula de éster metílico (KNOTHE, 2006).

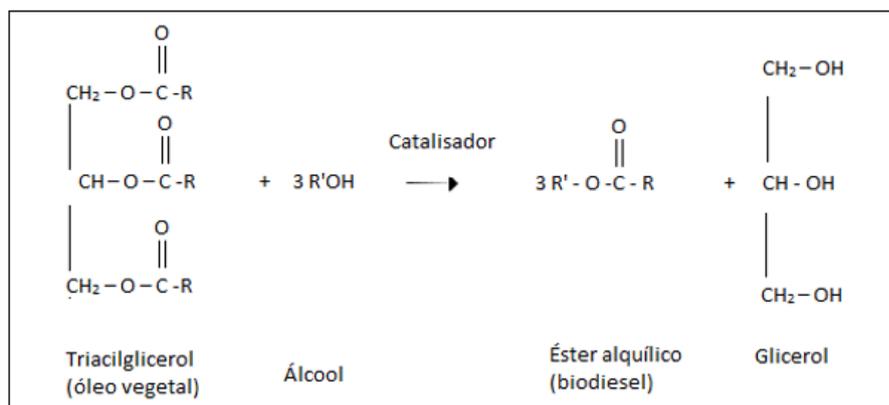


Figura 13 - Reação geral de transesterificação
Fonte: KNOTHE, et al., 2006.

Metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico são álcoois capazes de serem empregados no processo de transesterificação, sendo os mais utilizados etanol e metanol, em razão principalmente do baixo custo, além das suas vantagens físicas e químicas (álcool de cadeia polar e mais curta) (MA; HANNA, 1999).

A reação de transesterificação ocorre principalmente na presença de catalisadores. Quando utilizados, melhoram o contato superficial, possibilitando solucionar disfunções entre triglicerídeos e álcool, favorecendo assim as taxas de reação e rendimento do biodiesel. Nas reações em que os catalisadores não são utilizados, a reação ocorre lentamente, em consequência, o rendimento do biodiesel é menor (ABBASZAADEH et al., 2012). Quando se utilizam os catalisadores, o processo de catálise é classificado como catálise homogênea, catálise heterogênea e catálise enzimática. A catálise homogênea corresponde ao caso em que o catalisador e os reagentes formam uma só fase e a catálise e a heterogênea catalisadores e reagentes apresentam mais de uma fase (EMBRAPA, 2011).

Segundo BAJAJ et al. (2010), a catálise da reação de transesterificação se classifica em: química e enzimática, onde na transesterificação química pode ser empregado um catalisador ácido ou básico.

A transesterificação é a reação mais favorável na produção de biodiesel, pois pode reduzir a viscosidade do óleo (ABBASZAADEH et al., 2012). Os fatores que devem ser considerados nesse processo são: matéria-prima; razão molar (álcool/ óleo); temperatura e tempo de reação; tipo e concentração do catalisador; e velocidade da agitação/mistura (MARCHETTI et al., 2007).

A reação de transesterificação com base homogênea usando catalisador básico é o método mais comum e comercial (ABBASZAADEH et al., 2012).

2.5.1 Transesterificação Homogênea

Os catalisadores homogêneos, devido a facilidade de utilização e ao reduzido tempo de conclusão da reação, são os eleitos para obtenção de biodiesel (BASKAR; AISWARY, 2016).

O processo da transesterificação homogênea pode ocorrer utilizando dois tipos de catalisadores: homogêneo básico (alcalino) e homogêneo ácido, onde os catalisadores alcalinos são indicados para óleos e gorduras com menores teores de ácidos graxos livres (AGLs), pois a alta taxa dos mesmos podem causar saponificação (formação de sabões), que dificultam a separação. Os catalisadores homogêneos ácidos são indicados para óleos e gorduras com altas taxas de AGLs (TARIQ, 2012).

A Figura 14 apresenta o esquema do fluxo do processo da reação de transesterificação homogênea, a qual, particularmente quando utilizado um catalisador básico, demanda matérias-primas de alta qualidade e pureza, além da necessidade de separação dos produtos e subprodutos ao final da reação (ABBASZAADEH et al., 2012).

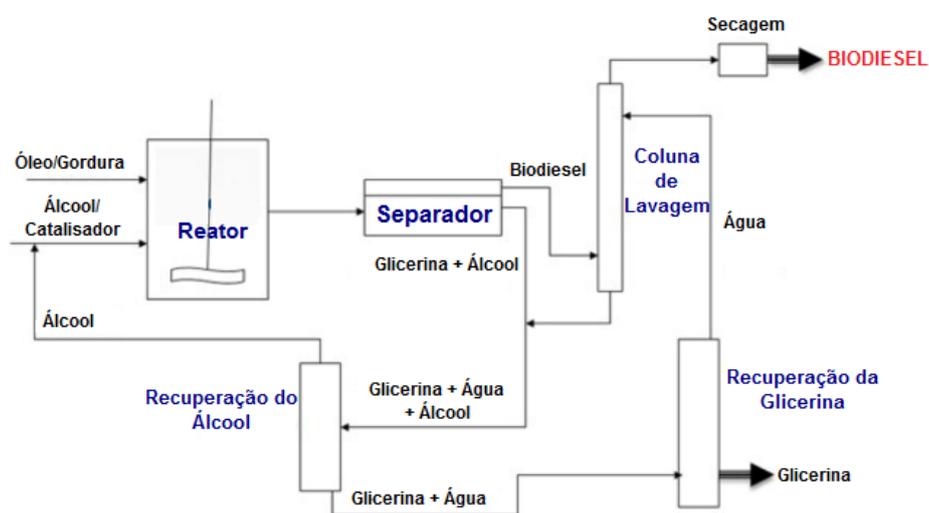


Figura 14 - Diagrama do processo de transesterificação homogênea
Fonte: ABBASZAADEH et al., 2012.

Atualmente, o biodiesel é produzido mundialmente usando principalmente transesterificação homogênea catalisada por álcalis. A utilização predominantemente de catalisadores alcalinos ocorre devido a sua ampla disponibilidade; ao fato de que a reação de transesterificação pode ser realizada em baixa temperatura de reação e pressão

atmosférica; além de conseguir altas conversões em tempo mais curto de reação (FAROBIE; MATSUMURA, 2017).

Os catalisadores básicos utilizados na transesterificação incluem: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), carbonatos e alcóxidos, tais como metóxido de sódio, sódio etóxido, propóxido de sódio e butóxido de sódio (FUKUDA, 2001). Os mais utilizados são hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH).

Os catalisadores mais eficientes são os alcóxidos de metal alcalino (CH_3NaO), pois durante a reação, eles alcançam em pequeno espaço de tempo (30 min) altos rendimentos (> 98%), mesmo quando utilizados em pequenas concentrações molares (0,5% molar) (DEMIRBAS, 2005). A Tabela 5 apresenta os requisitos básicos das reações típicas do processo de transesterificação catalisada por álcali na síntese do biodiesel.

Tabela 5 - Condições do processo de obtenção de biodiesel através da transesterificação homogênea básica

Síntese de biodiesel catalisada por álcalis	
Matéria-prima	Misturas de triglicerídeos com baixos teores de ácidos graxos livres (<0,5%), por exemplo, óleos vegetais refinados + álcool anidro de cadeia curta (geralmente, metanol).
Relação molar álcool/óleo (recomendado)	3:1
Temperatura	60-65°C
Pressão	1.4 – 4.1 bar
Catalisador	KOH e NaOH (mais comum)
Velocidade de agitação	300-600 rpm
Concentração de catalisador (em peso de matéria-prima lipídica)	0.5 - 2% em peso
Conversões \geq 98% podem ser esperadas após 1 h de reação	

Fonte: Adaptada BARAT et al., 2010.

O processo sintetizado por álcalis é operacional e economicamente viável, porém tem algumas limitações. A Tabela 6 mostra as principais vantagens e desvantagens da utilização dos catalisadores alcalinos na síntese do biodiesel. A principal limitação desse processo é a presença de ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras. Altas quantidades de ácidos graxos livres e de água podem reagir com o catalisador e produzir sabões, os quais dificultam o processo de separação entre a glicerina e biodiesel, pois aumenta a viscosidade. Assim, óleos refinados e gorduras pré-tratadas não devem conter um teor maior que 0,5% (em peso) de ácidos graxos

livres e tanto álcool como catalisadores devem ser anidros, para não afetar o rendimento da transesterificação (LOTERO et al., 2006).

Tabela 6 - Características da catálise básica da transesterificação homogênea

Vantagens
Tecnologia comprovada
Catalisadores de baixo custo
Alto rendimento de ésteres em condições de reação suave (T, p)
Taxas de reação altas (min)
Baixa proporção álcool/óleo
Custos de investimento relativamente baixos
Desvantagens
Requer óleos vegetais refinados ou gorduras pré-tratadas
Especificações de matéria-prima exigentes (FFA <0,5% em peso, reagentes anidros)
Neutralização / recuperação do catalisador (sem reutilização do catalisador)
Custos elevados de purificação (necessidade de remoção de resíduos de catalisador de éster produtos)
Necessidade de equipamentos de aço inoxidável

Fonte: BARAT et al., 2010.

Dadas às limitações dos catalisadores básicos, os catalisadores ácidos surgem como proposta para solucionar algumas adversidades, como a sensibilidade a altas concentrações de ácidos graxos livres nos óleos e gorduras (LAM, 2010). Os catalisadores ácidos mais utilizados na atualidade são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) (FAROBIE; MATSUMURA, 2017).

As reações catalisadas por ácidos, geralmente, requerem altas frações molares de álcool/óleo e elevadas concentrações de catalisadores ácidos (HELWANI et al., 2009). Requerem altas quantidades de álcool para alcançarem altos rendimentos de ésteres em tempo razoável de reação (BASKAR; AISWARY, 2016).

Apesar de a reação homogênea ácida ser 4000 vezes mais lenta que a catalítica básica, os catalisadores ácidos apresentam vantagem principalmente pelo fato de poderem produzir biodiesel a partir de matérias-primas de baixo custo, pois as mesmas apresentam altas concentrações de ácidos graxos livres (geralmente $\geq 6\%$), os quais não afetam o desempenho do catalisador ácido (VYAS et al., 2010).

No entanto, o processo de transesterificação catalisado por ácidos não é apropriado para aplicações industriais, devido às condições exigidas para realização desse processo, como a alta temperatura de reação, taxa de reação lenta e difícil separação do catalisador (FAROBIE; MATSUMURA, 2017).

2.5.2 Transesterificação Heterogênea

As exigências da reação de transesterificação com catalisador homogêneo como: alto consumo de energia e o alto custo de separação do catalisador da mistura, demandaram o desenvolvimento de pesquisas de catalisadores heterogêneos (HELWANI et al., 2009).

Nas reações de obtenção de biodiesel através da transesterificação heterogênea, etapas de lavagem podem ser eliminadas, o que acarreta maior eficácia e rentabilidade do processo, reduzindo os custos de produção (ABBASZAADEH et al., 2012). A Figura 15 mostra o esquema de um processo de transesterificação catalítica heterogênea, utilizando um reator contínuo de leito fixo.

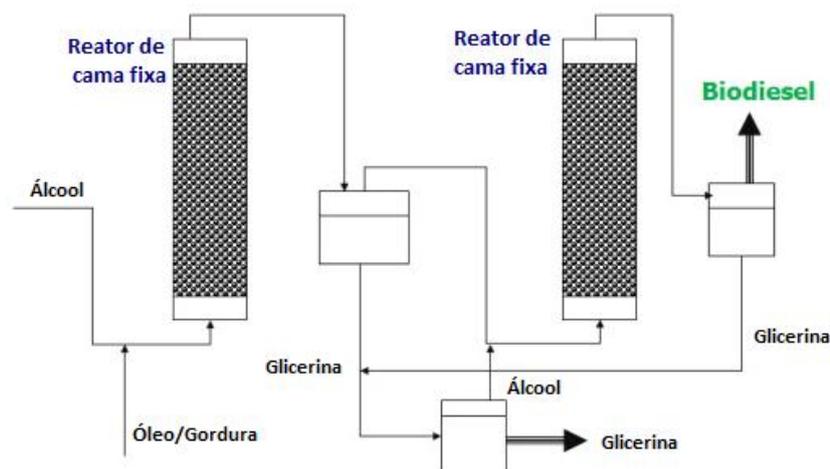


Figura 15 - Diagrama de fluxo esquemático do processo de transesterificação catalítica heterogênea
Fonte: ABBASZAADEH et al., 2012.

A reação de transesterificação catalítica heterogênea é mais lenta, porém a obtenção de biodiesel é economicamente viável, por operarem em uma fase diferente da mistura de reação tem a possibilidade de reaproveitar o catalisador além da facilidade de separação, tanto para o processo tanto em batelada como contínuo. O tipo de catalisador sólido utilizado influencia a eficiência da reação. Os catalisadores heterogêneos ácidos e básicos são utilizados para a obtenção de biodiesel (RAMACHANDRAN, 2013).

Os catalisadores heterogêneos básicos de óxidos metálicos são usualmente os mais pesquisados e utilizados. Dentre eles destacam-se: óxido de cálcio (CaO), óxido de

magnésio (MgO), óxido de bário (BaO), óxido de estrôncio, catalisadores de óxidos mistos e hidrocalcitos (BORGES; DÍAZ, 2012).

O catalisador sólido básico mais empregado é o Óxido de Cálcio (CaO), o mesmo tem muitos benefícios, como maior vida útil do catalisador e condições de reação moderadas (MATH et al., 2010). Além disso, o catalisador destacou-se por poder ser obtido através de fontes naturais de cálcio provindos de resíduos, como casca de ovo, concha de molusco e ossos (VIRIYA-EMPIKUL et al., 2010).

Utilizado como catalisador o CaO apresenta uma resistência básica elevada e menores impactos ambientais em função da baixa solubilidade no metanol e é capaz de ser sintetizado a partir de fontes mais econômicas como o calcário e o hidróxido de cálcio (SINGH CHOUHAN; SARMA, 2011).

Contudo, o CaO puro tem sido utilizado pela maior parte dos pesquisadores, assim como o CaO da decomposição térmica de sais de cálcio comercialmente disponíveis, tais como carbonato de cálcio, acetato de cálcio, oxalato de cálcio e nitrato de cálcio (BORGES; DÍAZ, 2012).

Dentre os catalisadores heterogêneos ácidos o óxido de zircônio, o óxido de titânio, o óxido de estanho, os zeólitos, a resina de troca iônica sulfônica, a sílica de mesoestrutura modificada sulfônica, o catalisador à base de carbono sulfonado, os heteropolícidos (HPAs), são os mais empregados para catalisar a reação de obtenção de biodiesel (AMINI et al., 2017).

A Tabela 7 apresenta as vantagens e desvantagens dos catalisadores heterogêneos ácidos. Os processos em que há utilização de catalisadores ácidos heterogêneos apresentam como vantagem a capacidade de catalisar a reação de transesterificação e esterificação ao mesmo tempo, o que os torna relevante para matérias primas de baixa qualidade (MAÇAIRA *et al.*, 2011). A reação química que ocorre entre dois reagentes, álcool e catalisador ácido, para formação de um éster como produto da reação é chamada esterificação (LAM et al., 2010).

A aplicação do processo de esterificação para produção de biodiesel é utilizada quando há utilização de matérias-primas com alta acidez. O mesmo pode ser considerado como uma etapa de pré-tratamento da matéria prima, onde após a redução da acidez acontece a etapa de transesterificação alcalina, resultando em um processo mais rápido, comparado ao processo de transesterificação ácida (MACHADO, 2013). Os catalisadores ácidos utilizados na esterificação são: ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, dentre outros (ALVES E PACHECO, 2014).

Tabela 7 – Vantagens e desvantagens do catalisador heterogêneo ácido

Vantagens	Desvantagens
Insensível aos AGLs e ao teor de água no óleo	Procedimentos de síntese de catalisadores complicados levam a um custo maior
Método preferido se o óleo de baixa qualidade for usado.	Normalmente, são necessárias altas temperaturas de reação, alta proporção de álcool em óleo e tempo de reação prolongado.
Esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente	Possível lixiviação na mistura de reação
Separação fácil do catalisador do produto	
Possibilidade de reutilização e regeneração do catalisador	

Fonte: Adaptado LAM et al., 2010.

Um processo desenvolvido com um catalisador heterogêneo, o processo Esterfip-H tem sido empregado a nível industrial, desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP) e comercializado pela Axens Technologies, tem sido aplicado em um processo contínuo de produção de biodiesel (RATHORE; et al., 2016).

O principal componente para realização desse processo é o catalisador heterogêneo básico a base de aluminato de zinco, o qual é o único catalisador industrial para obtenção de biodiesel a partir de óleos vegetais. O mesmo possibilita condições mais elevadas, além de alta seletividade para uma alta pureza de glicerina (TESSIER; et al., 2016).

A produção de biodiesel através do processo Esterfip-H exclui vários estágios de refino essenciais na produção de biodiesel. A obtenção via Esterfip-H alcança um nível alto de pureza do biodiesel, excedendo 99%, e do subproduto (glicerol) superior a 98%, além de um rendimento de quase 100% de biodiesel (ATADASHI; et al., 2012).

Esse processo tem como desvantagens: a utilização de uma maior quantidade de metanol, vida limitada do catalisador, condições rigorosas de processo, ocasionando assim alto custo e alto consumo de energia. A reação ocorre em 2 reatores de leito fixo a aproximadamente 210°C, pressão 60 atm e relação molar álcool/óleo de 65:1. (ESIPOVICH; et al. 2018).

A Figura 16 apresenta o fluxograma do processo de Esterfip-H, onde são utilizados para conversão dois reatores de leito fixo, com catalisador, alimentados com metanol e óleo vegetal. Após cada reator, o metanol remanescente é removido por evaporação parcial. O glicerol e o éster são separados posteriormente em um decantador. O glicerol é coletado, o metanol é evaporado e o éster vai para o próximo reator. Para que o biodiesel atenda as especificações europeias, é necessário que sejam

removidos os traços excedentes de glicerol e metanol, assim após a decantação da glicerina o biodiesel passa por uma vaporização de metanol sob vácuo seguido por uma purificação final num adsorvedor para remoção do glicerol solúvel (BOURNAY; et al., 2005).

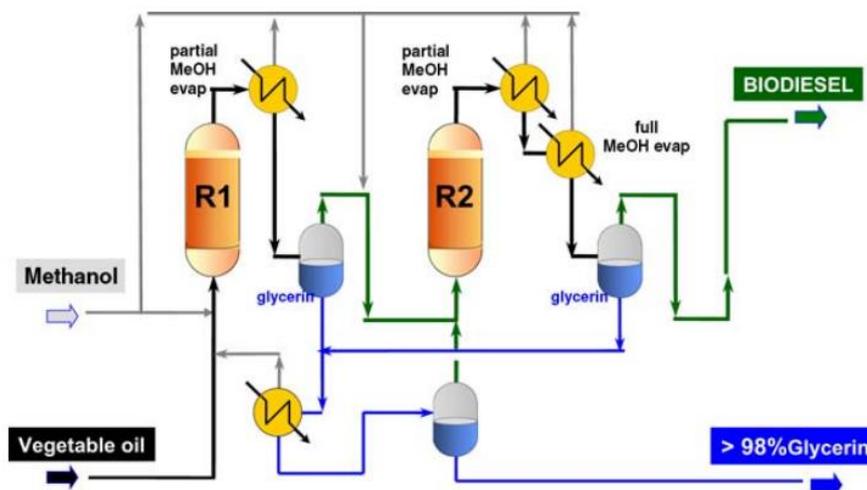


Figura 16 - Fluxograma simplificado do novo processo heterogêneo, Esterfif-H™
Fonte: BOURNAY; et al., 2005.

Devido às limitações da taxa de reação lenta e possíveis reações colaterais indesejáveis, as pesquisas para a utilização de forma direta dos catalisadores ácidos heterogêneos não têm sido muito exploradas. Além do mais, existem algumas lacunas no entendimento da reação dos triglicerídeos em ácidos sólidos. (SINGH CHOUHAN; SARMA, 2011).

Com o intuito de reduzir alguns problemas relacionadas à utilização dos catalisadores ácidos e básicos no processo de obtenção do biodiesel, tais como problemas na separação e purificação, estudos sobre a aplicação da catálise enzimática têm sido propostos e pesquisados (CHRISTOPHER et al, 2014).

2.5.3 Transesterificação Enzimática

As pesquisas sobre a utilização de enzimas como catalisadores no processo de obtenção de biodiesel se intensificaram nos últimos anos, uma vez que as reações biocatalisadas não promovem reações secundárias, tem um menor consumo de energia, além de ser ambientalmente corretas (BORUGADDA; GOUD, 2012).

As lipases (*triacilglicerol acilhidrolases* EC 3.1.1.3) são um importante grupo de enzimas biocatalisadoras, desenvolvidas por micro-organismos, animais e plantas. Dispõem de atividade catalítica notável e boa estabilidade em meio aquoso. As lipases se subdividem em dois grupos: extracelulares (“a enzima foi previamente recuperada do caldo de microorganismo produtor de produção de energia e depois purificada”) e intracelulares (“a lipase intracelular permanece dentro da célula ou nas paredes produtoras de células”). (GOG et al., 2012).

Afim de melhor a estabilidade e a reutilização das enzimas na produção de biodiesel, técnicas de imobilização têm sido aplicadas (TAN et al., 2010). Jegannathan et al., 2008, define as enzimas imobilizadas como "enzimas fisicamente confinadas ou localizadas em uma certa região definida do espaço com retenção de suas atividades catalíticas e que podem ser usadas repetidamente e continuamente"

Diversas condições como temperatura de reação, tipo de álcool, relação molar álcool/óleo, fonte da lipase, aplicação de lipase imobilizada ou livre, definem o rendimento máximo de biodiesel e tempo de vida útil das enzimas. A Figura 17 apresenta um fluxograma da produção de biodiesel através da transesterificação enzimática, geralmente dois reatores são utilizados na reação: um reator de tanque agitado (STR) e um reator de leito fixo (PBR – “*Packed Bed Reactor*”) ou a combinação de ambos (ZHAO et al., 2015). Porém, para que haja facilidade de separação e purificação do biodiesel, redução na geração de resíduos e retenção de catalisadores aconselha-se que as lipases sejam introduzidas em um reator de fluxo contínuo de leito fixo. No processo, a reutilização da lipase é de grande importância para a relação custo/benefício em termos de produção em grande escala (AMINI et al., 2017).

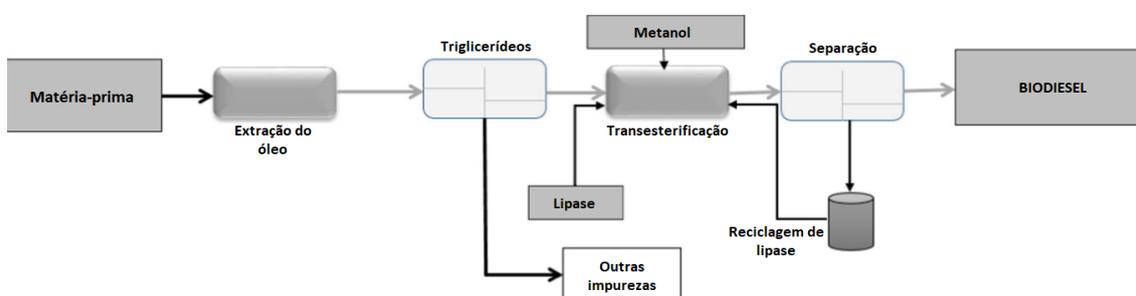


Figura 17 - Esquema da produção de biodiesel através da transesterificação enzimática
Fonte: AMINI et al., 2017.

Diversos aspectos afetam a reação de transesterificação enzimática (NORAINIA et al., 2014):

- pH;
- concentração de substratos;
- temperatura;
- atividade enzimática;

A Tabela 8 apresenta algumas Lipases Imobilizadas comerciais, atualmente a lipase mais utilizada é a Novozym 435, isolada e purificada dos recursos biológicos da lipase *Candida Antarctica e Rhizopus oryzae*, a mesma apresenta uma eficiência elevada (acima de 90%) (AMINI et al., 2017).

Tabela 8 – Alguns tipos de lipases imobilizadas mais comercialmente utilizadas na produção de biodiesel

Nome comercial	Origem enzimática
Novozym® 435	<i>Candida antarctica</i> forma B
Lipozyme® RM IM	<i>Rhizomucor miehei</i>
Lipozyme® TL IM	<i>Thermomyces lanuginosa</i>
Lipase PS Amano IM	<i>Burkholderia cepacia</i>
-	<i>Candida sp.99-125</i>

Fonte: Adaptada de ZHAO et al., 2015.

Além das lipases imobilizadas, as reações de transesterificação podem ser executadas na presença ou não de solventes. Porém, solventes orgânicos hidrofóbicos como *n*-hexano e éter de petróleo e *terc*-butano, que têm sido utilizados no meio reacional catalisado por lipases em função do óleo e o metanol, geralmente não são miscíveis em sistemas isentos de solventes, além da quantidade de água presente no sistema influenciar no rendimento e na taxa de reação (ZHAO et al., 2015).

A produção de biodiesel catalisada por lipases atrai uma atenção especial devida a suas condições moderadas de reação e ampla adaptação a diversas matérias-primas, além de ter inúmeras vantagens em relação aos processos de transesterificação química como ser isenta da geração de subprodutos, tornando-a mais atrativa ambientalmente, e além disso é possível a reciclagem de catalisadores. É um método que apresenta grande potencial para produção de biodiesel em escala industrial (ABBASZADEH et al., 2012).

2.6 ANÁLISE DO CICLO DE VIDA

Com a crescente demanda energética e as preocupações com as questões ambientais, diversas metodologias e ferramentas tem sido aplicada com intuito avaliar os aspectos e impactos ambientais associados a produção de diferentes combustíveis, principalmente biocombustíveis. Assim, a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) surge, como um método de avaliação de impactos que abrange todas as etapas do ciclo de vida de um produto, desde aquisição das matérias-primas até a disposição final (Fig. 18).

A Organização Internacional de Normalização – ISO 14.040, define Avaliação do Ciclo de Vida como: “Compilação e avaliação das entradas, das saídas e dos impactos ambientais potenciais de um sistema de produto ao longo do seu ciclo de vida.

”

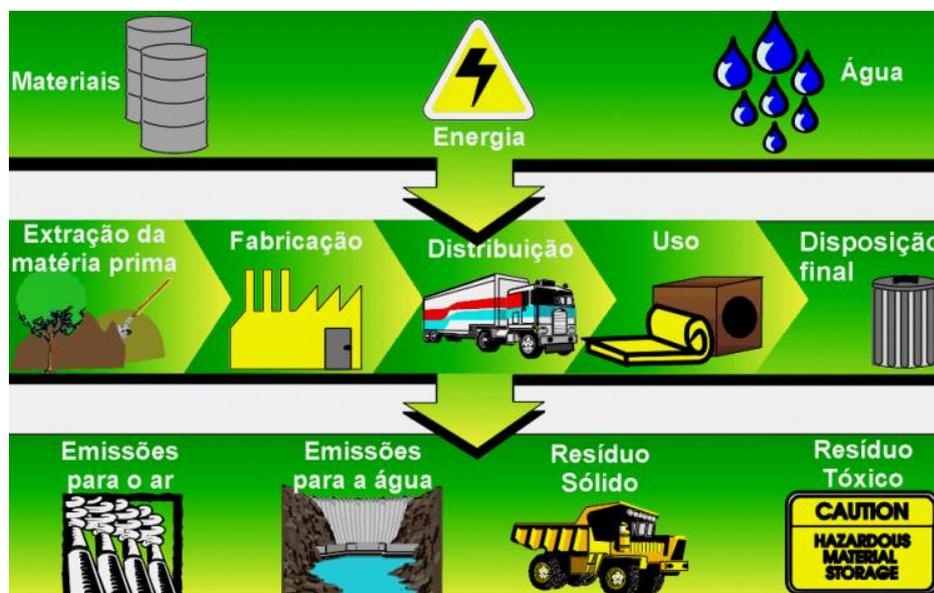


Figura 18 - Representação das etapas consideradas em um estudo de ACV
Fonte: COLTRO, 2007.

A metodologia de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) tem várias aplicações no desenvolvimento de produtos e rotulagem ecológica, permitindo conhecer em detalhes os materiais e a energia necessária durante o ciclo de vida de um produto, assim como as emissões resultantes do mesmo. A ACV avalia os aspectos ambientais e os impactos potenciais associados ao ciclo de vida de um produto e também permite identificar quais estágios desse ciclo tem contribuição mais significativa para o impacto ambiental do processo ou produto estudado (ANDRADE, 2012; MATTSON, SONNESSON, 2003).

A ACV de um biocombustível abrange diversas etapas como: as entradas e as condições necessárias para desenvolvimento da matéria-prima, colheita, produção, distribuição e etapas intermediárias como transporte (HOEKMAN et al., 2009). A Figura 19 apresenta as etapas para produção de biodiesel, a partir da soja, compreendendo desde a obtenção da matéria prima até seu uso final.

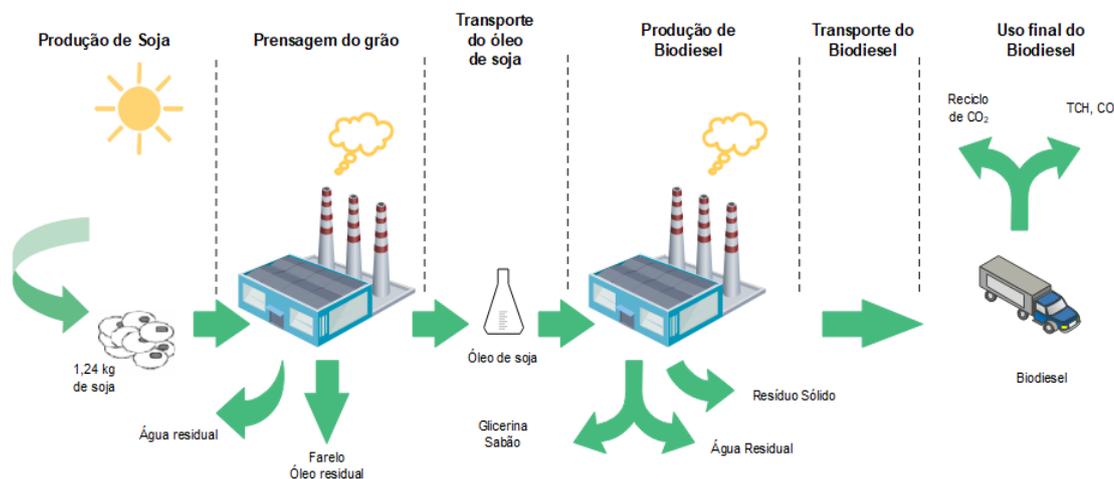


Figura 19 - Ciclo de Vida do biodiesel de soja
Fonte: Adaptado de HOEKMAN et al., 2009.

2.6.1 Fases da ACV

As normas ISO 14040, 14041 e 14044 definem a estrutura, os princípios e as diretrizes que devem integrar um estudo de ACV. Conforme ilustrado na NBR 14040 (2006) (Fig. 20), a avaliação de ciclo de vida deve incluir quatro fases inter-relacionadas: definição de objetivo e escopo, a análise de inventários, avaliação de impactos e interpretação.

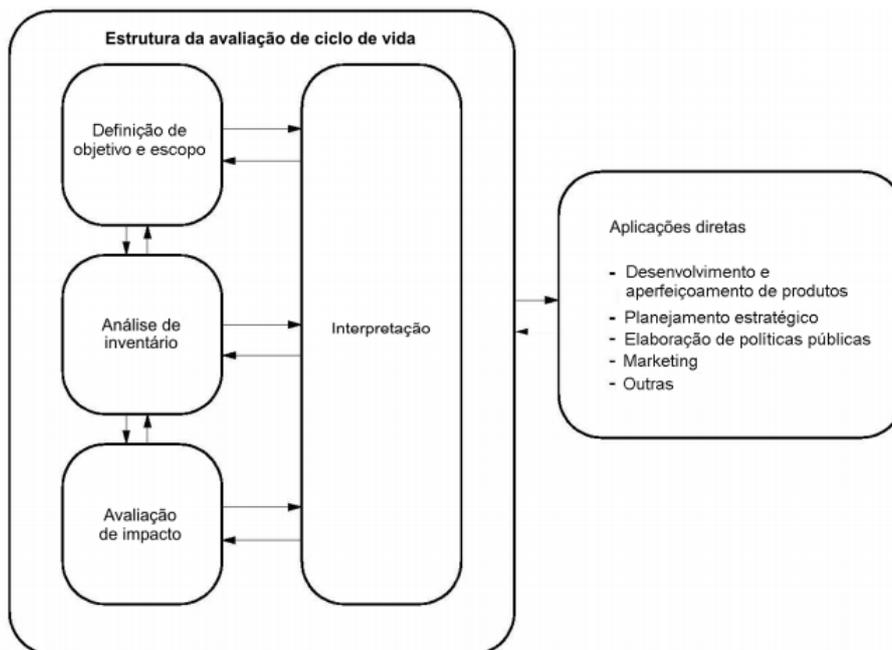


Figura 20 - Fases de uma ACV
Fonte: ABNT, 2009a.

2.6.1.1 Definição de objetivo e escopo

Segundo a norma ABNT (2009), inicialmente é definido o objetivo e escopo de um estudo de ACV, no qual deve ser exposto inequivocamente a aplicação pretendida, a motivação de realizar o estudo e o público alvo. O escopo deve ser bem determinado e claramente descrito para que haja profundidade e detalhamento do estudo.

Essa etapa inicial é importante para o delineamento de todo o estudo, além de serem definidos na mesma a unidade funcional adotada, as fronteiras do sistema, as estimativas e limitações e os métodos de alocação que serão usados e as categorias de impacto que serão avaliadas.

Os processos que abrangem um sistema delimitam suas fronteiras. Os componentes que irão constituir esse sistema são propostos de acordo com o objetivo e escopo, finalidade do estudo, do público, restrições de dados e custo, critérios de exclusão (MOURAD, 2008).

Uma etapa importante do escopo é determinar a unidade funcional do sistema, a qual fornece uma base de comparação para mais alternativas de produtos ou serviços. O principal intuito da unidade funcional é proporcionar uma referência única na qual, as entradas e as saídas são correlacionadas.

2.6.1.2 Análise de Inventário de Ciclo de Vida

Na fase da análise do inventário, é realizada a coleta dos dados e procedimentos de cálculo necessários para a quantificação das entradas e saídas do relacionadas à fronteira de um determinado sistema. É baseado na definição do objetivo e escopo e nas fronteiras do sistema e fluxo da unidade do processo (ABNT, 2009a). A Figura 21 apresenta um fluxograma simplificado para uma Análise de Inventário, segundo a NBR 14044 (2009b).

Os dados coletados devem ser validados para melhorar a qualidade dos mesmos e conseqüentemente aperfeiçoar os resultados do estudo, ou indicar a necessidade de coletar novos dados. Além da validação, a alocação é uma fase importante do inventário, principalmente para os sistemas de bioenergia que, em geral, caracterizam-se por gerar múltiplos produtos. Os sistemas dos produtos normalmente, geram diversos produtos e subprodutos, o que ocasiona a necessidade de alocação do impacto ambiental para o produto principal e para os subprodutos (LUQUE et al., 2016).

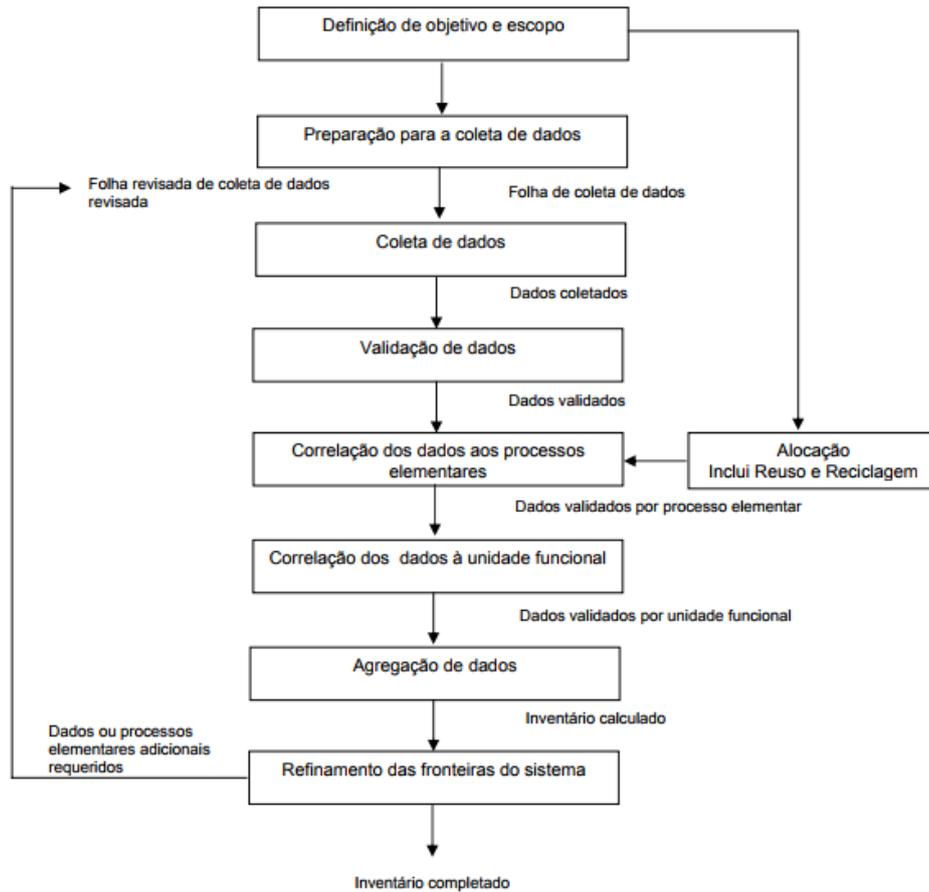


Figura 21 - Procedimentos para coleta de dados e análise do inventário.
Fonte: ABNT (2009b).

A metodologia para condução de uma análise de inventário é iterativa. O conhecimento sobre o sistema aumenta na medida em que os dados são coletados e assim, é possível identificar novos requisitos ou limitações para com os dados, que demanda uma mudança nos procedimentos de coleta de dados, a fim de que os objetivos do estudo ainda sejam alcançados (NBR 14044, 2009b).

A próxima etapa da ACV, é a avaliação de impacto. Os impactos ambientais potenciais são calculados baseado nos resultados do inventário, onde as categorias de impacto são escolhidas visando ampliar a compreensão dos resultados do inventário e em dependência dos objetivos pretendidos pelo estudo (MÄLKKIA; ALANNEB, 2017).

2.6.1.3 Avaliação de impacto do ciclo de vida

Esta fase tem por objetivo calcular os impactos ambientais potenciais, baseado nos resultados da análise do inventário. Os dados são associados em categorias de impacto específicas e indicadores de categoria a fim de compreender a magnitude e significado dos resultados do inventário e do objetivo do estudo (MÄLKKIA; ALANNEB, 2017). A norma ISO 14040 (2009a) propõe uma estrutura para o processo de análise do inventário apresentada na Figura 22.

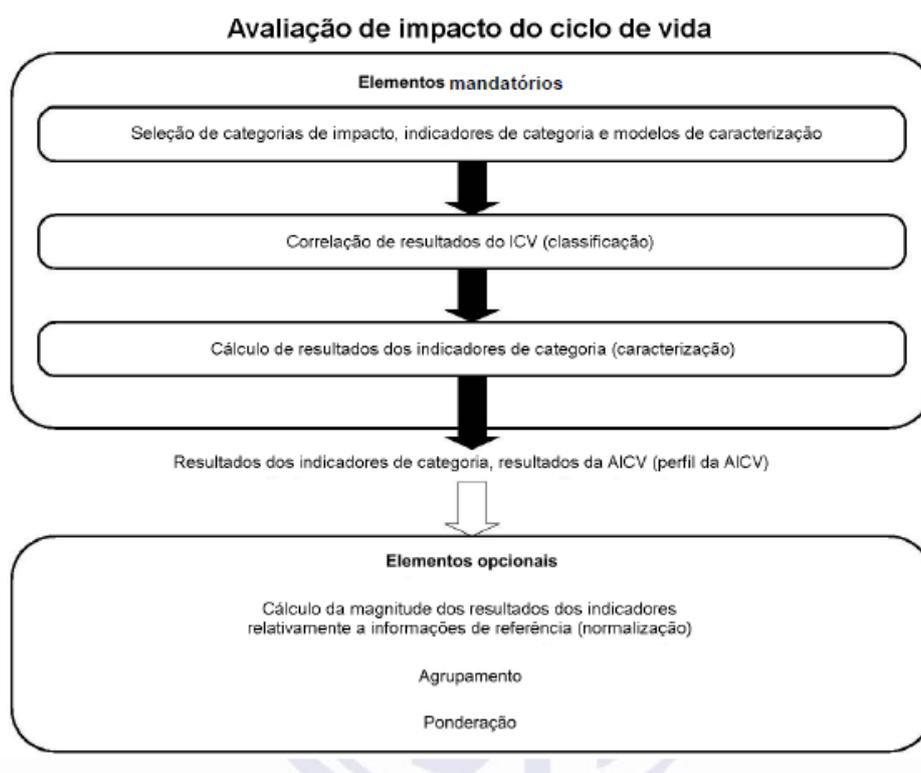


Figura 22 – Componentes e sequência da fase de Avaliação de impactos.
Fonte: ABNT (2009a).

I. Seleção, definição e indicadores de categorias de impacto

É importante selecionar e definir de forma correta as categorias de impactos ambientais relevantes para o sistema. Cada categoria de impacto tem seu próprio mecanismo ambiental que inclui áreas de proteção na saúde do ecossistema, saúde humana, disponibilidade de recursos e ambiente criado pelo homem (Fig. 23).

Os requerimentos para a seleção de categorias de impacto, indicadores de categoria e modelos de caracterização são (ABNT, 2004):

- Consistência com objetivo e escopo do estudo;
- Fontes referenciadas;
- As categorias devem retratar de forma abrangente as questões ambientais em estudo, considerando o objetivo e o escopo adotados;
- Devem ser descritos os mecanismos ambientais e o modelo de caracterização, os quais dão embasamento para descrição dos fatores de caracterização;
- Analisar a adequação do modelo de caracterização usado.

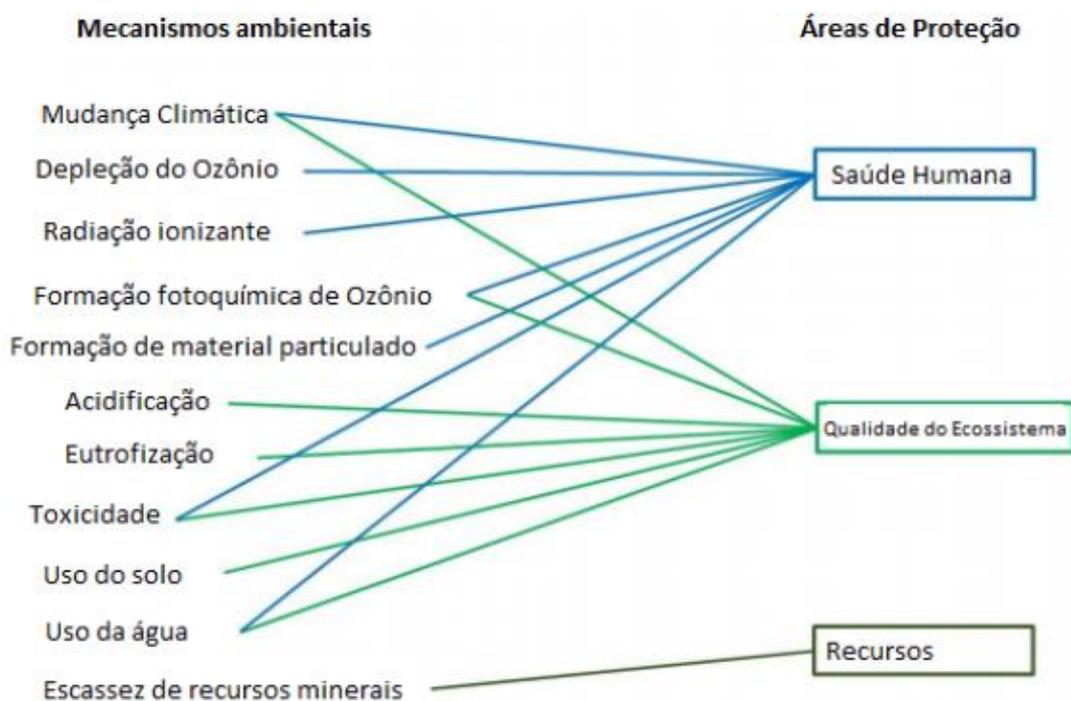


Figura 23 – Relação entre os mecanismos ambientais e áreas de proteção.
Fonte: VERONES et al., 2016.

Para a avaliação dos impactos ambientais da conversão energética, Singh; et al., (2013) sugere como categorias de impacto:

- Mudanças climáticas
- Depleção da camada de ozônio
- Toxicidade humana
- Formação de foto-oxidantes
- Acidificação
- Eutrofização

- g) Impactos de uso da terra
- h) Depleção de recursos abióticos

Segue uma descrição de cada uma destas categorias, assim como dos indicadores correspondentes.

a) Mudanças Climáticas

Substâncias como CO₂, N₂O, CH₄, aerossóis e outros gases na atmosfera contribuem significativamente para o aquecimento global. O potencial de aquecimento global (GWP) é utilizado como fator de caracterização para avaliar as mudanças climáticas. O GWP_{*i*}, expressado em kg de CO₂ equivalente, é calculado através da equação (1), o qual é determinado a partir da integral (1), durante um período determinado, do aumento ou diminuição de absorção de radiação, por 1 kg da substância inserida na atmosfera (INDICATORS FOR THE SUSTAINABILITY ASSESSMENT OF ROADS, 2016).

$$GWP_i = \frac{\int_0^T a_i c_i(t) dt}{\int_0^T a_{CO_2} c_{CO_2}(t) dt} \quad (1)$$

Onde:

a_i: quantidade de radiação térmica absorvida, seguido de um aumento na concentração de gás *i*;
c_i(t): quantidade de gás *i* na atmosfera no período de tempo *t* após sua liberação;
T: número de anos em que a integral é resolvida.

O impacto global de um determinado processo sobre o potencial de aquecimento é dado a partir da soma das contribuições de cada substância implicada (Eq. 2).

$$GWP = \sum_i m_i GWP_i \quad (2)$$

Onde:

m_i: é a massa de substância liberada(kg), o Potencial de Aquecimento Global (GWP_{*i*}) da substância e o resultado da Mudança Climática (expresso em kg CO₂ equivalente)

b) Depleção da camada de ozônio

Apesar de encontrar-se em baixa concentração na atmosfera, o ozônio causa um impacto expressivo na Terra. Devido a capacidade de absorver a radiação UV, a camada de ozônio protege a Terra de receber quantidades perigosas desta radiação. (OPEN HOUSE A. G., 2013).

O Potencial de Depleção do Ozônio (ODP) pode ser obtido através da razão entre a quantidade de ozônio destruída por uma unidade de substância “x” e uma substância de referência. Normalmente a substância adotada com referência é CFC-11, assim a unidade do ODP é kg CFC-11 equivalente (Eq. 3) (BUDAVARI et al., 2011).

$$ODP(x) = \frac{\text{Global loss of ozon}(x)}{\text{Global loss of ozone by (CFC-11)}} \quad (3)$$

c) Toxicidade humana

O dano potencial de determinado produto químico lançado ao meio ambiente e determinado pelo Potencial de Toxicidade Humana, com base na toxicidade inerente de um elemento e sua potencial dose. Arsênico, dicromato de sódio e fluoreto de hidrogênio, gerados, na maioria das vezes, na produção de energia a partir de fontes fósseis, são compostos químicos tóxicos, altamente nocivos para os seres humanos quando inalados, ingeridos ou quando entram em contato com a pele. A toxicidade humana abrange efeitos diferentes como doenças respiratórias e principalmente efeitos carcinogênicos (ACERO et al., 2015).

O documento “Indicators for the Sustainability Assessment of Road” (2016), utilizou o modelo USES-LCA (HUIJBREGTS et al., 2000) para calcular o Potencial de Toxicidade (TP_i), uma modelagem multidimensional de destino, exposição e efeitos de substâncias tóxicas. Cada substância tóxica tem seu potencial de toxicidade expresso em 1,4 diclorobenzeno (DB) equivalente/ kg emissão.

$$TP_i, C_1 \rightarrow C_2 = w_i \frac{RCR_{i,C_1 \rightarrow C_2}}{RCR_{ref}} \quad (4)$$

Onde:

$TP_i, C_1 \rightarrow C_2$: potencial tóxico da substância i emitida no compartimento C_1 e depois transferido para o compartimento C_2 ;

w_i : fator de ponderação dependente das escalas geográficas dos dois compartimentos C_1 e C_2 ;
 $RCR_{i, C_1 \rightarrow C_2}$: razão de caracterização de risco da substância i emitida no compartimento C_1 e depois transferida para o compartimento C_2 ;
 RCR_{ref} : razão de caracterização de risco da substância de referência.

A toxicidade humana total pode ser calculada através da Equação 5, onde m_i corresponde a massa de substância liberada e TP_i , é a toxicidade da substância expressa em kg equivalente de 1,4-DCB.

$$TP = \sum_i m_i TP_i \quad (5)$$

d) Formação de foto-oxidantes

A formação de ozônio na atmosfera e de poluentes foto-oxidantes são extremamente nocivas à saúde humana e dos ecossistemas. A formação dos oxidantes fotoquímicos ocorre na presença de NO_x , VOC (Compostos orgânicos voláteis) e luz solar. Dentre os poluentes resultantes tem-se o nitrato de peroxiacetilo (PAN), formaldeído e ácido acético, cuja formação é catalisada pela luz solar. (SADHUKHAN, et al., 2014).

A formação potencial de ozônio fotoquímico (POCP) é utilizado como indicador de impacto e é expresso em termos equivalentes de etileno (ORTIZ, 2006). O modelo matemático é apresentado na Equação (6) onde, o indicador ($POCP_i$) é obtido através do cociente entre a massa de ozônio produzida por 1 kg de precursor químico i (em kg) ($m_{O_3}^i$) e a massa de ozônio produzida por 1 kg do precursor de etileno (kg) liberado para a atmosfera ($m_{O_3}^{etileno}$) (INDICATORS ..., 2016):

$$POCP_i = \frac{m_{O_3}^i}{m_{O_3}^{etileno}} \quad (6)$$

Diversas espécies atmosféricas de COV contribuem de maneira amplamente diversificada na formação de foto-oxidantes. Assim, o resultado obtido na Equação 7 é multiplicado pelo fluxo da substância escolhida, resultando no valor total da formação, em kg de etileno equivalentes.

$$POCP = \sum_i m_i POCP_i \quad (7)$$

e) Acidificação

Uma série de impactos no solo, nas águas e principalmente nos ecossistemas são causados por substâncias acidificantes. NO_x e SO_2 , principais elementos que contribuem para a categoria de impacto da acidificação (AP), formam, juntamente com moléculas de água, os ácidos H_2SO_4 e HNO_3 principais causadores da chuva ácida, em função da diminuição do pH (ARCENAS et al., 2010).

O fator de equivalência (EF) ou fator determinante do potencial de acidificação é o SO_2 . Internacionalmente considerações estequiométricas são aprovadas para determinar os fatores de efeito de substâncias acidificantes (Eq. 8), onde M_w é o peso molecular da substância emitida, em g/moles, n é o número de íons de hidrogênio liberados no recipiente como um resultado da conversão da substância e 64,06 g/mole é o peso molecular do SO_2 (STRANDDORF et al., 2005).

$$EF = \frac{n}{2 * M_w} * 64,06 = \frac{n}{M_w} * 32,03 \quad (8)$$

O potencial de acidificação (AP) pode ser presumido por:

$$AP = \sum_i EF_i * m_i \quad (9)$$

Onde:

EF_i : fator de equivalência para substância i ;

m_i : fator de emissão da substância i .

f) Eutrofização

A eutrofização pode ser definida como o excesso de macro nutrientes no ecossistema, provocando multiplicação anormal de plantas, como as algas nos rios, reduzindo a oxigenação a população de animais. Incluem também impactos na água e

no ar pelas emissões de amônia, nitratos, óxidos de nitrogênio e fósforo (ACERO *et. al*, 2015).

O indicador do Potencial de Eutrofização (EP) corresponde com a soma dos precursores de eutrofização, mediante a multiplicação massa pelo fator de equivalência, os precursores expressados na forma equivalente de fosfato (PO_4^{3-}). Onde na equação 10: EP_i corresponde a massa PO_4^{3-} ; m_i é o definido como o potencial de biomassa equivalentes de uma unidade de fosfato; μ_i é a massa molar de substância i ; $m_{PO_4^{3-}}$ diz respeito ao potencial de biomassa de 1 unidade de fosfato; e por fim $\mu_{PO_4^{3-}}$ massa molar de fosfato ($\mu_{PO_4} = 95 \text{ g.mol}^{-1}$) (INDICATORS..., 2016):

$$EP_i = \frac{m_i}{\mu_i} \frac{\mu_{PO_4^{3-}}}{m_{PO_4^{3-}}} \quad (10)$$

O indicador do potencial de Eutrofização (EP) é expresso em kg de equivalentes de PO_4 por kg de emissão.

$$EP = \sum_i m_i EP_i \quad (11)$$

g) Impactos de uso da terra

Os impactos ambientais causados pelo uso da terra são aqueles estimulados por mudanças na cobertura terrestre, mudanças no estoque de carbono do solo e vegetação, acarretados principalmente por ação antropogênica (ALMERS, 2015).

Mudanças do uso da terra são um aspecto muito importante na obtenção de biocombustíveis. Com o aumento da demanda energética, aumenta a necessidade de ampliar as áreas de cultivo para maior produção de matérias-primas. (BENTIVOGLIO; RASETTI, 2015). A transformação da terra ocorre quando a mesma é transformada em terras agrícolas. O uso de fertilizantes são os principais causadores dos impactos no solo (SADHUKHAN *et al.*, 2014).

h) Depleção de recursos abióticos

A categoria de impacto de depleção abiótica associa-se a extração de minerais e combustíveis fósseis dos insumos do sistema, refere-se à preservação do bem-estar humano, saúde humana e saúde do ecossistema. (SIMAPRO, 2016).

A Equação 12 apresenta o método para obtenção do indicador que se caracteriza com base nas últimas reservas minerais e na taxa de extração, fatores que refletem a depleção dos recursos de forma mais favorável (ROCHA, 2009 apud. FERREIRA 2004).

$$ADP_j = \sum_i \frac{PLR_i}{EAL_{ref}} \left[\frac{R_{ref}}{R_i} \right]^2 * m_i \quad (12)$$

O Potencial de Depleção Abiótica é expressado em kg equivalentes de antimônio:

$$AD = \sum_i ADP_i * m_i \quad (13)$$

II. Classificação

A classificação tem por finalidade sistematizar as substâncias em classes (ou categorias) de impacto, em conformidade com o efeito que provocam sobre o ambiente. Esta etapa resulta em uma representação ambiental do estudo conforme sua contribuição para esgotamento de recursos, aquecimento global, dano à camada de ozônio, acidificação, toxicidade, eutrofização, e outras classes de impacto (SILVA, 2003). A Tabela 9 apresenta um exemplo de classificação dos impactos, substâncias como NO_x destacam-se em mais de uma classe, é um exemplo de indicador tanto de toxicidade, quanto acidificação e eutrofização.

Tabela 9 – Exemplo de classificação dos impactos

Categorias de impacto	Recursos		Emissões					Efluentes	
	Cobre	Petróleo	CO ₂	C _x H _y	NO _x	NH ₃	CFC-12	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
Mudança climática	-	-	X	-	-	-	X	-	-
Depleção da camada de Ozônio	-	-	-	-	-	-	X	-	-
Toxicidade Humana	-	-	-	-	X	X	-	X	-
Formação de foto-oxidantes	-	-	-	X	-	-	-	-	-
Acidificação	-	-	-	-	X	-	-	-	-
Eutrofização	-	-	-	-	X	X	-	X	X
Esgotamento de recursos energéticos	-	X	-	-	-	-	-	-	-
Esgotamento de recursos materiais	X	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Adaptada de YOKOTE,2003.

III. Caracterização

A fase de caracterização implica a conversão dos resultados do Inventário do Ciclo de Vida em unidades comuns (indicadores de categorias) e a agregação dos resultados convertidos dentro de cada categoria de impacto.

As propriedades físico-químicas influenciam nos fatores de caracterização, sendo fornecidos em termos relativos em relação à poluente base. Através da caracterização é possível somar as contribuições de todas as emissões e extrações de recursos em cada categoria de impacto, expressando os dados de inventário descrevendo a pontuação dos impactos ambientais (FINNVEDEN et al., 2009).

Sadhukhan et. al., (2014) apresentou em seu estudo uma lista de caracterização de impactos primários desenvolvida pelo Instituto de Ciências Ambientais da Universidade de Leiden (CML), que é apresentada abaixo:

1. Potencial de aquecimento global (kg CO₂ equivalente)
2. Potencial de acidificação (kg SO₂ equivalente)
3. Potencial de eutrofização (kg equivalente de fosfato)
4. Potencial de depleção da camada de ozônio (kg R-11 equivalente, clorofluorocarbono-11 ou CFC-11 ou Gás refrigerante-11)
5. Potencial de oxidantes fotoquímicos (kg de equivalente de etileno)
6. Potencial de ecotoxicidade aquática de água doce (kg de equivalente DCB)
7. Potencial de toxicidade humana (kg DCB equivalente)
8. Potencial de ecotoxicidade aquática marinha (kg DCB equivalente)
9. Potencial de ecotoxicidade terrestre (kg DCB equivalente)

IV. Normalização e Ponderação

A fase de Normalização relaciona os resultados caracterização e os valores de referência. Tem por objetivo melhor percepção da magnitude dos resultados de cada indicador do sistema em questão. A normalização é um componente opcional na etapa de Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida que pode ser aplicada para (ABNT, 2004):

- Verificação de inconsistências;
- Fornecer e informar sobre a significância relativa dos resultados dos indicadores;
- Organizar para metodologias adicionais, como agrupamento, ponderação ou interpretação.

A ponderação, também um procedimento opcional, retrata a relevância relativa para cada indicador normalizado para cada categoria de impacto, o qual é multiplicado um fator de ponderação (Yokote,2003). É uma metodologia que causa muita controvérsia e discussão em função da subjetividade envolvida na relevância dos impactos (SAADE; et al, 2014).

2.6.1.4 Interpretação

Um estudo de ACV conclui-se com a fase de Interpretação, onde os resultados obtidos da análise do inventário e avaliação de impacto são associados, de forma consistente com o objetivo e escopo definidos inicialmente, a fim de chegar a conclusões, esclarecer possíveis limitações (VIEIRA et al., 2016). A Figura 24 representa o relacionamento da fase de interpretação com outras fases da ACV, onde o objetivo e escopo estruturam o estudo e as demais etapas geram informações sobre o sistema (ABNT, 2005).

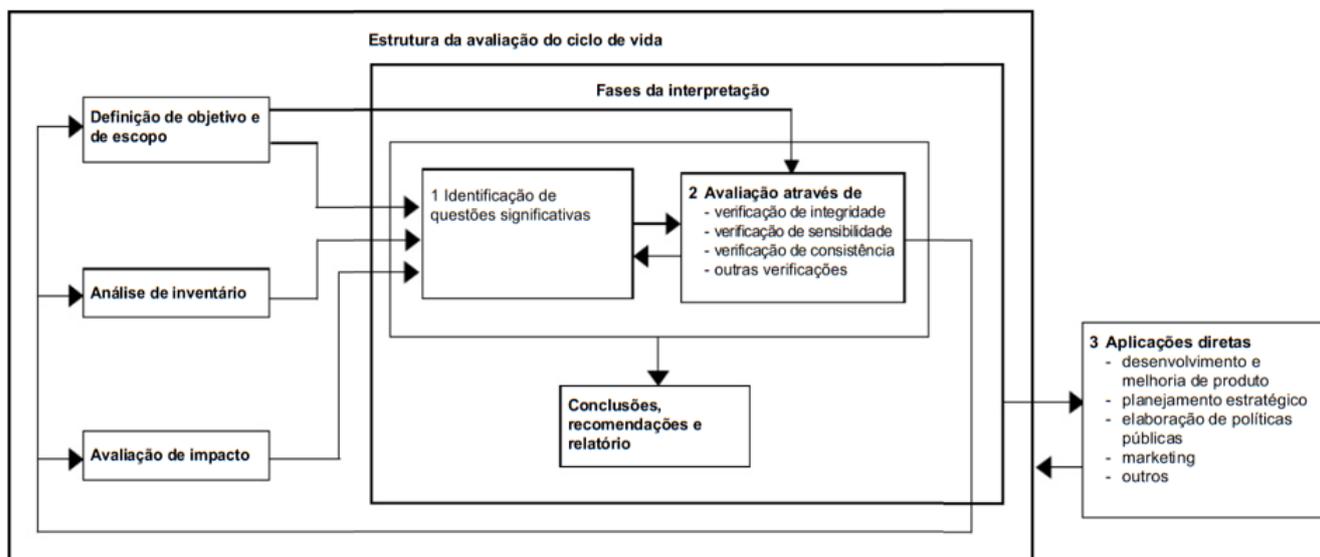


Figura 24 - Interação dos elementos da fase de interpretação com as outras fases da ACV
Fonte: ABNT, 2005.

2.7 ESTUDOS PRECEDENTES DA ACV DO BIODIESEL

Na década de 1960 a ACV começou a ser utilizada como ferramenta de gestão ambiental de diferentes formas e com nomes diversos. A primeira publicação com termo “Avaliação do Ciclo de Vida” ocorreu em 1990. Foi o ano em que de fato surgiu a necessidade de estudos mais aprofundados sobre os impactos ambientais oriundos de todo o ciclo de produtos e processos (MCMANUS e TAYLOR, 2015).

Desde então, ao longo das últimas duas décadas a ACV tem sido aplicada à sistemas de biocombustíveis a fim de realizar o balanço de emissões de gases de efeito estufa, além da determinação da eficiência energética (LISKA, 2015). Em todo mundo as políticas de bioenergia e sustentabilidade maior ênfase nas avaliações do ciclo de vida para a tomada de decisões e a seleção de rotas tecnológicas, na base principalmente pela pegada de carbono (MCMANUS e TAYLOR, 2015).

As rotas tecnológicas de produção de biodiesel têm sido amplamente pesquisadas a fim de alcançar rendimentos aceitáveis, além da obtenção de um combustível renovável com menos impactos ambientais. Assim, a Tabela 10 apresenta os estudos sobre a produção de biodiesel através da rota de conversão principal: a transesterificação. Foram selecionados estudos que possam fundamentar a dissertação selecionando como rotas tecnológicas a rota homogênea, heterogênea e enzimática, oriunda das oleaginosas soja e palma.

Foi realizada uma extensa pesquisa para a transesterificação obtida a partir catalisadores heterogêneos, buscando artigos e teses que embasassem o estudo, porém apesar da ampla investigação do meio científico e acadêmico sobre a aplicação desses catalisadores e sobre sua eficiência para produção de biodiesel, ainda não se encontram estudos de ACV para essa rota. Para a tecnologia desenvolvida pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP), o processo Esterfip-H, o qual utiliza um catalisador completamente heterogêneo, também não foi possível encontrar um estudo aplicando ACV, até o presente momento da dissertação. Øien (2013) e Allain (2014) desenvolveram dissertações sobre o processo de Esterfip-H, utilizando softwares como Chemcad e Matlab avaliando condições de operação e otimização do processo.

Em relação a aplicação de ACV para obtenção de biodiesel via rota enzimática, foram encontrados poucos estudos para essa tecnologia. Para o Brasil, até a conclusão da tese, foram encontrados apenas dois estudos recentes. Fernandez; et al. (2017), realizaram uma comparação do processo de transesterificação tradicional, usando na catálise hidróxido de sódio, com um processo catalisado por enzimas, para essa última rota duas matérias primas diferentes foram selecionadas, óleo de soja e óleo de fritura residual, visando avaliar potenciais efeitos ao meio ambiente nos cenários brasileiros. A unidade funcional deste estudo é a produção de 1 t de biodiesel. Às etapas de cultivo, esmagamento e refino correspondem a uma contribuição de 70 -96%. Entre as rotas de conversão, a transesterificação alcalina homogênea apresentou uma maior contribuição para a maioria das categorias avaliadas. Comparando os resultados encontrados para as emissões de GEE os resultados apresentaram para o biodiesel produzido via catálise alcalina 1775 kg de CO₂ equivalente liberados para a atmosfera enquanto 1633 kg de CO₂ equivalente são liberados no caso da rota enzimática por tonelada de biodiesel produzido. Mello; et al. (2017) realizaram um estudo comparativo dos impactos ambientais da produção de biodiesel de soja através de duas rotas tecnológicas: transesterificação metálica catalisada por álcali (catalisador: hidróxido de sódio) e a transesterificação etílica catalisada por enzima (catalisador: lipase). Os resultados indicaram melhor desempenho ambiental do etanol em relação ao metanol e da tecnologia enzimática sobre a tecnologia alcalina tradicional, além disso demonstraram alguns pontos os quais devem ser estudados em busca de soluções mais sustentáveis como o consumo de combustíveis fósseis e o consumo de água.

Tabela 10 - Estudos precedentes sobre ACV das diferentes rotas de produção de biodiesel

Matéria-prima	Rota de conversão	Unidade Funcional	Método de Alocação	Software	Método de Avaliação de Impacto	Referência
Soja e Óleo de cozinha residual	Catálise homogênea e Catálise enzimática	1 ton.	Atribucional (Mássica)	GaBi@6	CML Baseline 2001	Fernandez; et al., 2017
Azeite de Dendê	Catálise homogênea e Catálise enzimática	1; 5 e 10 mg	-	SimaPro 7.1	Eco-indicator 99	Raman; et al., 2011
Palma	Catálise enzimática	1000 kg	-	SimaPro 7	Eco-indicator 99	Pogaku, et al., 2012
Soja	Transesterificação metílica (álcali) e Transesterificação etílica (enzimática)	39,9 MJ	-	GaBi@4	-	Mello, et al., 2017
Óleo de colza	Catálise homogênea básica e catálise enzimática	1000	Atribucional (Mássica)	SimaPro 6	CML 2 Baseline 2000	Harding, et al. 2007
Soja	Catálise homogênea	1 ton.	Atribucional (Mássica)	SimaPro 7.3	Eco-Indicator 99	Brondani; et al., 2015.
Soja	Catálise homogênea	1 MJ	Atribucional (Mássica, energética e econômica)	-	ReCiPe 1.07 e USEtox	Castanheira; et al., 2015
Soja	Catálise homogênea	-	Atribucional (Mássica e energética)	-	-	Cerri; et al, 2017
Palma	Catálise homogênea	39,9 GJ	Atribucional (Econômica)	-	-	Queiroz, 2011
Palma	Catálise homogênea	1 toneladas de FFB	Atribucional (Energética)	-	Ecoinvent v2.2	Delivand e Gnansounou, 2013
Palma	-	1000 kg de CPO	-	-	CML 2001	Rodrigues; et al., 2014

Para a tecnologia enzimática mediante a matéria prima de palma não se encontraram estudos considerando o cenário brasileiro. Um estudo de ACV foi realizada por Raman; et al. (2011) no qual foram avaliados três diferentes processos catalíticos para produção de biodiesel a partir o óleo de palma a fim de estimar o impacto ambiental. As capacidades de produção de biodiesel avaliadas foram de 1 Mg, 5 Mg e 10 Mg utilizando hidróxido de sódio, lipase solúvel e lipase imobilizada para análise de inventário, as capacidades foram consideradas a fim de facilitar a reutilização da lipase imobilizada por 10 vezes. Assim, concluíram que os impactos ambientais da produção de biodiesel via biocatálise imobilizada diminuem com a sua reutilização em comparação com o catalisadores alcalinos e o biocatalisador solúvel.

Atualmente a rota de conversão aplicada mundialmente é a transesterificação homogênea principalmente via catálise alcalina. Diversos estudos têm sido realizados nos últimos anos a fim de avaliar os principais impactos causados por essa tecnologia, também nas condições brasileiras com diversas matérias-primas. Cerri, et al (2017) avaliaram as emissões de GEE do ciclo de vida do biodiesel de soja considerando quatro etapas: agricultura, extração, produção e distribuição. Para as etapas de extração e produção foram consideradas duas configurações industriais diferentes: um sistema integrado onde na mesma unidade combina-se as duas etapas em uma única planta industrial e um sistema não-integrado onde a extração do óleo de soja e a produção de biodiesel são realizados em plantas industriais distintas. Os resultados do estudo permitem concluir que dentre os estágios considerados, a maior fonte de emissões de GEE para o sistema integrado é a etapa agrícola (42-51%) e para os sistemas não integrados é a fase de produção (46-52%). A configuração integrada das unidades ocasionou uma redução significativa nas emissões de GEE.

Delivand e Gnansounou (2013) realizaram um estudo de ciclo de vida de uma biorefinaria de azeite de palma no Estado do Pará visando avaliar os impactos ambientais causados pela mesma. Uma biorefinaria a partir de palma é um sistema de multiprocessamento em que a biomassa é transformada em vários produtos. Para a produção de biodiesel as emissões globais de GEE foram de $25,1 \text{ g CO}_2\text{-eq} / \text{MJ}_{\text{biodiesel}}$ ($0,84 \text{ kg} / \text{CO}_2\text{-eq} / \text{l}_{\text{biodiesel}}$), os autores compararam as emissões com a produção de biodiesel à base de soja de Cavalett e Ortega (2010) no qual a emissão foi de $30,7 \text{ g de CO}_2 \text{ eq} / \text{MJ}_{\text{biodiesel}}$.

Sendo a etapa do cultivo uma das áreas mais impactantes na produção de biocombustíveis, o aumento da demanda de energia pode causar mudanças importantes no uso da terra (LUC – “land use change”).

É importante ressaltar que existem dois tipos de LUC, denominadas mudança do uso da terra direta (dLUC) e a mudança do uso da terra indireta (iLUC). A dLUC acontece quando há manejo nas terras agrícolas as quais são convertidas na produção de biomassa para fins energéticos, podendo ocorrer mudanças no estoque de carbono da terra. O iLUC, pode ser ainda mais importante, pois são as mudanças que não se pode controlar, a mudança devido a um deslocamento da produção agrícola para outros serviços, as quais anteriormente eram utilizadas para culturas alimentares, são transformadas em bioenergia (AMEZAGA et al., 2010).

A aplicação do conceito de LUC tem sido amplamente pesquisada. Inicialmente uma mudança no uso da terra pode levar a perdas iniciais de carbono, entretanto, no caso de utilização em áreas agrícolas, a terra continuará produzindo a cultura por muitos anos, portanto as perdas podem ser alocadas ao longo do tempo, ou tratadas como impulsos de emissão para a atmosfera (AHLGREN e LUCIACO, 2014).

Fatores como o aumento do consumo de alimentos, mudanças nos padrões de consumo e acréscimo da população, são muito mais relevantes na intensificação da LUC do que a produção de biocombustíveis. Qualquer avaliação do uso futuro da terra requer uma análise prévia sobre como ela é usada (NASSAR, et al., 2011).

O Brasil é um país com uma vasta extensão territorial, em muitos estados a competição pelo uso da terra dá-se entre a cana-de-açúcar, soja, milho e na pecuária. Acredita-se que o país possua recursos para apoiar uma expansão da produção de biocombustíveis, com a produção agrícola em constante crescimento, abundância de água e novas áreas de terra disponível (DEFANTE; et al., 2018). Na produção de culturas oleaginosas o impacto da LUC pode ser minimizado por meio do acréscimo dos rendimentos ou da quantidade de co-produtos a fim de “economizar” terras, como na utilização do farelo de soja derivado da produção de biodiesel de soja (WITCOVER; et al., 2013).

Apesar da importância da mudança no uso da terra (LUC) nas emissões de GEE, sua aplicação em estudos de ACV ainda é uma questão muito complexa, com grau considerável de incertezas nos resultados finais. Os biocombustíveis constituem apenas uma das causas de emissões de GEE pelo uso da terra (WITCOVER; et al., 2013). No presente estudo os impactos associados ao dLUC e iLUC não foram incluídos.

De modo geral, estimulada pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), a produção de biodiesel é cada vez maior. A demanda de biodiesel está diretamente ligada a demanda por óleo diesel, à medida que para cada litro de diesel vendido, 10% de

biodiesel (B10) são adicionados obrigatoriamente, definindo o tamanho do mercado brasileiro (CÉSAR; et al., 2018). O desenvolvimento de tecnologias alternativas para aproveitar todas as matérias-primas disponíveis no país se torna essencial com o aumento da demanda e o aumento da mistura obrigatória.

O presente trabalho pretende realizar uma análise comparativas dos impactos ambientais entre as tecnologias de produção de biodiesel, nas condições brasileiras a partir de matérias-primas distintas: o óleo de soja e o óleo de palma (óleo de dendê).

Capítulo 3

METODOLOGIA

A metodologia adotada pelo presente trabalho baseou-se na norma padronizada pela ISO 14040, a qual determina as etapas e métodos mandatórios para execução do estudo.

3.1 OBJETIVO E ESCOPO

O presente trabalho tem como objetivo a execução de um estudo de avaliação dos impactos ambientais de diferentes rotas de conversão para produção de biodiesel, aplicando a metodologia da ACV, visando comparar a produção de biodiesel, nas condições brasileiras, a partir das principais matérias primas do país, soja e palma, considerando três rotas de conversão: transesterificação homogênea, heterogênea e enzimática.

O escopo do trabalho apresentará os seguintes constituintes:

3.1.1 Função do sistema

Estabeleceu-se como função do sistema, a geração de biocombustíveis para o deslocamento de veículos no Brasil.

3.1.2 Unidade funcional e Fluxo de referência

A unidade funcional estabelecida para este estudo foi a produção de 1 MJ de biodiesel. Visando atender a unidade funcional, calculou-se o fluxo de referência do biodiesel a partir dos poderes caloríficos do biodiesel produzidos pelo óleo de palma e soja. Sendo assim, o valor do fluxo de referência é de 0,02506 kg de biodiesel de soja e 0,02421 kg de biodiesel de palma. O mesmo foi calculado a partir dos valores do poder calorífico inferior do biodiesel de

soja e do biodiesel de palma, respectivamente 39,9 MJ/kg (MELLO; et al., 2017) e 41,3 MJ/kg (NAGI; et al., 2008).

3.1.3 Sistema de produto

O sistema de produto se refere ao “conjunto de processos elementares, com fluxos elementares e de produto, desempenhando uma ou mais funções definidas e que modela o ciclo de vida de um produto” (ABNT, 2009a).

Para o presente trabalho, estabeleceu-se como sistema de produto uma abordagem “*cradle to gate*” (berço ao portão). Onde foram consideradas as etapas de produção agrícola, transporte da matéria prima, extração e refino dos óleos vegetais, e o processo de transesterificação para produção de biodiesel, não considerando estágios de distribuição, uso e disposição do produto final.

A fim de caracterizar o sistema, foram feitas considerações específicas sobre cada etapa, as quais serão relatadas no tópico a seguir, que descreverá as fronteiras do sistema para cada cenário proposto no estudo. As Figuras 25 e 26 abaixo descrevem os cenários aqui propostos para a produção do biodiesel de soja e de palma, respectivamente.

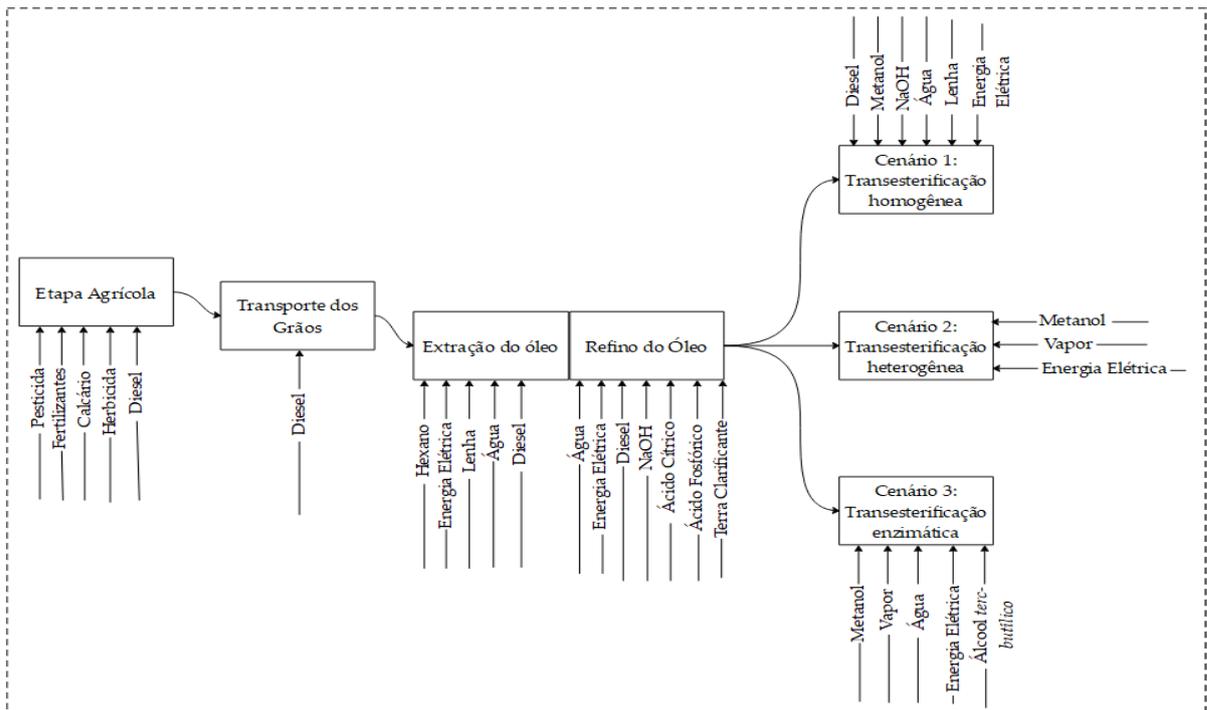


Figura 25 – Fronteira do sistema de produto para os cenários baseados na soja.

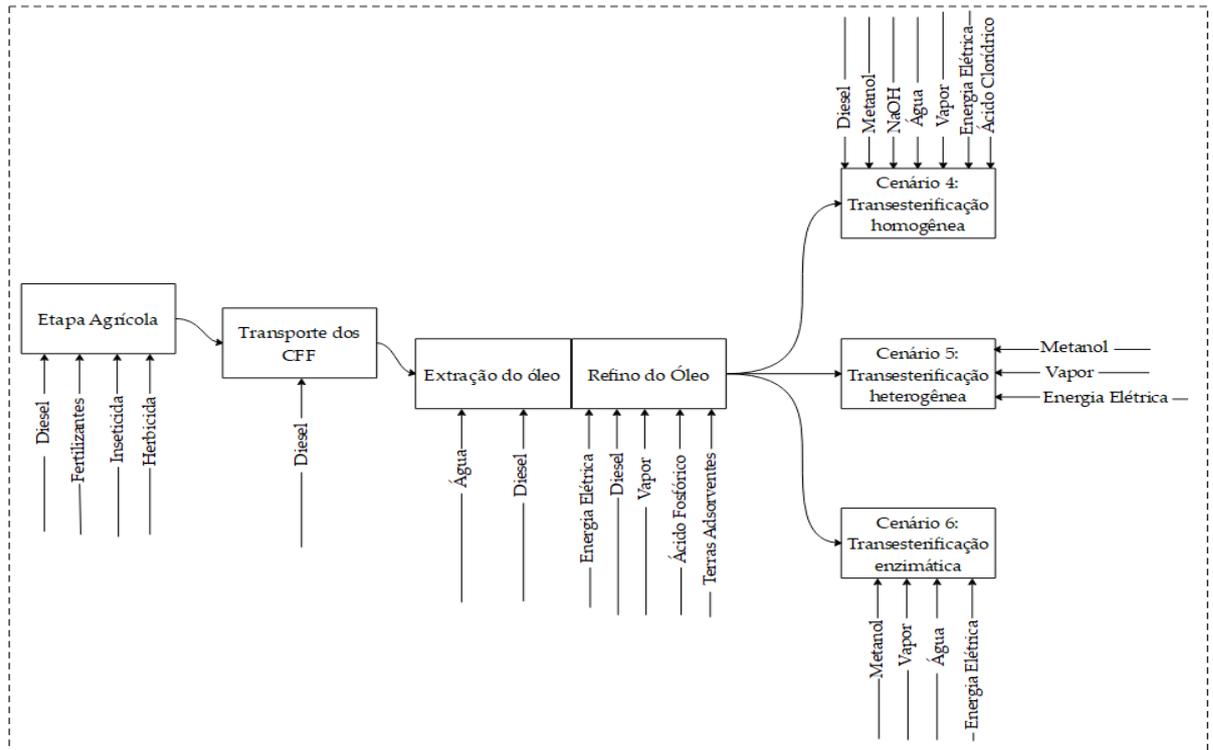


Figura 26 - Fronteira do sistema de produto para os cenários baseados na palma.

3.1.3.1 Fronteiras do sistema para o Cenário 1: Biodiesel de Soja via Transesterificação Homogênea

O primeiro cenário representa a produção de biodiesel a partir do óleo de Soja considerando a rota mais convencional de produção de biodiesel: a transesterificação homogênea básica

A fronteira geográfica utilizada como referência nesse estudo foi o estado do Mato Grosso, o qual é o maior produtor brasileiro de soja. O estado destaca-se como maior produtor de soja do Brasil e detém os maiores índices de rendimento dessa cultura nos últimos anos, com uma produtividade de 3.333 kg/ha (EMBRAPA, 2018).

O sistema para produção de biodiesel de soja é composto por subsistemas os quais representam o nível de profundidade do cenário apresentado. Desta forma, o sistema para avaliação do ciclo de vida do cenário um (1) é composto pelos seguintes subsistemas: o subsistema agrícola, o subsistema de transporte, subsistema de extração do óleo e o subsistema da produção do biodiesel.

1. Cultivo de Soja

O subsistema do cultivo da soja considera os fluxos do processo para obtenção dos grãos de soja, do qual posteriormente se extrairá o óleo para a produção do biodiesel (Fig. 27).

Foram considerados como subsistemas da etapa agrícola da soja:

- Produção de combustível diesel;
- Produção de fertilizantes;
- Produção de calcário;
- Produção de herbicida.

O transporte de fertilizante e calcário, máquinas e equipamentos, além das sementes não foram considerados. As sementes apresentam fluxos inferiores a 5% em massa em relação ao fluxo total na entrada do sistema (QUEIROZ, 2011). As emissões para a água, ar e as emissões atmosféricas foram consideradas.

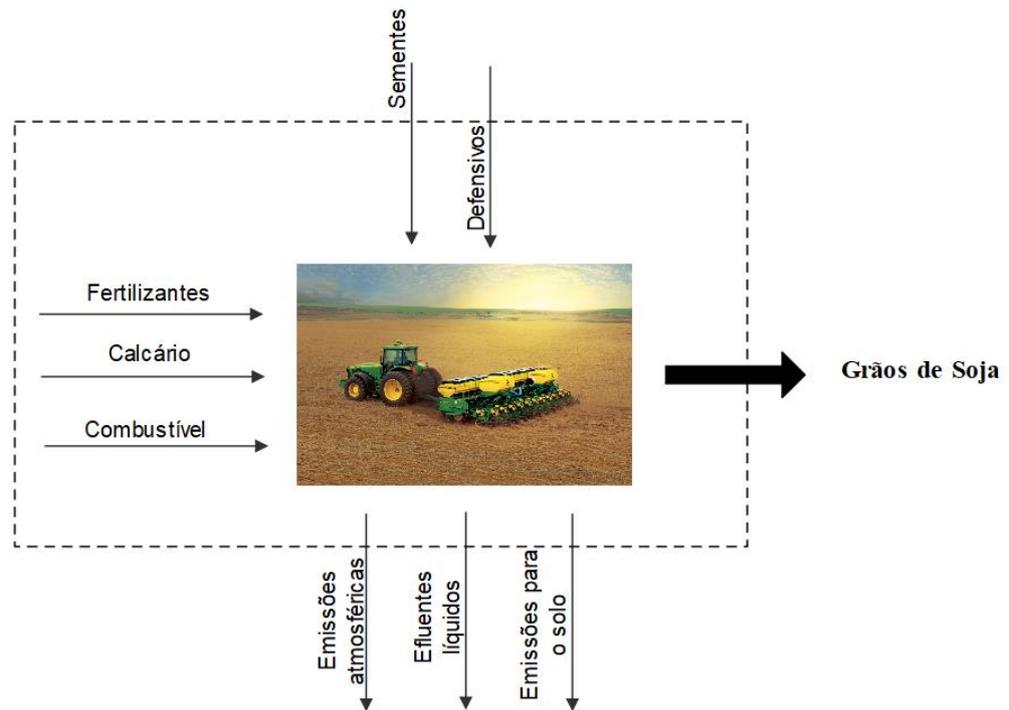


Figura 27 - Subsistema do cultivo do grão de soja.

2. Transporte dos Grãos de Soja

O fluxo de entrada considerado neste subsistema é o diesel consumido no transporte dos grãos da soja da área de cultivo até a Usina de extração e refino. Consideram-se ainda as emissões atmosféricas geradas no consumo do produto do uso de biodiesel nos transportes (Fig. 28). No segundo nível de profundidade, considerou como subsistema a produção do combustível diesel empregado.

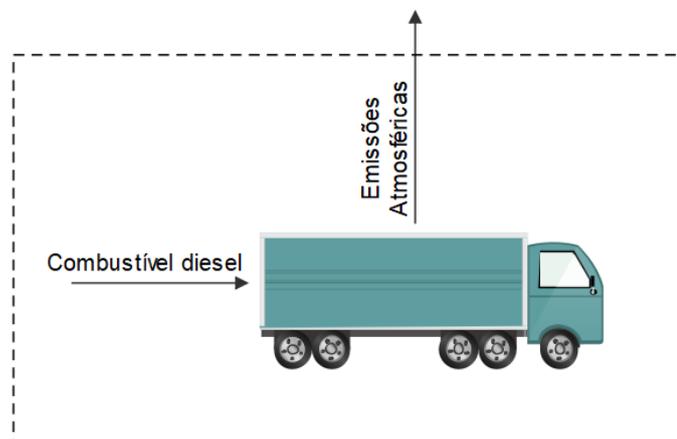


Figura 28 - Sistema de transporte dos grãos.

3. Extração e Refino do óleo de Soja

A Figura 29 apresenta o subsistema da extração e refino do óleo de Soja, onde são apresentados os fluxos de entrada. Foram considerados como subsistemas desta etapa os seguintes elementos:

- Produção de combustível diesel;
- Produção de eletricidade;
- Produção de hexano;
- Produção de hidróxido de sódio
- Produção de ácido fosfórico.

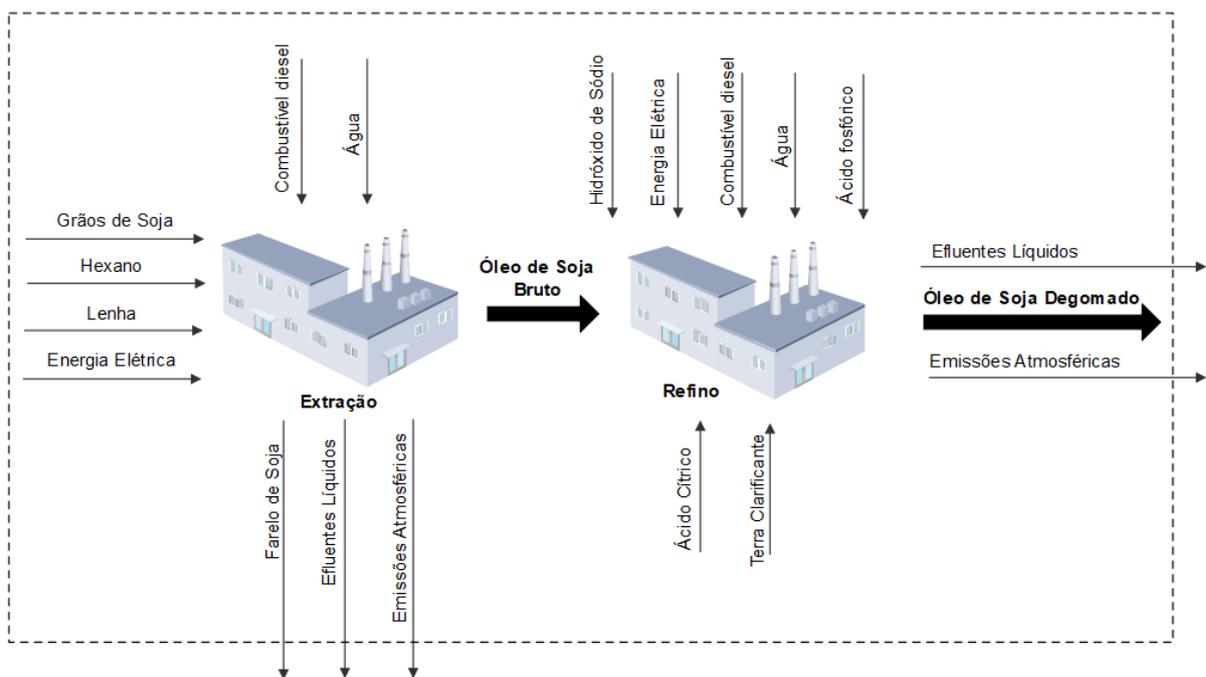


Figura 29 - Subsistema de extração e refino do óleo de Soja

4. Produção do Biodiesel de Soja

Neste primeiro cenário a obtenção do biodiesel é através da tecnologia tradicional catalítica homogênea básica. A Figura 30 apresenta o subsistema da produção de biodiesel, onde, além do óleo, a reação ocorre na presença de metanol e do catalisador básico hidróxido de sódio (NaOH).

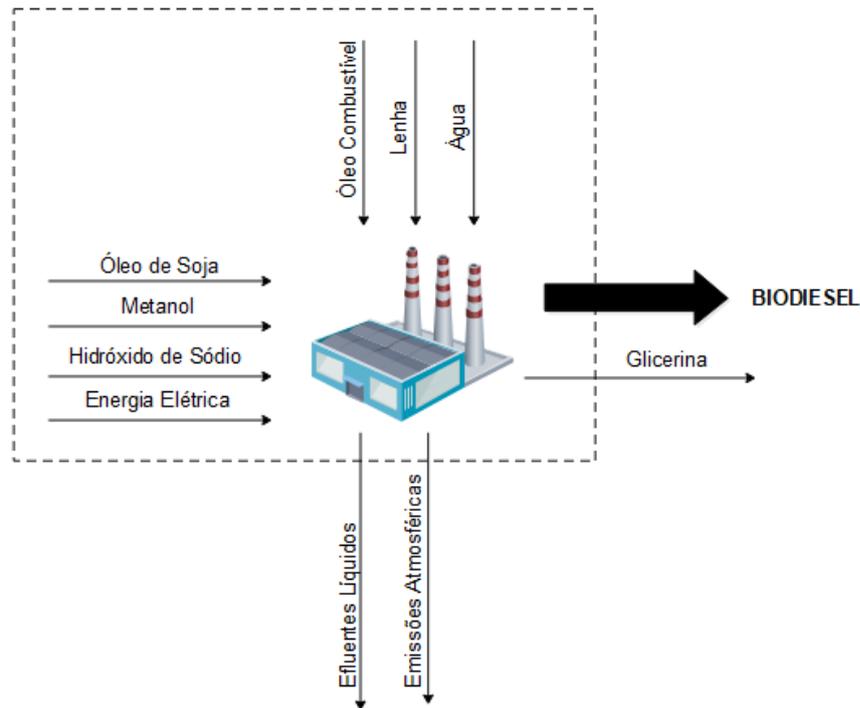


Figura 30 - Subsistema de produção do biodiesel via rota homogênea

No sistema de obtenção do biodiesel foram considerados os subsistemas a seguir:

- Produção de metanol;
- Produção de hidróxido de sódio
- Produção de combustível diesel;
- Produção de eletricidade;

3.1.3.2 Fronteiras do sistema para o Cenário 2: Biodiesel de Soja via Transesterificação Heterogênea

Neste segundo cenário a rota de conversão para obtenção do biodiesel foi a transesterificação heterogênea. Para a produção do óleo foram utilizadas as mesmas fronteiras, entradas e saídas dos subsistemas 1; 2; 3; apresentados anteriormente (item 3.1.4.1).

A partir de levantamentos na literatura o subsistema da obtenção do biodiesel no cenário dois (2) baseia-se na utilização do catalizador heterogêneo Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$), na presença do álcool metílico (Fig. 31). Os níveis de profundidade considerados para esta etapa foram: metanol, vapor e energia.

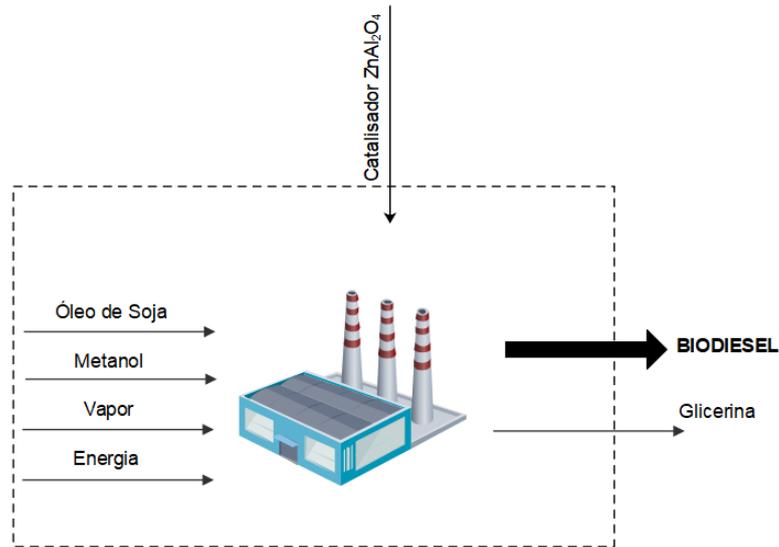


Figura 31 - Subsistema de produção do biodiesel via rota heterogênea

3.1.3.3 Fronteiras do sistema para o Cenário 3: Biodiesel de Soja via Transesterificação Enzimática

As atividades e características apresentadas anteriormente nos subsistemas 1; 2; 3; ocorrem para o terceiro cenário da produção de biodiesel utilizando óleo de soja, considerando apenas modificação na rota tecnológica de produção (Fig. 32), onde as características de obtenção do óleo de soja foram demonstradas no tópico 3.1.4. 1.

Os subsistemas considerados para este cenário foram:

- Produção de metanol;
- Produção de eletricidade;
- Produção de vapor.

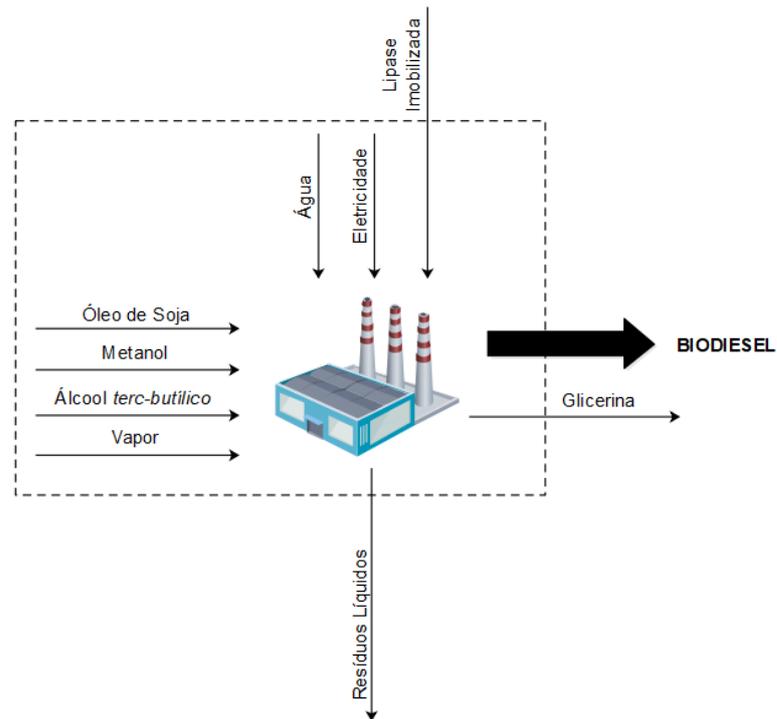


Figura 32 - Subsistema de produção do biodiesel via rota enzimática

3.1.3.4 Fronteiras do sistema para o Cenário 4: Biodiesel de Palma via Transesterificação Homogênea

O quarto cenário aborda a produção de biodiesel oriundo do óleo de palma, o qual apresenta grande potencialidade. Os subsistemas estabelecidos para o sistema de produção do biodiesel de palma são:

1. Cultivo da palma;
2. Transporte dos cachos de frutos frescos (CFF);
3. Produção do Óleo de Palma (extração e refino);
4. Produção de biodiesel.

1. Cultivo da Palma

Para o subsistema do cultivo da palma é importante identificar e quantificar os fluxos que afetam diretamente na produção de cachos de frutos frescos. A fronteira geográfica deste estudo é o Estado da Amazônia, localizada no Norte brasileiro.

A Figura 33 apresenta os insumos considerados no sistema agrícola. As sementes são selecionadas e que apresentam boas condições são semeadas, onde as mudas permanecem em cultivo por 3 a 4 meses (pré-viveiro). Em seguida, são transplantadas e cultivadas no viveiro até os 12 a 13 meses de idade, posteriormente é realizado o plantio definitivo da palma na área preparada para o cultivo. O terreno é preparado antes do plantio, onde é realizado o plantio de leguminosas como *Pueraria javanica* que realizam a cobertura do solo, a fim de reduzir a perda do mesmo devido as chuvas (YEE, et al.,2009). As mesmas não foram consideradas no sistema.

A produção dos frutos da palma ocorre ao final do terceiro ano de cultivo, com uma colheita de 6 a 8 toneladas/ ha, chegando ao ápice de produção no oitavo ano com 25 toneladas/ha, declinando a partir do 17º ano. A produção de frutos permanecerá por aproximadamente 25 anos (BECKER,2008).

Após o terceiro ano, a colheita é efetuada de 10 em 10 dias, com o auxílio de um instrumento denominado sacho são colhidos os frutos das plantas menores e as mais altas colheitas com foice. Os cachos colhidos são conduzidos a uma caixa coletora, com capacidade de 16 toneladas, por uma carroça tracionada por um trator de duas rodas, posteriormente são encaminhadas para a unidade extratora de óleo por caminhões (QUEIROZ, 2011).

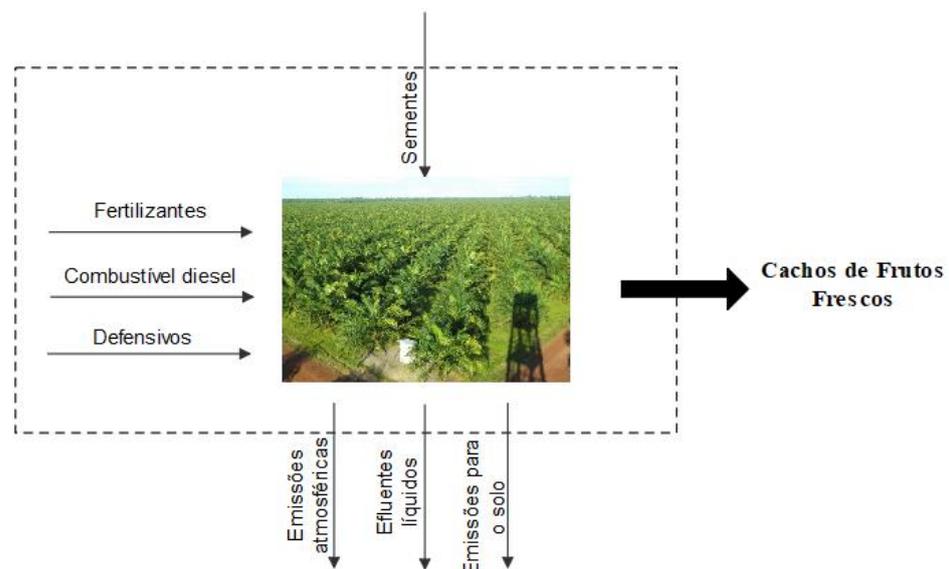


Figura 33 - Fronteira etapa agrícola da palma

Como subsistema da etapa agrícola da palma foram considerados:

- Produção de combustível diesel;
- Produção de fertilizantes;
- Produção de boro;
- Produção de herbicida

Foram considerados as emissões atmosféricas, para o solo e efluentes líquidos, além do combustível diesel consumido no sistema de coleta dos CFF's. As sementes e transporte dos fertilizantes e diesel não foram considerados no sistema.

2. Transporte dos Cachos de Frutos Frescos

No subsistema de transporte dos cachos de frutos frescos considerou-se os fluxos referentes ao transporte dos cachos da cultura até a usina para extrair e refinar o óleo de palma (Fig. 34). Levando em consideração o combustível diesel como um subsistema do transporte em um segundo nível de profundidade.

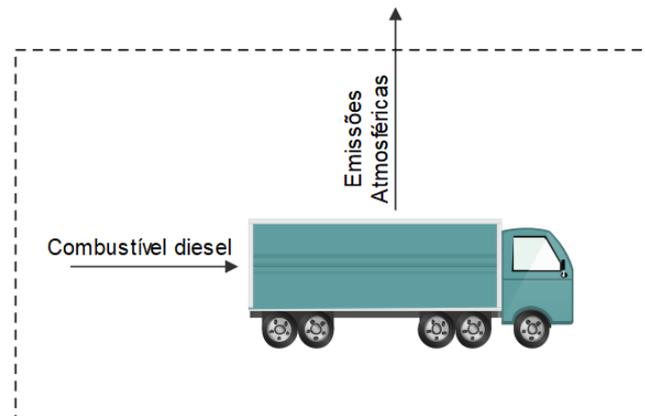


Figura 34 - Sistema de transporte dos CFF

3. Usina de extração e refino do Óleo de Palma

A Figura 35 representa o subsistema da etapa industrial de extração e refino do óleo de palma, com a representação dos fluxos associados as etapas. Para a retirada do óleo de palma, os cachos passam por um processo de esmagamento, onde é extraído praticamente todo o óleo do mesocarpo dos frutos. Com a prensagem, forma-se uma torta que inclui as nozes presentes nos frutos, as quais são descascadas para retirada das amêndoas utilizadas para extrair o óleo

de palmiste, com a extração é gerada a torta de palmiste que pode ser vendida para utilização em ração animal ou fertilizante. As cascas podem ser aproveitadas como adubo ou na geração de vapor nas caldeiras (CARVALHO 2012).

A refinação do óleo é um processo físico e não é obrigatório para a indústria de biodiesel, no entanto, o processo de transesterificação homogêneo alcalino requer óleos refinados. Incluídas nesse processo estão as etapas de branqueamento, com auxílio de terras adsorventes, a neutralização e a desodorização (ANGARITA, 2008).

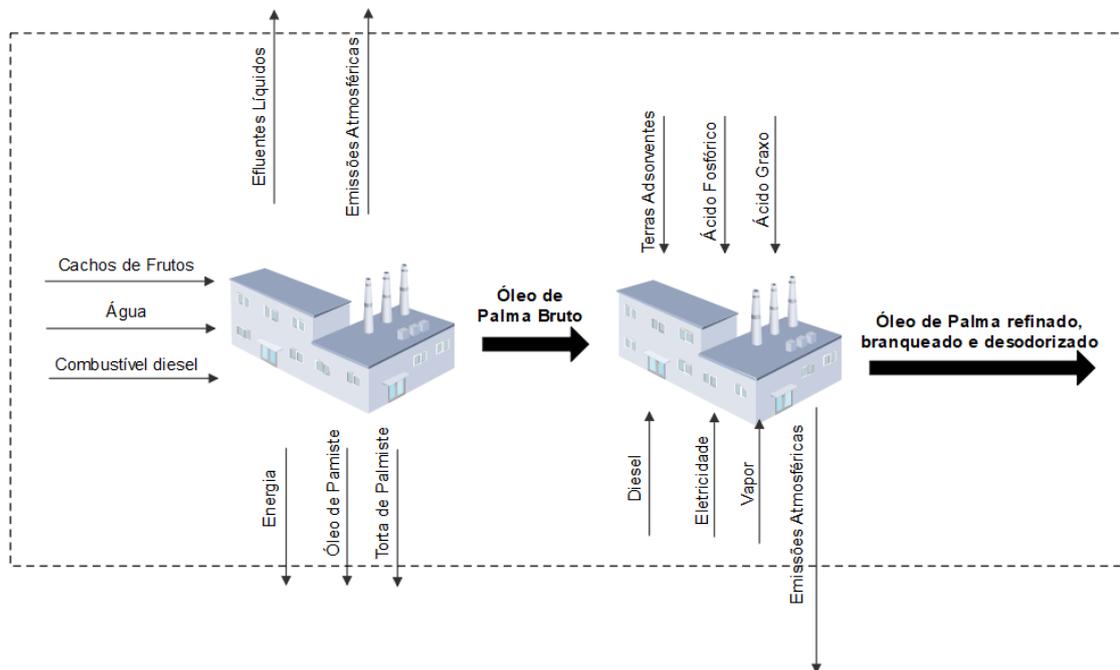


Figura 35 - Subsistema de transporte dos CFF

4. Produção do Biodiesel de Palma

A Figura 36 representa as fronteiras do sistema da produção homogênea do óleo de palma. Os subsistemas foram:

- Metanol;
- Hidróxido de sódio;
- Eletricidade;
- Vapor;
- Ácido clorídrico;
- Combustível diesel.

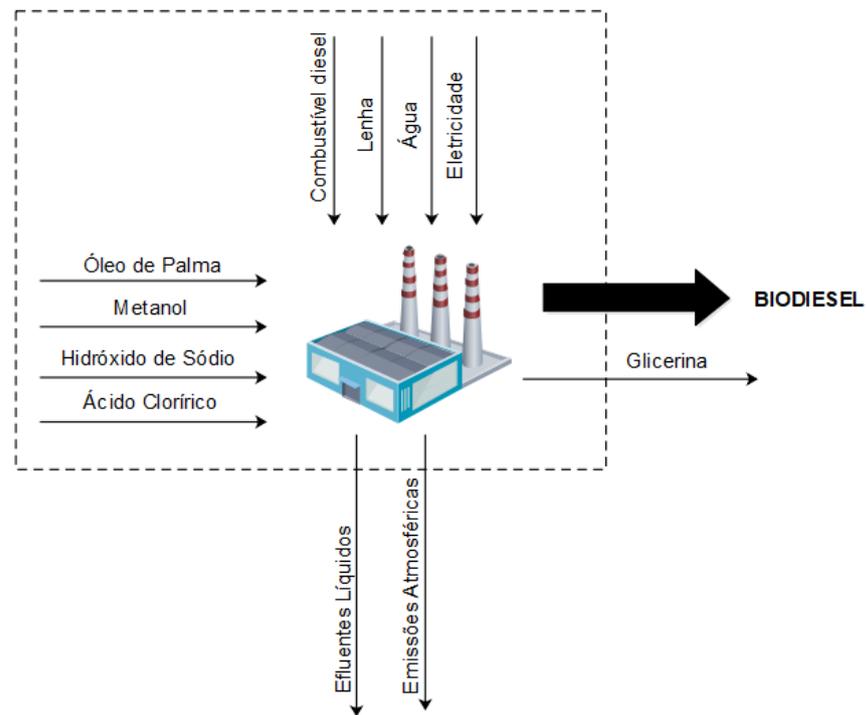


Figura 36 - Subsistema de produção do biodiesel via rota homogênea.

3.1.3.5 Fronteiras do sistema para o Cenário 5: Biodiesel de Palma via Transesterificação Heterogênea

O cenário cinco (5) aborda a rota heterogênea da produção de biodiesel a partir do óleo de palma. Os subsistemas agrícola, de transporte, extração e refino do óleo foram descritos anteriormente no tópico 3.1.4.4. O subsistema da produção de biodiesel via catálise heterogênea é apresentado na Figura 37 e conta com os seguintes insumos:

- Metanol;
- Vapor;
- Eletricidade.

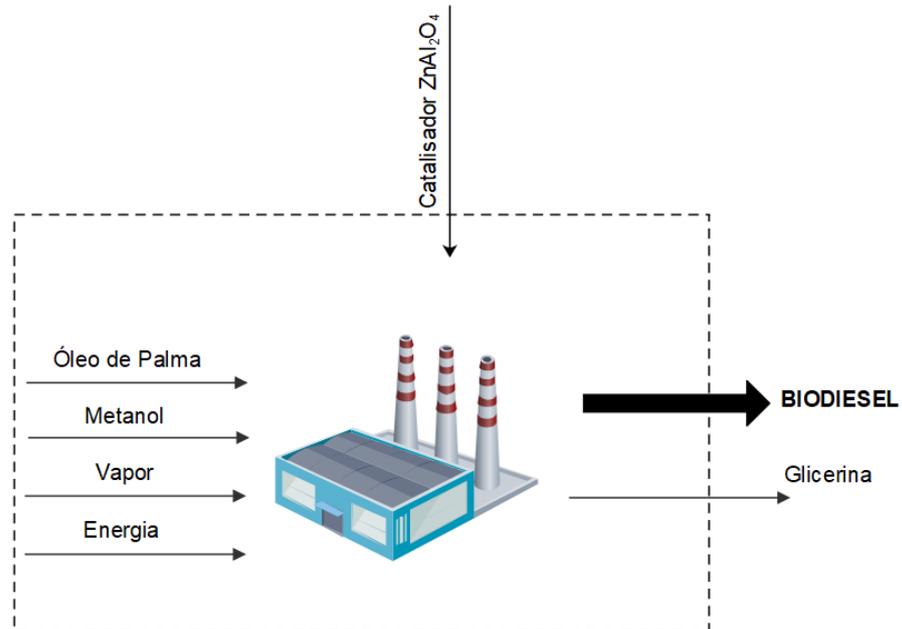


Figura 37 - Subsistema de produção do biodiesel via rota heterogênea.

3.1.3.6 Fronteiras do sistema para o Cenário 6: Biodiesel de Palma via Transesterificação Enzimática

Por fim, o sexto cenário, onde é apresentada a rota de conversão enzimática do biodiesel provindo do óleo de palma, o qual apresenta os mesmos subsistemas descritos anteriormente (Fig. 38). Para este cenário enzimático os subsistemas foram:

- Metanol;
- Eletricidade.

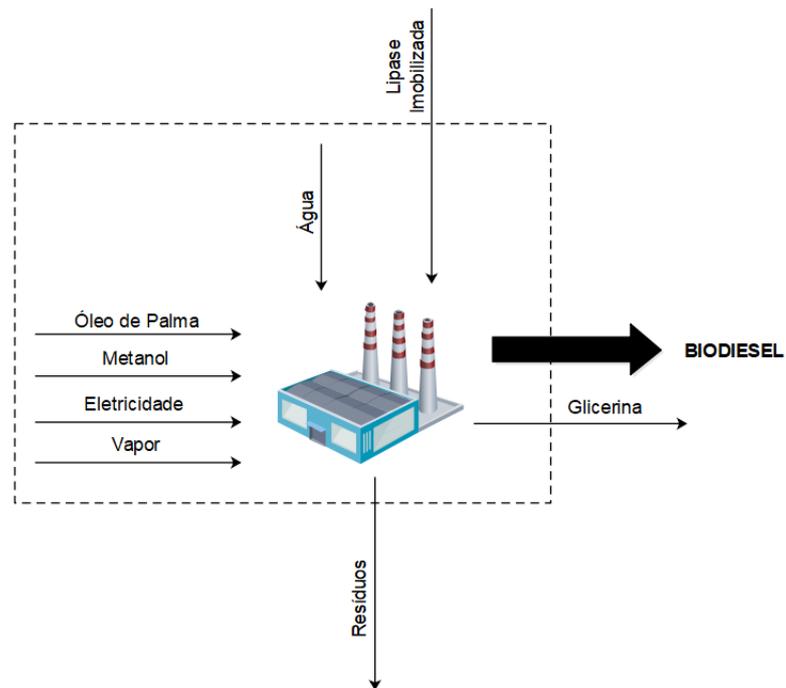


Figura 38 - Subsistema de produção do biodiesel via rota enzimática

3.1.4 Definição do critério de Alocação

Segundo ABNT NBR ISO 14040 (2004), alocação é a distribuição dos fluxos de entrada ou de saída de uma unidade de processo no sistema de produto do estudo de ACV. Normalmente a maior parte dos processos industriais gera mais de um produto, os quais devem ser alocados aos fluxos de entrada de materiais e energia de acordo com procedimentos pré-estabelecidos (ABNT, 2004).

As cadeias produtivas do biodiesel de soja e de palma apresentam produção de coprodutos que contém valores comerciais tais como: óleo e farelo de soja; óleo de palma, óleo de palmiste e torta de palmiste, do processo de extração. Já o processo de produção, além da geração do biodiesel, há também a produção da glicerina. Para este estudo foram adotados fatores de alocação baseados em critérios econômicos.

A alocação econômica pode justificar-se ainda devido a aplicação distinta dos subprodutos na indústria. A glicerina tem grande aplicação na indústria farmacêutica, na composição de medicamentos em geral, pode ser utilizada na indústria têxtil aumentando a flexibilidade das fibras, além de ser utilizada na indústria alimentícia como conservante para

pastas, bolos e doces em geral, entre outros (ABREU, 2013). O farelo e a torta são utilizados principalmente na produção de ração animal.

Capítulo 4

ANÁLISE DO INVENTÁRIO DO CICLO DE VIDA

O presente capítulo apresenta os inventários do ciclo de vida do processo de produção do biodiesel via catálises homogênea, heterogênea e enzimática. Abrangendo os inventários da produção dos óleos vegetais utilizados nos processos: de palma e soja.

Segundo a ISO14040 (2006), a fase da análise do inventário implica a coleta de dados e procedimentos de cálculo para mensurar as entradas, e saídas ao longo do sistema, que compreendem utilização de recursos e emissões atmosféricas, efluentes líquidos e resíduos sólidos.

4.1 Coleta de dados

Os dados foram coletados e apresentados de acordo com cada sistema proposto, sistemas esses, delimitados a partir de trabalhos similares. Recorreu-se a base de dados do SimaPro® para os dados não inventariados para os cenários brasileiros.

4.2 Inventário do biodiesel

A princípio, consideraram-se os inventários das etapas de produção dos principais componentes envolvidos na obtenção do biodiesel: o óleo de soja e o óleo de dendê, posteriormente foram apresentados os inventários das rotas de produção.

Para todos os inventários, os valores de entradas e saídas estão correlacionados à unidade de 1 kg/kg de biodiesel. Posteriormente para conformidade com a unidade funcional de 1MJ/kg de biodiesel produzido os valores foram obtidos a partir do poder calorífico inferior do biodiesel.

4.3 Inventários da produção de biodiesel a partir do Óleo de Soja

4.3.1 Inventário da Etapa Agrícola

Os dados do inventário da etapa agrícola foram obtidos da literatura. Raucci, et al. (2015), realizaram uma pesquisa no estado do Mato Grosso, obtendo os dados de cultivo da soja no banco de dados oficial da associação de produtores de soja do estado, durante as safras dos anos de 2007/08, 2008/09 e 2009/10.

A Tabela 11 apresenta os principais insumos utilizados no cultivo de soja coletados neste estudo e as emissões ocasionadas pelo plantio (MATSUURA et al., 2017). Os valores utilizados para cada insumo constituem uma média das três safras analisadas.

A quantidade de carbono sequestrado pela etapa agrícola da soja foi considerada. O mesmo pode ser considerado como um processo de absorção e armazenamento de CO₂ atmosférico, que pode mitigar o efeito estufa (RENNER, 2004). A absorção de carbono pela soja foi considerada a partir do estudo de Marzullo (2007), onde foi calculado a partir da matéria seca da soja, para 1 kg de soja foram considerados 2,56 kg de CO₂.

Tabela 11 - Inventário de cultivo de soja

Cultivo dos Grãos de Soja (Raucci, et al., 2015)		
Entradas	Unidades	Valor referente a 1 kg de Grãos de Soja
Óleo Diesel	kg	8,23E-03
Fertilizante (N)	kg	2,08E-03
Fertilizante (P ₂ O ₅)	kg	2,54E-02
Fertilizante (K ₂ O)	kg	2,73E-02
Calcário	kg	1,31E-01
Herbicida (Pesticida)	kg	1,42E-03
Pesticida (Inseticida + Fungicida)	kg	9,27E-04
CO ₂	kg	2,56
Saída	Unidades	Valor
Grãos de Soja	kg	1,00E+00
Emissões para 1 kg de Soja (Matsuura, et al. 2017)		
Emissões atmosféricas	Unidades	Valor
Amônia	kg	1,71E-04
N ₂ O	kg	6,65E-04
NO _x	kg	1,40E-04

CO ₂	kg	5,59E-02
Água	m ₃	2,58E-04
<i>Efluentes líquidos</i>	Unidades	Valor
Nitrato (NO ₃)	kg	4,70E-02
Fósforo	kg	8,57E-05
Cromo, ion	kg	4,51E-10
Cádmio	kg	3,19E-11
Chumbo	kg	3,66E-10
Cobalto	kg	6,06E-11
Molibdênio	kg	1,61E-10
<i>Efluentes para o solo</i>	Unidades	Valor
Chumbo	kg	3,66E-06
Cromo	kg	4,51E-06
Cádmio	kg	3,19E-07
Carbendazim	kg	7,58E-05
Teflubenzuron	kg	3,64E-06
Azoxistrobina	kg	1,82E-05
Tiametoxam	kg	1,28E-05
Lambda-cialotrina	kg	9,64E-06
Acefato	kg	1,82E-04
Picoxystrobin	kg	1,82E-05
Óleo mineral	kg	2,59E-04
Fipronil	kg	7,58E-06
Tiofanat-metil	kg	6,82E-06
Glifosato	kg	6,80E-04
Pesticidas, não especificados	kg	1,48E-05
Cobalto	kg	6,06E-07
Molibdênio	kg	1,61E-06
2,4-D	kg	2,44E-04

Dentre os elementos mais absorvidos pela cultura da soja, destaca-se o nitrogênio. O mesmo é empregado em baixas quantidades no cultivo da soja uma vez que a maior parte é proporcionada através da fixação biológica, onde 70 – 85% do nitrogênio total são acumulados pelas plantas (HUNGRIA, et al., 2001). A utilização do calcário contribui para correção da acidez do solo e tem ação nutriente. Aplicado de forma correta, a calagem neutraliza a ação do alumínio no solo fornecendo nutrientes como cálcio (Ca) e magnésio (Mg). O calcário ocasiona um efeito residual que se mantém no solo por anos, portanto recomenda-se uma análise do solo após três anos de cultivo para análise de nova aplicação, a qual comumente é menor que a inicial (SOUSA; LOBATO, 1996).

Os solos do estado do Mato Grosso se caracterizam pela baixa disponibilidade de fósforo (P) e potássio (K). O potássio é o segundo elemento mais absorvido pela soja e o fósforo é um nutriente limitante e é apontado como uma das principais causas da inibição do crescimento e produção da soja, o que comprova uma indispensabilidade de adubação desses nutrientes para desenvolvimento da cultura (BIZZOCCHI, 2011).

Diversas emissões resultam da utilização dos fertilizantes, como liberação de amônia, NO_x e óxido nitroso para o ar, emissão de fósforo, lixiviação de nitrato para águas subterrâneas (NEMECEK; KÄGI, 2007). Segundo Marzullo (2007) os nutrientes que as plantas não são capazes consumir compõem os resíduos no ambiente configurando as emissões atmosféricas, efluentes líquidos ou resíduos sólidos.

Segundo Raucci, et al. (2015), no estado do Mato Grosso a prática de irrigação da soja não é comum, sendo assim não foi considerada no estudo. A regularidade de chuvas, característica do cerrado, é um grande ponto a favor do cultivo nessa região (PORTALSYNGENTA, 2018).

A aplicação de pesticidas é comum no cultivo da soja contra pragas e doenças. No estudo de Raucci, et al. 2015, foram considerados o principal grupo de pesticidas: herbicidas, fungicidas e inseticidas. Contaminação de corpos hídricos e impactos negativos na biodiversidade podem ser ocasionados pelo uso desses agrotóxicos (MARZULLO, 2007). A energia elétrica, para o estágio agrícola, é baixa usado geralmente para iluminação.

Fez-se necessário elaborar os inventários dos subsistemas agrícola da soja, como a produção de diesel, fertilizantes e calcário (ANEXO A). O transporte dos mesmos e sementes não foram considerados nesse estudo.

4.3.2 Inventário do Transporte dos grãos

O estado utilizado como referência para cultivo de soja foi o Mato Grosso, o qual se destacou com 5 municípios com maior a produção agrícola do país em 2016: Sapezal, Nova Ubiratã, Campo Novo do Parecis, Nova Mutum e Sorriso. O município de Sorriso é o maior produtor de soja e de milho do Brasil com mais de 1,0 milhão de hectares (AMORIM, 2017).

O transporte dos grãos de soja é do tipo rodoviário e para esse estudo utilizou como referência uma unidade extratora localizada na cidade de Lucas do Rio Verde- MT, sendo

assim percorrida uma distância de aproximadamente 72 km (Fig. 39), em relação à área referenciada para o cultivo no município de Sorriso – MT.

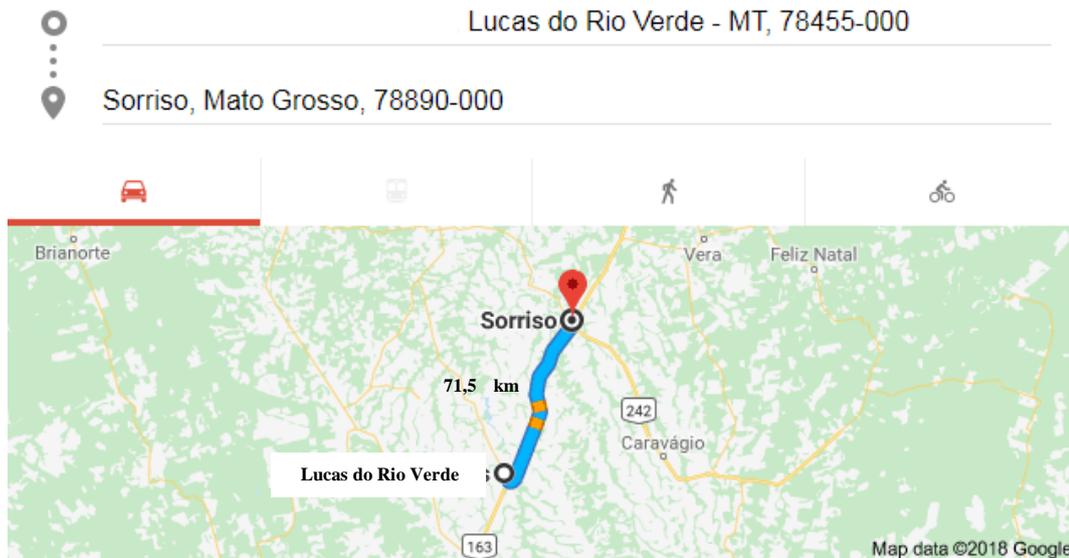


Figura 39 - Distância referência para transporte dos grãos de Soja
Fonte: Google Maps, 2018.

Marzullo (2007) fez um levantamento dos dados para o cultivo da soja na região Centro-Oeste do Brasil sendo a principal referência para este item. O consumo de diesel utilizado como referência foi de 0,043 kg por quilômetro, para tal dado considerou-se a base de dados Truck 28t ETH (ETH UNIT) do SimaPro 7.0 para veículos com capacidade de transportar 28 toneladas de soja. Segundo a Associação Brasileira de Logística e Transporte de Carga (ABTC, 2016), a capacidade média de cada caminhão de transporte de soja é de 30 toneladas.

A Tabela 12 apresenta o inventário da etapa de transporte da área de cultivo até a usina de extração e refino, além de apresentar as emissões atmosféricas correspondentes. O inventário da produção do combustível diesel encontra-se no Anexo A.

Tabela 12 - Inventário da etapa de transporte

Transporte dos Grãos (Marzullo, 2007).		
Entradas	Unidade	Valor para 1 tkm
Diesel	kg	4,30E-02
Emissões atmosféricas		
So _x	kg	1,12E-04
No _x	kg	1,72E-03

CO ₂	kg	1,35E-01
CO	kg	3,74E-04
N ₂ O	kg	1,89E-05
COVNM	kg	1,85E-04
CH ₄	kg	5,59E-06
Mat. Particulado	kg	9,46E-05

4.3.3 Inventário da Etapa Industrial

Para a etapa industrial considerou-se como referência geográfica uma indústria esmagadora de soja localizada no município de Lucas do Rio Verde – MT, a qual, do total produzido, destina uma parcela de farelo e óleo para o mercado doméstico e o restante é exportado. Possui uma capacidade de esmagamento de 4000 ton/d, utilizando o hexano como solvente químico para extração (RELATÓRIO DE SUSTENTABILIDADE, 2012).

A extração do óleo de soja, em indústrias mais antigas, acontece parcialmente por meio mecânico de pressão em prensas contínuas ou “expellers” e posteriormente ocorre uma extração com o solvente orgânico. Para que a torta fique praticamente sem óleo, a mesma, assim que deixa a prensa é submetida à ação do solvente orgânico. Nos processos de extração mais modernos, os grãos são introduzidos diretamente nos extratores e o óleo, extraído diretamente com o solvente (MANDARINO et al, 2015).

Os dados para elaboração deste inventário (Tab. 13) foram baseados em pesquisas bibliográficas, Garcilasso (2014) utilizou dados de uma grande indústria extratora no Paraná, a qual representa as demais unidades uma vez que as atividades e consumos desta unidade são similares às demais indústrias de mesmo porte no país.

A partir deste trabalho, foi composto o inventário da extração para a unidade de Mato Grosso. A lenha é a biomassa empregada como matéria-prima para geração de vapor nas caldeiras.

Tabela 13 - Inventário da etapa de extração de óleo de soja

Fase Industrial - Extração do Óleo de Soja (Garcilasso, 2014)		
Entradas	Unidades	Valor referente a 1 kg de Óleo de Soja
Grãos de Soja	kg	5,21E+00
Hexano	kg	1,00E-02
Água	kg	2,34E+00
Eletricidade	kWh	1,80E-01

Biomassa (p/ produção de vapor)	kg	4,50E-01
Óleo Diesel	kg	5,00E-04
Saídas	Unidades	Valor
Farelo (Torta) inclui lecitina e cascas	kg	4,17E+00
Óleo de Soja	kg	1,00E+00
Efluentes líquido	Unidades	Valor
Efluente líquido	kg	1,56E+00
Emissões Atmosféricas	Unidades	Valor
Material particulado	kg	1,48E-03
Hexano	kg	5,74E-03
NO _x	kg	3,70E-03

A Tabela 14 apresenta a etapa industrial de refino do óleo baseado no inventário desenvolvido por Cavallet (2008). O processo de degomagem tem como propósito a remoção dos fosfatídeos (gomas) do óleo bruto, dentre eles a lecitina que apresenta valor comercial. Além disso, esse processo reduz a quantidade de álcali necessário na etapa de neutralização (RODRIGUES, 2014).

O processo mais utilizado consiste na aplicação de água quente ao óleo bruto aquecido, porém outro processo pode ser utilizado com a adição de ácido fosfórico numa concentração de 85%, posteriormente, pode ocorrer adição de 0,02% de terra diatomácea ou terra branqueadora. A separação das gomas ocorre por filtração ou centrifugação (MANDARINO; et al., 2015).

Tabela 14 - Inventário da etapa de refino de óleo de soja.

Fase Industrial - Refino do Óleo de Soja (Cavallet, 2008)		
Entradas	Unidade	Valor referente a 1 kg de Óleo de Soja
Óleo de soja Degomado	kg	1,02E+00
Diesel	kg	3,69E-03
Água	kg	8,35E-01
Ácido fosfórico	kg	5,12E-04
Hidróxido de sódio	kg	4,58E-03
Terra clarificante	kg	3,57E-03
Ácido cítrico	kg	6,14E-06
Energia Elétrica	kWh	1,28E-02
Saídas	Unidade	Valor
Óleo de soja refinado	kg	1,00E+00
Emissões atmosféricas	Unidade	Valor
CO ₂	kg	1,27E-02
H ₂ O	kg	2,07E-03

NO _x	kg	3,27E-06
SO ₂	kg	1,06E-06
CO	kg	2,79E-06
VOC	kg	1,10E-07
CH ₄	kg	1,36E-08
Particulados	kg	5,40E-07
<i>Efluentes líquidos</i>	Unidade	Valor
Efluentes	kg	8,35E-01
Produtos químicos	kg	4,64E-04

4.3.4 Produção de biodiesel

4.3.4.1 Produção de biodiesel via catálise homogênea

Atualmente, a reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais é a principal tecnologia de conversão empregada na indústria do biodiesel, especialmente a reação aplicando a catálise homogênea básica, na presença de um álcool (metanol ou etanol) gerando como subproduto a glicerina (MONTEIRO; et al., 2018).

Para elaboração do inventário (Tab. 15), baseou-se no trabalho de Zortea (2015), o qual desenvolveu-se a partir de dados fornecidos por empresas de produção de biodiesel no estado do Rio Grande do Sul. As usinas utilizam de forma predominante hidróxido de sódio e metilato de sódio como catalisadores. Como fonte de energia para as caldeiras, utilizam tanto a lenha como óleo combustível. A etapa de queima da biomassa ocasiona emissões para o ar, a etapa de transesterificação produz efluentes líquidos. Para a geração do subproduto, a glicerina, decidiu-se para a simples revenda.

Para este estudo foi considerado que todas as usinas de produção de biodiesel encontram-se instaladas junto as usinas de extração-refino.

Tabela 15 - Inventário da produção de biodiesel por transesterificação homogênea.

Transesterificação Homogênea (Zortea, 2015)		
Entradas	Unidade	Valor referente a 1 kg de Óleo de Soja
Energia Elétrica	MJ	1,13E-01
Óleo combustível	kg	1,59E-03
Lenha	kg	3,07E-01
Hidróxido de sódio	kg	1,49E-02
Metanol	kg	1,08E-01
Óleo de Soja	kg	9,95E-01
Água (Lavagem no processo)	L	3,45E+00

Saídas	Unidade	Valor
Biodiesel	kg	1,00E+00
Glicerina	kg	1,04E-01
<i>Emissões Atmosféricas (Emissões da queima)</i>	Unidade	Valor
Óxidos de Enxofre (SO _x)	kg	9,11E-05
Dióxido de Carbono (CO ₂)	kg	5,47E-01
Monóxido de Carbono (CO)	kg	7,75E-03
Óxido de Nitrogênio (NO _x)	kg	4,01E-04
Óxido Nitroso (N ₂ O)	kg	9,51E-06
Metano (CH ₄)	kg	6,64E-04
<i>Efluentes líquidos</i>	Unidade	Valor
DBO	kg	4,77E-05
Dureza (em termo de carbonato de cálcio CaCO ₃)	kg	3,68E-05
Fósforo	kg	6,00E-06
Nitrogênio Total Kjeldahl	kg	1,31E-06
Óleos e Graxas	kg	4,50E-06
Sólidos Totais	kg	3,17E-05

4.3.4.2 Produção de biodiesel via catálise heterogênea

A produção de biodiesel comercial sintetizado via transesterificação heterogênea ainda se apresenta restrita e com poucas informações publicadas. No Brasil, a catálise heterogênea em larga escala ainda não tem aplicação e se encontra em fase de pesquisas e desenvolvimentos.

A Tabela 16 apresenta alguns estudos sobre a aplicação de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel como catalisadores de base óxidos de metais, por exemplo, MgO, CaO e SrO. Porém apenas o catalisador óxido misto de zinco-alumínio (ZnAl₂O₄) atualmente tem aplicação industrial (VÉDRINE, 2017).

Tabela 16- Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel

Catalisador	Quantidade de catalisador	Relação molar Metanol:Óleo	Óleo	Temp. (°C)	Tempo de reação	Conversão (%)	Referência
CaO	3% em relação à massa de óleo	06:01	Soja	60	75 min	100	Colombo; et al 2016.
CaO	8% em relação à massa de óleo	12:01	Soja	65	3 horas	95	Liu; et al; 2008.
Li / Mg	9% em relação à massa de óleo	12:01	Soja	60	2 horas	93,9	Wen; et al 2010.
SrO	3% de SrO	12:01	Soja	65	30 min	95	Liu; et al; 2007.

Sr / Ca	5% com base no peso do óleo	09:01	Palma	65	30 min	98,31	Li, et al 2016
ZnAl ₂ O ₄	1% à 10% com base no peso do óleo	40:1	Fritura Residual	60 e 200	2 horas	acima de 95%	Alves; et al.; 2012.
NaOH / Al ₂ O ₃	Catalisador 3% em peso	15:01	Palma	60	3 horas	99	Taufiq-Yap; 2011.

Assim, o inventário para esse estudo a partir da catálise heterogênea, foi desenvolvido baseado em pesquisas na literatura, a tese de doutorado francesa “Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène: approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel” foi a principal referência utilizada para elaboração do mesmo. A tese aborda a produção de biodiesel através da tecnologia da Axens, desenvolvida pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP), a Esterfip-H, em uma indústria em Sète, na França, visando uma otimização do sistema de produção para maior purificação do biodiesel e do glicerol. O catalisador heterogêneo industrial básico utilizado no processo IFPEN/ Axens Esterfip-H[®] é baseado em aluminato de zinco (TESSIER; et al., 2016). Proposta como uma alternativa para produção de biodiesel, a tecnologia de Esterfip-H é realizada em dois reatores de leito fixo a 210°C e 60 atm, com relação molar metanol:óleo 65:1, com rendimentos de 98% após o segundo reator (Øien, 2013).

Para composição do inventário para essa tecnologia utilizou como base o processo de simulação da produção do biodiesel em sua forma atual. As condições operacionais da unidade simulada foram determinadas a partir do programa Matlab. A unidade apresenta uma capacidade de 25 t/h de entrada de óleo. O sistema é constituído por dois reatores, cada reator composto por 2 leitos com 16 toneladas de catalisador. Considerando um reator com 2 m de diâmetro, densidade do catalisador de 1188 kg.m⁻³, cada reator apresenta 16 m de comprimento.

Os resultados obtidos na simulação do processo de Esterfip-H segundo Allain (2014), são apresentados no Anexo B, onde a produção final de éster metílico é de 25,23 t/h com 98,11% de pureza e de glicerol é de 2,6 t/h com uma pureza de 96%. O metanol é reciclado no processo produtivo, é possível observar que praticamente todo metanol extraído do primeiro estágio do processo é injetado no sistema, pois, o total de metanol que sai do fluxo do primeiro estágio é de 17,5 t/h, sendo 15,76 dos primeiros flashes e 1,74 t/h do fluxo do

óleo de saída e observa-se na Figura 6.21 que a vazão de metanol inserida no segundo reator é de 17,1 t/h.

De acordo com a simulação, a energia utilizada no processo corresponde a corrente de vapor de metanol que aquece parcialmente a carga do reator, injetando 1,4 MW na entrada do reator 1 e 0,8 MW na entrada do reator 2. Como há uma queda na temperatura, na entrada dos flashes 1 de ambos os reatores a inserção de energia faz-se preciso, assim 3 MW de energia são introduzidos para elevação da temperatura para evaporação do metanol. Além disso, há a necessidade de incluir uma energia externa nas correntes de entrada, sendo de 2,9 e 2,7 MW para cada reator 1 e 2, respectivamente. Assumindo que o vapor para a reação seja saturado a 100°C e considerando um valor de entalpia de 2676 kJ/kg (SMITH, et al.; 2013) foi calculado a quantidade de vapor utilizada no processo.

Baseando-se nessas informações, desenvolveu-se o inventário para óleo de soja, uma vez que a trioleína é utilizada em várias simulações como base para o óleo de soja o qual apresenta sua maior composição de ácidos graxos oleicos (Tab. 17). A fração de metanol foi determinada a partir da quantidade de álcool consumida na conversão do biodiesel, sendo este 0,11% em relação a massa de óleo. O catalisador não foi considerado no inventário devido a possibilidade de reuso do mesmo no sistema. Os catalisadores heterogêneos básicos podem ser facilmente separados por filtração e reutilizados várias vezes (Mohammed, et al.; 2018).

Tabela 17 - Inventário da produção de biodiesel via catálise heterogênea

Transesterificação Heterogênea (Allain 2014)		
Entradas	Unidades	Valor
Óleo de Soja	kg	9,91E-01
Metanol	kg	1,09E-01
Vapor	kg	7,44E-01
Energia	kWh	7,53E-03
Saídas	Unidades	Valor
Biodiesel	kg	1,00E+00
Glicerina	kg	1,03E-01

4.3.4.3 Produção de biodiesel via catálise enzimática

Uma nova tecnologia de produção de biodiesel considerada promissora para a obtenção do mesmo é a transesterificação catalisada por lipases, no entanto poucas plantas de biodiesel aplicam a tecnologia enzimática para produções industriais (ZHAO; et al, 2015).

No Brasil, poucas informações são publicadas focalizando a produção de biodiesel via catálise enzimática em larga escala, assim Fernandez, et al; (2017) realizou uma simulação e um estudo de ACV para uma avaliação da aplicação desta rota de conversão. Portanto, o presente trabalho baseou-se nas informações de dados literários e a partir dos dados disponibilizados, o inventário foi elaborado para o fluxo de referência proposto (Tab. 18).

Tabela 18 - Inventário da produção de biodiesel por transesterificação enzimática

Transesterificação Enzimática (Fernandez, et al; 2017)		
Entradas	Unidades	Valor
Óleo de Soja	kg	1,02E+00
Metanol	kg	1,10E-01
Álcool <i>terc</i> – <i>butílico</i>	kg	6,20E-03
Vapor	kg	8,50E-04
Eletricidade	kWh	9,60E-03
Água (arrefecimento)	kg	1,36E+01
Saídas	Unidades	Valor
Biodiesel	kg	1,00E+00
Glicerina	kg	1,03E-01
Resíduos	Unidades	Valor
Resíduos Líquidos	kg (para tratamento de águas residuais)	3,82E-03

Para o processo de transesterificação foi utilizada a lipase *Candida Antarctica B*, imobilizada em um transportador hidrofóbico (resina acrílica), além do metanol e do óleo de soja virgem. O nome comercial para a lipase *Candida Antarctica B* é Novozym[®] 435 (JOSÉ; et al., 2013). A enzima não foi considerada no inventário uma vez que a mesma pode ser reutilizada. Marín-Suárez, et al. (2019) avaliaram a reutilização das enzimas e verificaram que a lipase imobilizada Novozym[®] 435 pode ser utilizada durante 10 ciclos consecutivos, perdendo no máximo 16% de sua atividade.

A reação simulada ocorreu com razão molar 4,5:1 álcool/óleo, com uma fração de catalisador de 0,03 (fração em massa), além disso, foi utilizado como cosolvente álcool *terc* – *butílico* (0,05 massa). A Figura 40 apresenta o esquema do modelo em Aspen Plus[®] para a simulação do processo de obtenção do biodiesel, a uma temperatura de 45°C, pressão 1 bar e uma duração de 12 horas do processo.

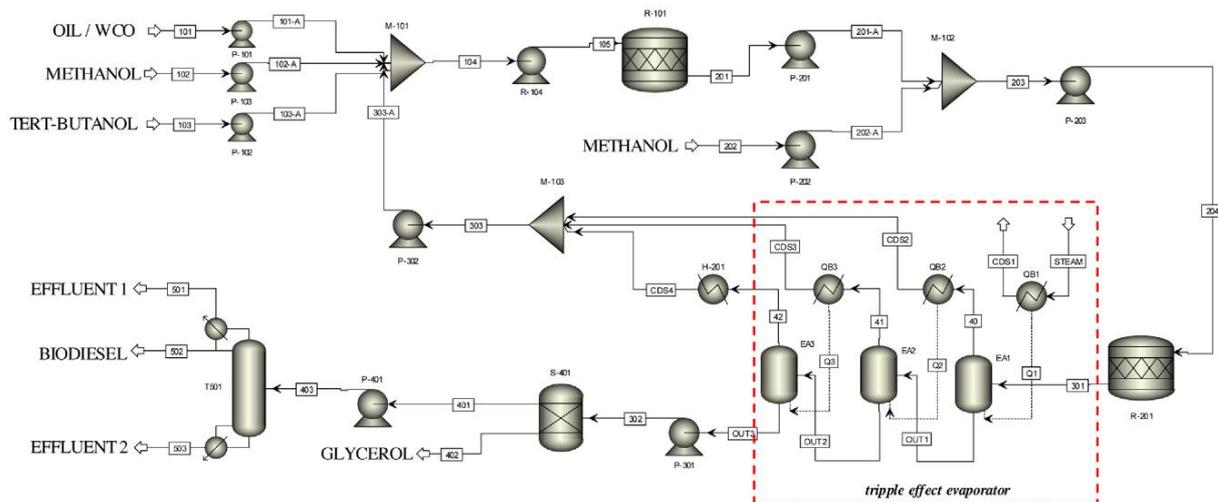


Figura 40 - Esquema de modelagem do processo de produção do biodiesel de soja catalisado por enzimas no Aspen Plus®

Fonte: FERNANDES, et al; 2017.

Na simulação, se assume que o óleo de soja virgem entra em uma misturadora juntamente com o cosolvente e o metanol. No primeiro reator, um modelo de leito fixo, a carga enzimática é mantida em 0,03 (fração em massa) e o cosolvente com uma massa de 0,6% em relação ao óleo. Antes do segundo reator é inserida mais uma quantidade de metanol para que a taxa da relação álcool/óleo seja mantida. As condições são mantidas no segundo reator, ocorrendo modificação apenas na carga enzimática (5% em peso). Após a reação, os produtos do processo passam por um evaporador de triplo efeito para reciclagem do cosolvente, os quais operam em 85 °C, 80°C e 75°C, respectivamente. Em uma centrífuga ocorre a separação do glicerol e a purificação do biodiesel em uma coluna de destilação com condensação parcial.

4.4 Inventários da produção de biodiesel a partir do Óleo de Palma

4.4.1 Inventário da Etapa Agrícola

A região Norte do Brasil apresenta ótimas condições edafoclimáticas para o cultivo de palma devido ao clima tropical, vegetação, precipitação, sendo os estados do Pará, Amapá e Amazonas os mais favoráveis (SLUSZZ & MACHADO, 2006).

O estado de Roraima, na região Amazônica, foi estabelecido como referência para o inventário do cultivo da palma, o qual demonstra potencialidade para o cultivo. Em especial a região Sul do Estado, a cidade de São João da Baliza que apresenta características edafoclimáticas favoráveis para o cultivo, como precipitação próxima a 2.000 mm anuais, as condições foram comprovadas através do Zoneamento Agroclimático do Dendê da Amazônia (ALVES, 2015).

A Tabela 19 apresenta o inventário do cultivo do óleo de palma, baseado em dados na literatura: Borges, et. al (2008). O inventário das emissões foi fundamentado no trabalho de Queiroz (2011). Na a etapa agrícola da palma também foi considerada a absorção de carbono. Marzullo (2007) utilizou em seu trabalho o carbono absorvido durante todo o ciclo de vida do dendezeiro (25 anos), a partir dessa referência a absorção para 1 kg de palma foi considerada de 0,506 kg de CO₂.

Tabela 19 - Inventário de cultivo de palma

Cultivo de CFF (Borges, et al, 2008)		
Entradas	Unidades	Valor
Combustível	l	2,80E-03
Nitrogênio	kg	3,21E-03
Fósforo	kg	8,56E-04
Potássio	kg	6,48E-03
Boro	kg	2,40E-04
Herbicida	kg	1,00E-04
Inseticidas	kg	4,80E-05
CO ₂	kg	0,506
Saídas	Unidades	Valor
Cachos de Fruto Fresco	kg	1,00E+00
Emissões (Queiroz, 2011)		
Emissões atmosféricas	Unidades	Valor
CO ₂	kg	5,66E-03
N ₂ O	kg	4,43E-05
NH ₃	kg	5,32E-04
NO _x	kg	9,32E-06
Herbicida (Glifosato)	kg	1,15E-05
Efluentes Líquidos	Unidades	Valor
N	kg	3,54E-04
Potássio	kg	3,54E-04
Herbicida (Glifosato)	kg	4,64E-05
Emissões para o solo	Unidades	Valor
Herbicida (Glifosato)	kg	1,73E-04

A cultura da palma é perene e geralmente tem 25 anos de vida útil, durante este ciclo as práticas culturais aplicadas referem-se ao controle e combate de pragas, controle de plantas daninhas e fertilização.

No cultivo da palma, a fertilização é realizada de acordo com as necessidades e idade do plantio, dentre os nutrientes necessários destacam-se nitrogênio (N), fósforo (P), e Boro (B) (LIMA, et al., 2002).

O herbicida, é aplicado duas vezes ao ano em uma solução de glifosato para o controle de plantas daninhas, de forma manual (MARTINS, 2016).

4.4.2 Inventário do Transporte dos cachos de frutos frescos

Os dados para o subsistema do transporte dos cachos de fruto colhidos do dendezeiro desde o campo para a indústria de extração, tomadas de Marzullo (2007), e estão apresentados na Tabela 20. O autor considerou que cada caminhão possui uma capacidade de transportar 13,8 t de CFF, sendo assim considera como entrada desta unidade de processo 0,02 kg de óleo diesel para cada tkm transportada. Os valores encontram-se em conformidade com o fluxo de referência.

Admitiu-se como referência uma usina de extração em Roraima, no município de São João da Baliza, assumindo uma distância percorrida pelo caminhão da área de cultivo à usina esmagadora de 30 km. Para que o transporte dos frutos até a unidade extratora seja viável, as mesmas encontram-se estrategicamente estabelecidas em locais próximos as culturas (YEE, et al., 2009).

Tabela 20 – Inventário do subsistema de transporte.

Transporte dos Grãos (Marzullo, 2007).		
Entradas	Unidade	Valor para 1 tkm
Diesel	kg	2,03E-02
Emissões atmosféricas		
SO _x	kg	1,96E-05
NO _x	kg	6,70E-04
CO ₂	kg	6,35E-02
CO	kg	1,09E-04
N ₂ O	kg	1,45E-05
COVNM	kg	6,01E-05
CH ₄	kg	2,17E-06
Mat. Particulado	kg	3,04E-05

4.4.3 Inventário da Etapa Industrial

A Tabela 21 apresenta os dados da etapa industrial determinados a partir da análise de Marzullo (2007). Por se tratar de um processo físico, os dados de entrada do sistema de extração se limitam aos cachos de frutos frescos, diesel, aplicado em geradores que iniciam o processamento, e água, a qual é utilizada para geração de vapor tanto para o processo como para geração de energia elétrica.

Os cachos de frutas frescas (CFF) são constituídos principalmente de 20 a 21% de óleo de palma e 1,7% de óleo de palmiste. Também são produzidos coprodutos dentre eles 22-23% de cachos de frutas vazios, 12-15% de fibras e 5-7% de cascas. (SOUZA; et al., 2010). As fibras e as cascas são empregadas como combustível das caldeiras para geração de vapor, sendo assim a extração é um processo energeticamente autossuficiente. Uma parcela do vapor produzido é usada nos processos do sistema (esterilizadores e digestores), a outra atribui-se a geração de energia elétrica pelas turbinas. (BOCCHI, 2008).

Na extração do óleo de palma, o processamento de 1 t de CFF demanda 54 MJ de energia total, enquanto a energia gerada ao se processar 1 t de CFF é da ordem de 1101 MJ, assim se tem um excedente considerável de energia (MARZULLO, 2007 apud RITTNER,1996).

Tabela 21 – Inventário do subsistema de extração

Fase Industrial - Extração do Óleo de Palma (Marzullo, 2007)		
Entradas	Unidades	Valor
Cachos de frutos	kg	5,00E+00
Água	kg	1,30E+00
Diesel	kg	3,00E-03
Saídas	Unidades	Valor
Energia	MJ	5,23E+00
Óleo de Palmiste	kg	1,25E-01
Torta de Palmiste	kg	1,75E-01
Óleo de Palma	kg	1,00E+00
Emissões atmosféricas	Unidades	Valor
Vapor de água	kg	5,00E-01
Efluentes Líquidos	Unidades	Valor
DBO	kg	2,11E-02
DQO	kg	3,18E-02
Sólidos em suspensão	kg	1,45E-02
Sólidos totais	kg	5,93E-02
Sólidos Sedimentares	kg	1,29E-02

Compostos de nitrogênio	kg	2,50E-03
Matéria graxa	kg	5,77E-03

Na primeira etapa do refino físico do óleo de palma, é adicionado ácido fosfórico com objetivo de retirar os fosfatídeos existentes no óleo bruto de palma. Posteriormente por meio de terras adsorventes, retiram-se impurezas e substâncias diversas resultantes do processo de degomagem. Na última etapa, ocorre um processo de destilação do óleo com vapor, para destilar os ácidos graxos livres e outros compostos sejam (VIANNA, 2008). A Tabela 22 apresenta o inventário do refino do óleo baseado em Angarita (2008). O óleo refinado (RBD palm oil – Refined Bleached Deodorized – Refinado, Branqueado e desodorizado) é obtido ao final das etapas (SOARES,2008).

Tabela 22 – Inventário do subsistema de refino

Fase Industrial - Refino do Óleo de Palma (Yanes Angarita, 2008).		
Entradas	Unidades	Valor
Óleo de Palma Cru	kg CPO	1,06E+00
Terras Adsorventes	kg	7,45E-03
Ácidos Fosfórico	kg	5,32E-04
Diesel - aquecimento	kg	4,63E-03
Eletricidade	kWh	2,49E-02
Vapor	MJ	6,88E-01
Saídas	Unidades	Valor
RBD*	kg	1,00E+00
Ácidos Graxos	kg	3,19E-02
Emissões atmosféricas	Unidades	Valor
CO	kg	1,73E-06
Material particulado	kg	6,53E-06
SO _x	kg	5,25E-05
CO ₂	kg	1,07E-02
NO _x	kg	2,05E-05

4.4.4 Produção de biodiesel

4.4.4.1 Produção de biodiesel via catálise homogênea

Após o processo de extração e refino o óleo é encaminhado para o processamento do mesmo. A obtenção do biodiesel foi através da transesterificação homogênea básica.

As informações para composição deste inventário (Tab. 23) foram baseadas no trabalho de Delivand e Gnansounou (2013). Para a produção do éster metílico de palma foi utilizado metanol e como catalisador, hidróxido de sódio.

Os dados das emissões atmosféricas foram tomados do trabalho de Costa (2004), que compilou os fatores de emissões do óleo diesel para fornos e caldeiras através do arquivo AP-42” - Compilação dos Fatores de Emissão de Poluentes Atmosféricos do “*Environmental Protection Agency*” (EPA) dos Estados Unidos - que apresenta os fatores de emissão para diversos poluentes liberados na atmosfera. Os efluentes líquidos foram inventariados baseados no trabalho de Queiroz (2011). Embora este autor realizou seu trabalho considerando como álcool o etanol, foi utilizado o mesmo inventário assumindo que as águas de lavagem do biodiesel apresentam composições semelhantes, como resíduos de sabões, glicerinas, álcoois e outros contaminantes.

Tabela 23 – Inventário da produção de biodiesel de palma

Transesterificação Homogênea (Delivand e Gnansounou, 2013)		
Entradas	Unidade	Valor
Óleo de Palma	kg	1,03E+00
Hidróxido de sódio	kg	8,62E-03
Metanol	kg	1,10E-01
Ácido Clorídrico	kg	3,40E-02
Eletricidade	kWh	8,62E-03
Vapor	kg	1,82E+00
Água	kg	3,17E-02
Diesel	kg	1,03E-02
Saídas	Unidade	Valor
Biodiesel	kg	1,00E+00
Glicerina	kg	1,03E-01
Efluentes Líquidos (Queiroz, 2011)	Unidade	Valor
DBO	kg	1,59E-04
DQO	kg	4,45E-03
Compostos de Nitrogênio	kg	4,10E-06
Emissões Atmosféricas (Costa, 2004)	Unidade	Valor
CO ₂	kg	3,23E-02
No _x	kg	2,90E-05
So _x	kg	1,03E-04
MP	kg	2,90E-06
N ₂ O	kg	3,78E-07
CO	kg	7,25E-06

CH ₄	kg	3,13E-07
HCNM	kg	4,96E-07

4.4.4.2 Produção de biodiesel via catálise heterogênea

Assim como descrito na catálise heterogênea do óleo de soja (relatada no tópico 4. 3. 4. 2.), a tese de doutorado francesa de Allain (2014), também foi utilizada para embasamento do inventário do biodiesel via catálise heterogênea de palma. Devido a possibilidade da reciclagem do catalisador o mesmo também não foi considerado nesse cenário.

Em todos os processos simulados encontrados na literatura, a trioleína foi utilizada para representar o óleo vegetal. Geralmente à propriedade dos compostos vegetais não se encontram disponíveis na biblioteca do simulador. Como a composição do óleo de palma difere da composição da trioleína podendo afetar diretamente na cinética, balanço de reação e a proporção álcool/ óleo, adotou-se a hipótese de modelar a reação estequiométrica da transesterificação heterogênea do óleo de palma, a fim de estabelecer a quantidade álcool/óleo necessários para a reação. O óleo de palma é composto principalmente pelos óleos palmítico e oleico (composição de ácidos graxos apresentados na Tabela 4), assim, para a reação foi considerado uma molécula de triglicerídeos contendo esses ácidos (POP). Segundo Marzullo (2007) aplicar o peso molecular desta molécula de triglicerídeo ao invés do peso molecular médio do óleo, não influencia no resultado final, a aplicação de uma molécula com ácidos graxos de maior ocorrência assemelha-se com a realidade. A Figura 41 apresenta a estrutura estequiométrica do óleo de palma.

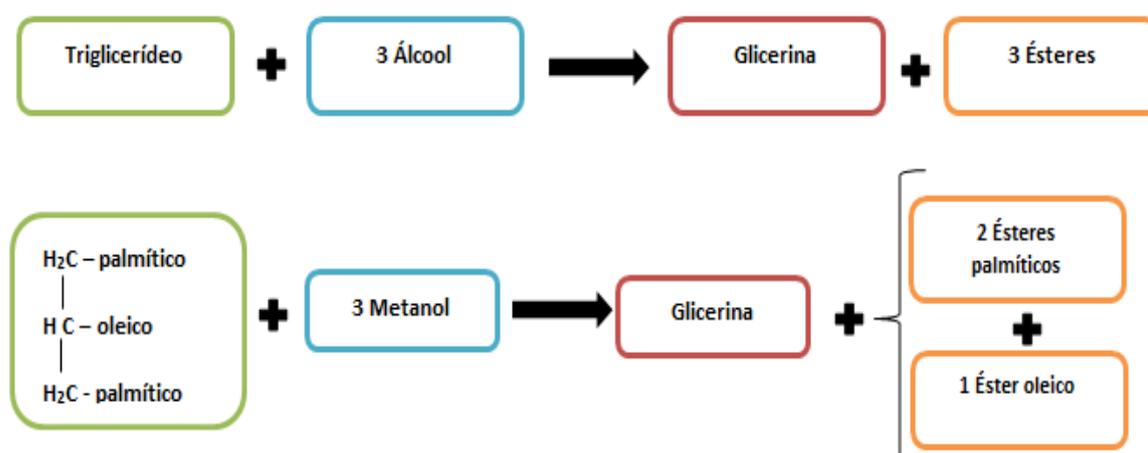


Figura 41 - Esquema da estequiometria da produção de biodiesel de óleo de palma
Fonte: Adaptado de Marzullo, 2007.

O cálculo da relação álcool/óleo necessária para a reação foi realizado a partir da estequiometria descrita abaixo (Fig. 42).

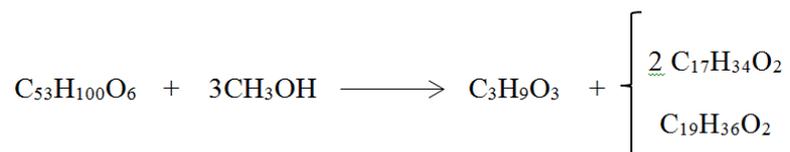


Figura 42 - Estrutura estequiométrica da produção de biodiesel de óleo de palma

A partir da relação estequiométrica, juntamente com os dados descritos por Allain (2014) foi desenvolvido o inventário da produção heterogênea de biodiesel (Tab. 24).

Tabela 24 - Inventário da produção de biodiesel via catálise heterogênea

Transesterificação Heterogênea (Allain 2014)		
Entradas	Unidade	Valor
Óleo de Palma	kg	9,96E-01
Metanol	kg	1,15E-01
Vapor	kg	7,49E-01
Energia	kWh	7,57E-03
Saídas	Unidade	Valor
Biodiesel	kg	1,00E+00
Glicerina	kg	1,11E-01

4.4.4.3 Produção de biodiesel via catálise enzimática

Raman, et al. (2011), realizaram um estudo de ACV para comparação entre a produção de biodiesel convencional catalisado por álcali e a produção catalisada por enzimas (lipase solúvel e lipase imobilizada) a partir do óleo de palma. O processo da transesterificação a partir da lipase imobilizada foi realizado usando uma fração de 5% da enzima imobilizada em relação a quantidade de óleo, usando como álcool o metanol, com uma proporção álcool/óleo de 7:1, à uma temperatura de 30°C, por 72 horas.

Fundamentado nesta pesquisa, o inventário do biodiesel de palma via catálise enzimática apresenta-se na Tabela 25. A enzima também não foi considerada no inventário.

Tabela 25 - Inventário da produção de biodiesel via catálise enzimática

Transesterificação Enzimática (Raman, et al., 2011)		
Entradas	Unidade	Valor
Óleo de Palma	kg	1,10E+00
Metanol	kg	2,63E-01
Água	kg	1,30E+00
Eletricidade	kWh	3,00E-02
Vapor	kg	1,80E+00
Saídas	Unidades	Valor
Biodiesel	kg	1,00E+00
Glicerina	kg	1,00E-01
Resíduos (Pogaku, et al, 2012)	Unidades	Valor
Metanol	kg	1,00E-02

4.5 Aplicação do fator de alocação

Neste estudo, para a produção de biodiesel de soja e palma, consideraram-se cenários que abrangem as etapas de cultivo, extração e refino do óleo e a produção do biodiesel.

Toda a cadeia produtiva do biodiesel gera produtos de custos relevantes para o mercado, desse modo, neste estudo foram admitidos valores de alocação baseados em critérios econômicos. Os valores considerados para aplicação na alocação de cada produto e subproduto da etapa de extração, refino e produção de biodiesel, foram tomados na literatura, para soja e palma, os quais apresentam-se na Tabela 26.

Tabela 26 – Preços para alocação econômica do biodiesel de soja e palma e subprodutos

Produtos	Valor	Referência
Óleo de Soja	2.825,56 (R\$/ ton.)	IndexMundi, 2018.
Farelo de Soja	1.656,85 (R\$/ ton.)	IndexMundi, 2018.
Óleo de Palma Bruto	2.351,66 (R\$/ton.)	IndexMundi, 2018.
Óleo de Palmiste	3.338,65 (R\$/ton.)	IndexMundi, 2018.
Torta de Palmiste	517,5 (R\$/ton.)	Malasya palm oil board, 2018.
Energia	0,58684 (R\$/ kWh)	Cemig, 2018.
Óleo de Palma RBD	2.109,56 (R\$/ton.)	Malasya palm oil board, 2018.
Ácidos Graxos	1,76E+03 (R\$/ton.)	Palm Oil Analytics, 2018.

Biodiesel	3187,5 (R\$/ton.)	Rotterdam, 2018
Glicerina Bruta	0,54 (R\$/kg)	Monteiro, et al, 2018
Glicerina Purificada	2,83 (R\$/kg)	Monteiro, et al, 2018

Cotação do dólar em agosto de 2018: R\$ 3,77.

A Tabela 27 apresenta as porcentagens de alocação aplicados aos inventários elaborados neste estudo, os quais correspondem com a unidade funcional de 1 MJ de biodiesel.

Tabela 27 - Fatores de alocação do biodiesel de palma.

Processo	Produtos	Fator de Alocação
Extração	Óleo de Soja	29%
	Farelo de Soja	71%
Extração	Óleo de Palma Bruto	82%
	Óleo de Palmiste	14%
	Torta de Palmiste	3%
	Energia (kWh)	1%
Refino do óleo de Palma	Óleo de Palma RBD	97%
	Ácidos Graxos	3%
Transesterificação Homogênea	Biodiesel de Soja	98%
	Glicerina Bruta	2%
Transesterificação Heterogênea	Biodiesel de Soja	92%
	Glicerina Purificada	8%
Transesterificação Enzimática	Biodiesel de Soja	98%
	Glicerina Bruta	2%
Transesterificação Homogênea	Biodiesel de Palma	98%
	Glicerina Bruta	2%
Transesterificação Heterogênea	Biodiesel de Palma	91%
	Glicerina Purificada	9%
Transesterificação Enzimática	Biodiesel de Palma	98%
	Glicerina Bruta	2%

Capítulo 5

AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS DO CICLO DE VIDA

O presente trabalho utilizou o software SimaPro 7.0®, desenvolvido pela empresa Pré-Consultants, criado no ano de 1990 e atualmente é a ferramenta mais utilizada para ACV. O software apresenta mais de 20 métodos de Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida e mais de 9 bibliotecas de inventários, que contêm informações a respeito de dezenas de milhares de processos e produtos (ACVBRASIL, 2018). O software é aplicado em estudos para identificar e comparar impactos ambientais potenciais ao longo da vida de um ou vários produtos distintos.

5.1 Seleção e definição dos métodos e das categorias do impacto

O IMPACT 2002+ (Impact Assessment of Chemical Toxics), foi o método adotado para este estudo de ACV, o mesmo se encontra na base de dados do sistema operacional SimaPro 7.1.8. Desenvolvido no Instituto Federal Suíço de Tecnologia, Lausanne (EPFL), é uma metodologia que propõe implementação da avaliação combinada midpoint/endpoint interligando todos os tipos de resultados do inventário através de 14 categorias intermediárias (*midpoint*) para quatro categorias de danos (*endpoint*) (Fig. 43) (EUROPEAN COMMISSION, 2010).

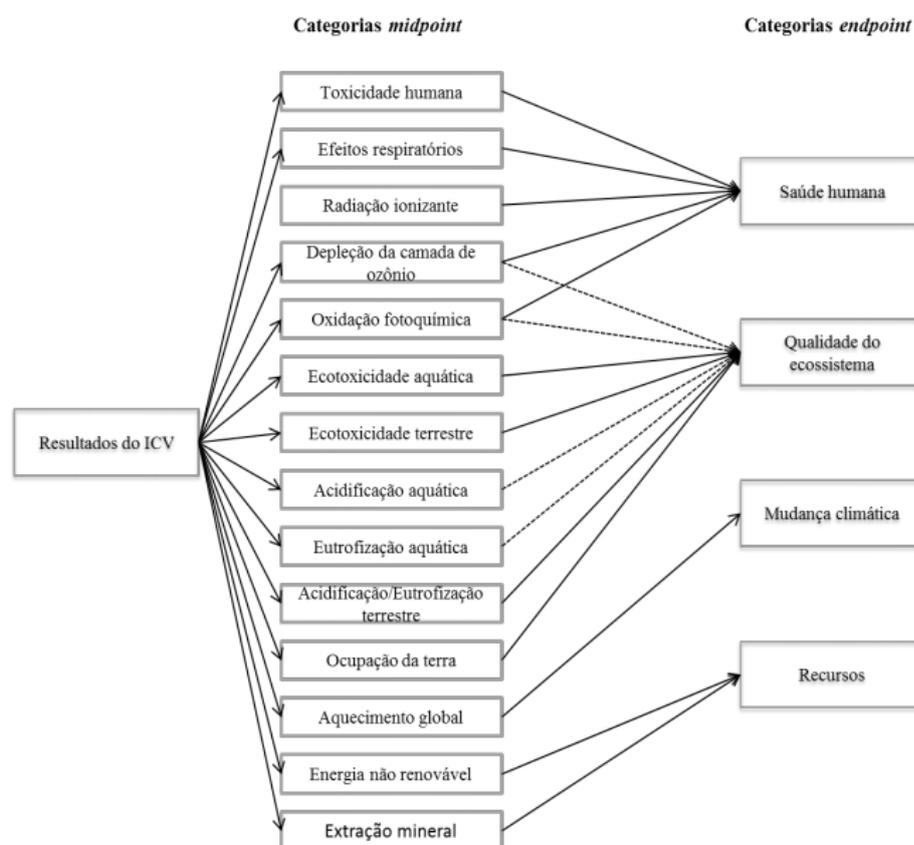


Figura 43- Categorias de impacto *midpoint* e *endpoint* pela metodologia IMPACT 2002+.
Fonte: MENDES, 2013.

O método, utilizado mundialmente, foi selecionado principalmente por permitir resultados em nível *midpoint* e *endpoint*, por conter as categorias de danos importantes para a avaliação do presente estudo.

Como descrito na Figura 46, as categorias de impacto “*midpoint*” são agrupadas em categorias de danos. O impacto da categoria de dano da Saúde Humana é expresso em “*DALY*” (“*Disability Adjusted Life Years*” - anos de vida perdidos ajustados por incapacidade) e caracteriza o estado crítico da doença, representando tanto a mortalidade (anos de vida perdidos em virtude à morte prematura) quanto a morbidade (expectativa de vida com qualidade reduzida em função de uma doença). A qualidade do Ecossistema expressada em $\text{PDF} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{yr}$ (“*Potentially Disappeared Fraction*” ou fração de espécies potencialmente desaparecidas sobre uma certa quantidade de 1 m^2 durante o ano) é a unidade para “mensurar” os impactos nos ecossistemas. A categoria de dano da mudança climática é dada em $\text{kg}_{\text{eq}} \text{CO}_2$ no ar e expressa cada gás de efeito estufa em termos de quantidade de CO_2 que causaria a mesma quantidade de aquecimento. Por fim, Recursos, categoria de danos expresso em MJ,

baseado na “suposição de que uma certa extração leva a uma necessidade adicional de energia para mineração adicional deste recurso no futuro, causada por menores concentrações de recursos ou outras características desfavoráveis das demais reservas” (GOEDKOOPE SPRIENSMA 2000, apud JOLLIET, et al.; 2003).

5.2 Eficiência energética do Ciclo de Vida

A fim de caracterizar a renovabilidade das fontes energéticas aqui estudadas, foi aplicado um indicador proposto por Malça & Freire (2006), denominado como eficiência da renovabilidade de energia (ERenEf), o qual “mede a fração de energia de combustível final obtida de fontes renováveis”. O mesmo pode ser encontrado a partir da Equação (14), onde, para o cálculo é utilizado o conteúdo energético do combustível (FEC, MJ/kg).

$$ERenEf = \frac{FEC - E_{in,fossil,prim.}}{FEC} \quad (14)$$

A classificação do biocombustível depende da quantidade de insumos de energia não-renovável que são utilizados. Caso não houvesse insumos dessa origem, o biocombustível seria totalmente renovável. Assim, se o biocombustível obtiver valores entre 0% e 100%, o mesmo pode ser considerado renovável.

Além do ERenEf, foi considerado um indicador de eficiência energética aplicado no trabalho de Mata et al. (2013), os indicadores permitem avaliar a sustentabilidade dos biocombustíveis que podem ser usados em escala global. O “*Life Cycle Energy Efficiency*” - Eficiência Energética do Ciclo de Vida (LCEE) pode ser considerado como um indicador de eficiência pois é uma “medida da energia máxima obtida a partir do combustível e subprodutos (produção total de energia) por unidade de energia utilizada ao longo de seu ciclo de vida” (MATA; et al., 2013). O mesmo é obtido a partir da relação entre a energia total de saída e a energia primária total de entrada (Equação 15).

$$LCEE = \frac{\text{Energia Total de Saída}}{\text{Energia Total de Entrada}} \quad (15)$$

A classificação dos biocombustíveis como renovável pode ser considerada quando há obtenção de valores entre 0% e 100% para o indicador ERenEf e para o indicador de

Eficiência Energética do Ciclo de Vida (LCEE) se a relação de energia fóssil foi maior que 1,0 os biocombustíveis podem ser considerados (parcialmente) renováveis (Malça & Freire, 2006). A Tabela 28 apresenta os resultados para os indicadores descritos acima, é possível observar que todos os cenários apresentam valores positivos indicando renovabilidade (parcial) do biocombustível. O cenário da transesterificação heterogênea do óleo de palma tem o melhor desempenho para ambos os indicadores. Uma possível razão para os altos valores encontrados para os indicadores da transesterificação heterogênea com óleo de palma é que esse processo consumiu 2,4 vezes menos vapor do que o processo homogêneo e 3,75 menos energia elétrica do que o processo enzimático.

Tabela 28- Resultados dos indicadores

Indicador	Soja			Palma		
	Transesterificação Homogênea	Transesterificação Enzimática	Transesterificação Heterogênea	Transesterificação Homogênea	Transesterificação Enzimática	Transesterificação Heterogênea
ERenEf	75%	75%	74%	88%	89%	93%
LCEE	4,00	4,03	3,90	8,01	9,52	14,17

5.3 Consumo de energia por etapas do Ciclo de Vida

O consumo de energia nas etapas do ciclo de vida da produção do biodiesel obtido a partir dos óleos de soja e palma foram calculados utilizando o método de avaliação de Demanda Acumulada de Energia (*Cumulative Energy Demand* - CED) do SimaPro, o qual representa a quantidade de energia utilizada ao longo do ciclo de vida do produto ou sistema (HUIJBREGTS; et al., 2006). Os consumos calculados estão representados nas figuras abaixo (Figs. 44, 45 e 46) para as respectivas tecnologias (homogênea, heterogênea e enzimática) do biodiesel de soja.

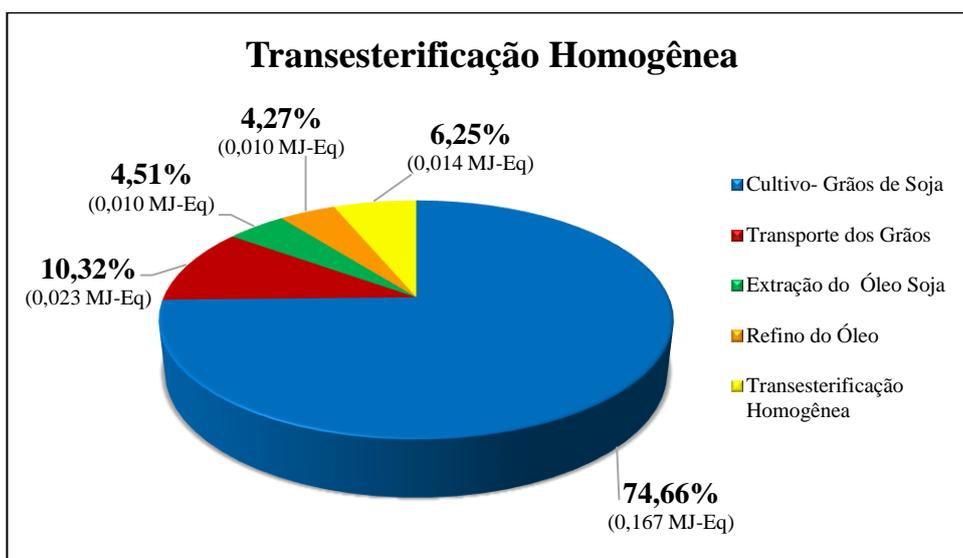


Figura 44 - Consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação homogênea do óleo de soja.

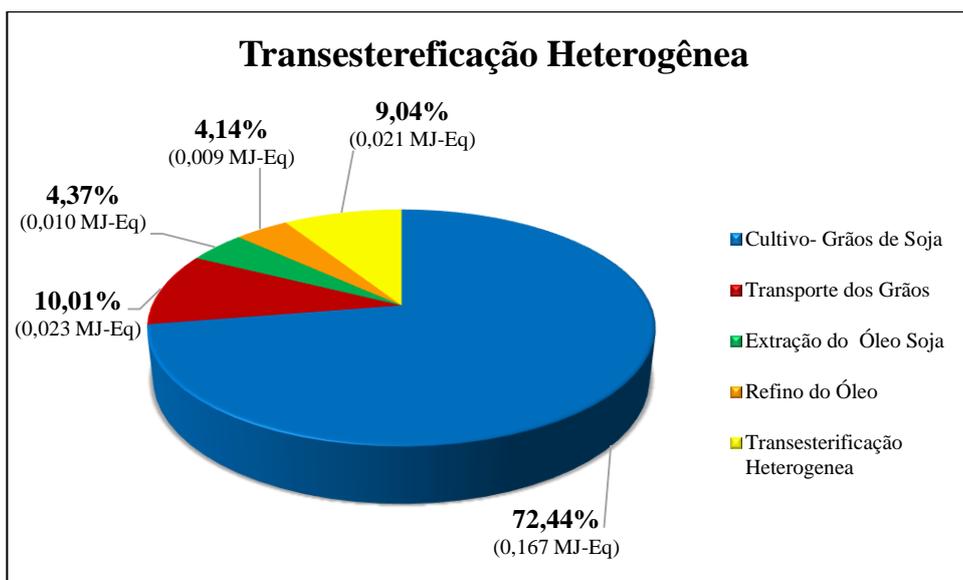


Figura 45 - Consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação heterogênea do óleo de soja.

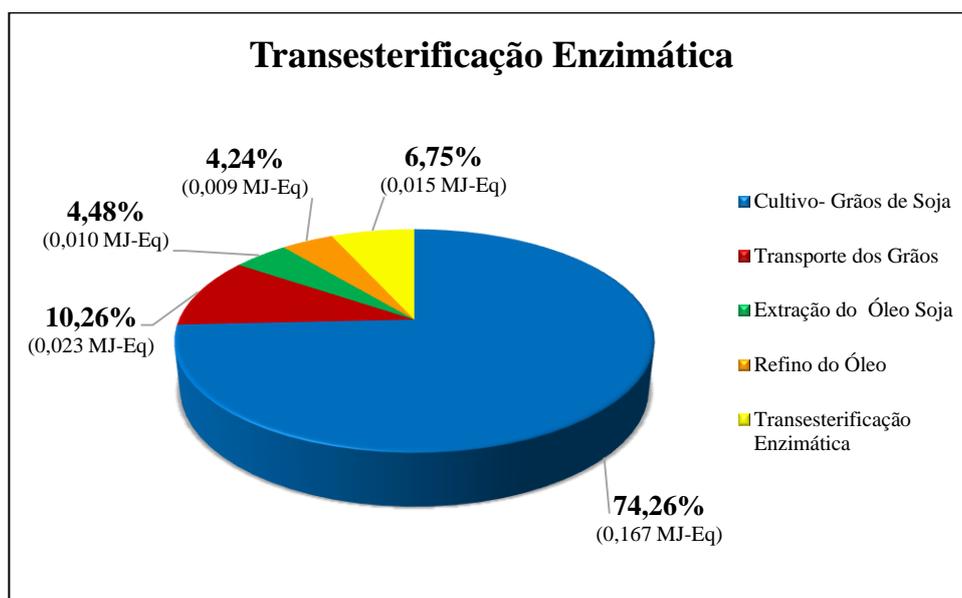


Figura 46 - Consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação enzimática do óleo de soja.

A partir das figuras acima é possível perceber que entre as três tecnologias avaliadas para obtenção de biodiesel de soja a transesterificação heterogênea apresentou um maior consumo de energia. Isso pode se justificar uma vez que o processo de produção da rota heterogênea apresenta um maior consumo de vapor (0,74 kg de vapor) a energia térmica é aplicada em dois estágios para evaporação do metanol.

No geral, a etapa de cultivo é a que apresenta maior consumo de energia, devido à utilização de fertilizantes, herbicidas, inseticidas. Posteriormente destaca-se a etapa de transporte dos grãos de soja pelo consumo do combustível fóssil em função da distância percorrida até a usina extratora. A etapa de extração apresenta maior consumo devido a utilização do solvente (hexano).

As Figuras 47, 48 e 49 representam os consumos de energia para a produção do biodiesel de palma via catálise homogênea, heterogênea e enzimática respectivamente.

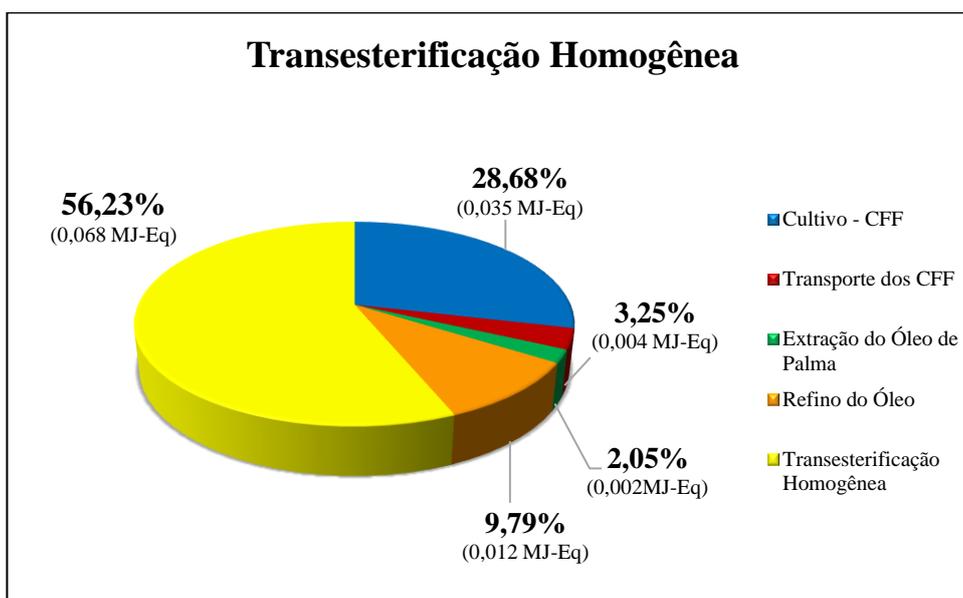


Figura 47 – Distribuição do consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação homogênea do óleo de palma.

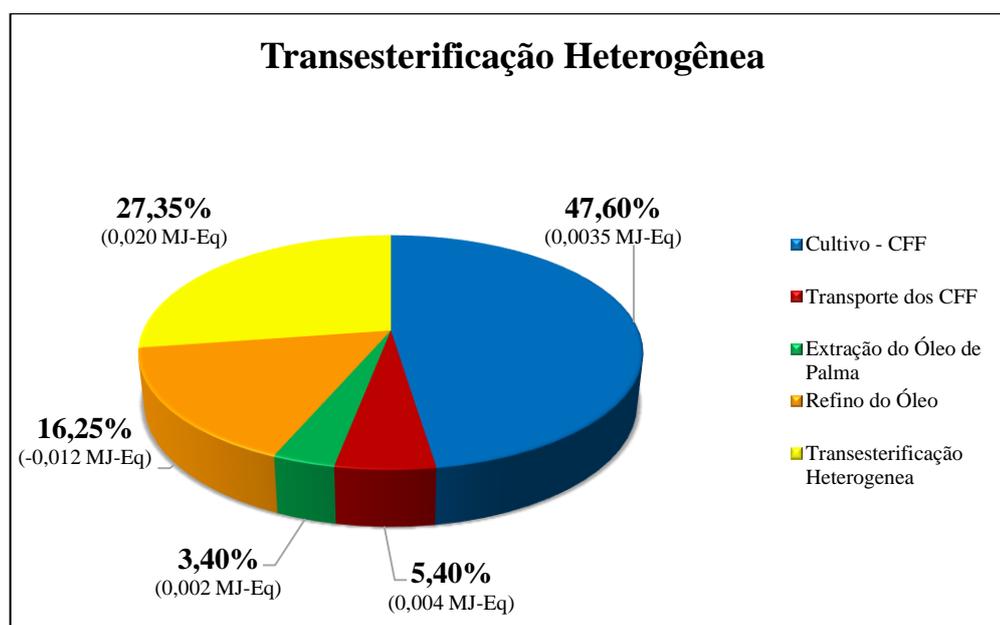


Figura 48 - Consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação heterogênea do óleo de palma.

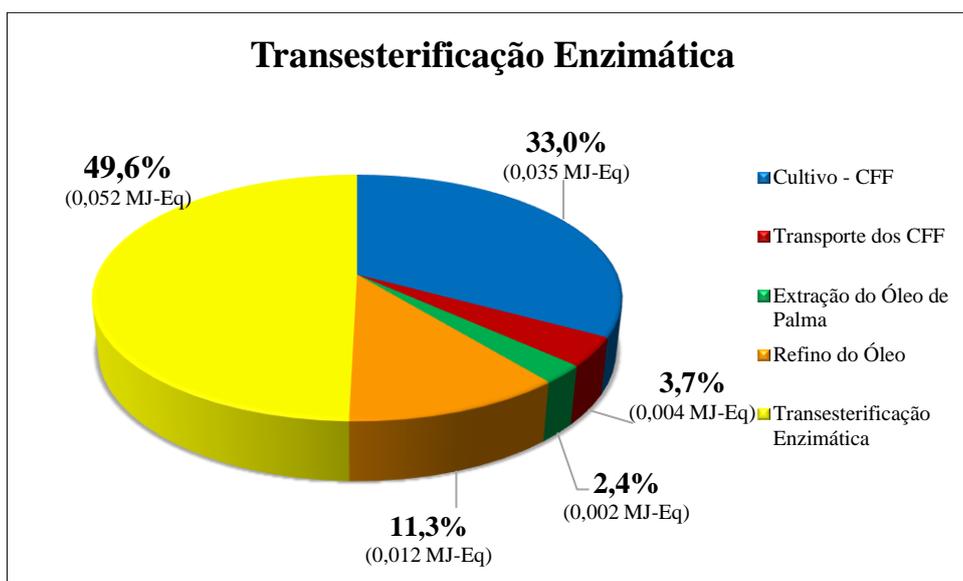


Figura 49 - Consumo de energia por etapas do ciclo de vida da produção de 1 MJ de energia a partir da transesterificação enzimática do óleo de palma.

Para o biodiesel produzido a partir da palma, a transesterificação homogênea foi a tecnologia com maior consumo de energia para essa matéria-prima, pela utilização de energia fóssil para produção de energia elétrica, além da aplicação do ácido clorídrico na conversão. A etapa de transportes consumiu energia em função do consumo de diesel. O consumo na etapa de refino, além de todos os produtos consumidos, é em consequência da produção do químico ácido fosfórico. O pequeno consumo de energia considerado no processo de extração foi devido ao diesel consumido para iniciar o processo nos geradores.

5.4. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA

A seguir são apresentados os resultados obtidos através da análise realizada no software Simapro. A Tabela 29 apresenta os resultados dos impactos das categorias intermediárias de cada cenário apresentado, posteriormente os mesmos foram retratados na Figura 50. Os resultados correspondem a todas as etapas consideradas nos 6 cenários propostos: cultivo da matéria-prima, transporte da mesma, extração e refino do óleo e por fim produção de biodiesel.

Tabela 29 - Resultados dos impactos ambientais para as categorias "midpoint" por MJ de biodiesel produzido

Categoria de impacto	Unidade	Transesterificação - Soja			Transesterificação - Palma		
		Homogênea	Heterogênea	Enzimática	Homogênea	Heterogênea	Enzimática
Cancerígenos	kg C ₂ H ₃ Cl eq	1,49E-06	1,55E-06	2,22E-05	8,51E-06	8,35E-06	8,45E-06
Não cancerígenos	kg C ₂ H ₃ Cl eq	9,23E-04	9,24E-04	9,27E-04	1,03E-05	8,38E-06	1,04E-05
Efeitos respiratórios (inorgânicos)	kg PM _{2.5} eq	3,15E-05	2,92E-05	2,95E-05	1,42E-05	1,26E-05	1,51E-05
Radiação Ionizante	Bq C-14 eq	3,15E-03	3,15E-03	8,11E-03	7,47E-03	7,47E-03	7,47E-03
Depleção da camada de ozônio	kg CFC-11 eq	2,87E-11	2,87E-11	5,33E-11	5,89E-09	8,19E-11	8,19E-11
Efeitos respiratórios (orgânicos)	kg C ₂ H ₄ eq	2,92E-05	2,90E-05	2,96E-05	7,34E-06	6,60E-06	1,51E-05
Ecotoxicidade aquática	kg TEG água	-2,50E+01	-2,50E+01	-2,50E+01	8,27E-02	7,78E-02	8,33E-02
Ecotoxicidade terrestre	kg TEG solo	-2,85E+01	-2,85E+01	-2,85E+01	1,18E-01	9,85E-02	1,17E-01
Acidez terrestre	kg SO ₂ eq	1,23E-03	1,13E-03	1,14E-03	1,15E-03	1,09E-03	1,17E-03
Uso do solo	m ² org.arável	1,42E+00	1,15E+00	1,20E+00	5,20E-01	4,85E-01	1,22E+00
Acidificação aquática	kg SO ₂ eq	2,85E-04	2,72E-04	2,74E-04	1,66E-04	1,53E-04	1,76E-04
Eutrofização aquática	kg PO ₄ P-lim	7,63E-05	7,58E-05	7,59E-05	1,45E-05	1,22E-05	1,22E-05
Aquecimento global	kg CO ₂ eq	-3,69E-01	-3,69E-01	-3,69E-01	-4,09E-02	-4,57E-02	-2,96E-02
Energia não renovável	MJ primário	2,55E-01	2,61E-01	2,53E-01	1,28E-01	7,30E-02	1,08E-01
Extração de minerais	MJ excedente	8,98E-07	1,00E-06	1,51E-05	1,90E-05	1,87E-05	1,89E-05

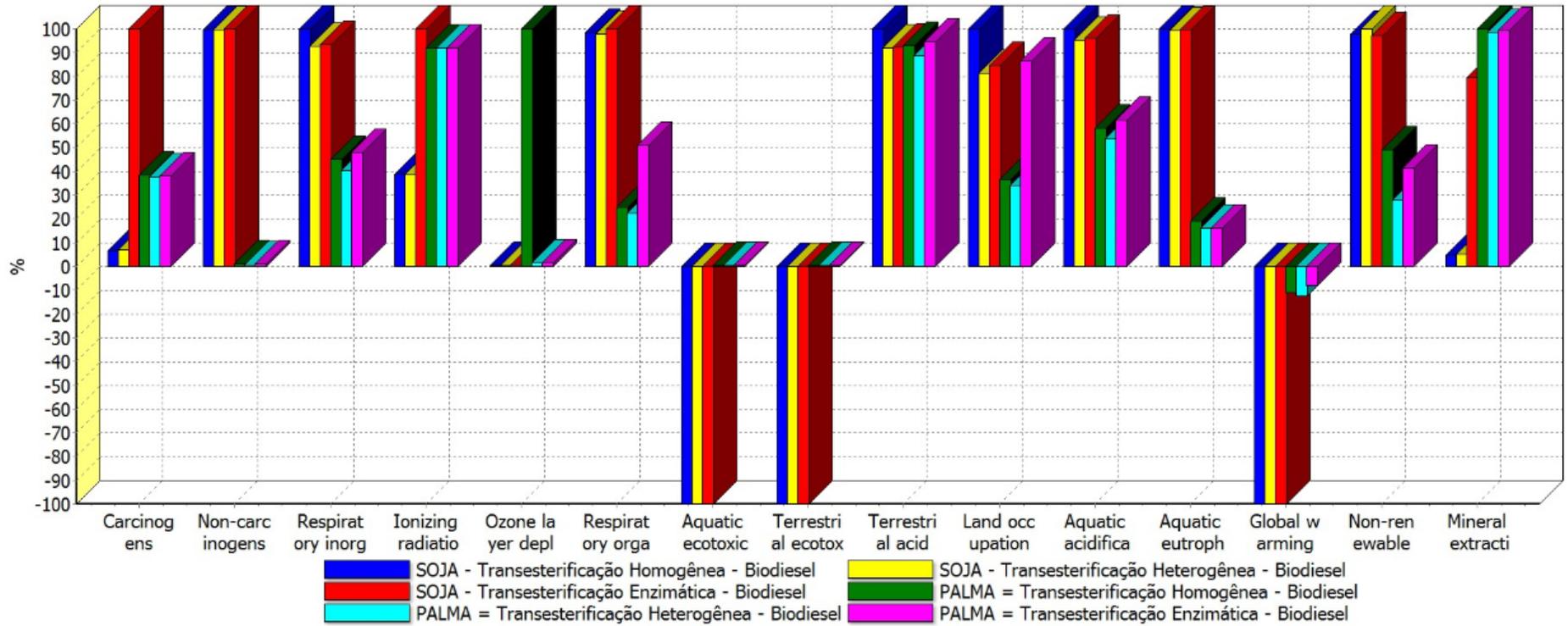


Figura 50 - Resultados do cálculo das categorias de impacto "midpoint" por MJ de biodiesel produzido.

É possível observar, de forma geral, que a transesterificação homogênea apresentou maiores potenciais impactos em 9 das 15 categorias avaliadas, sendo elas: não cancerígenos, efeitos respiratórios (inorgânicos), radiação ionizante, depleção da camada de ozônio, acidez terrestre, uso do solo, acidificação aquática, eutrofização aquática e extração de minerais. Entre as matérias-primas a soja apresenta pior desempenho ambiental em função de maiores emissões na etapa de cultivo como amônia, NO_x, óxido nitroso, além de efluentes líquidos como fósforo e nitratos, bem como altas emissões das etapas de extração e refino, que além da emissão de NO_x apresentam emissões de hexano, SO₂, materiais particulados, partículas e compostos orgânicos voláteis (COV) exceto metano para o ar. Ademais, a transesterificação homogênea apresenta altos índices de DQO (demanda química de oxigênio) no estágio de transesterificação principalmente devido a purificação (lavagem) do biodiesel, etapa a qual é ausente nas outras tecnologias

Na transesterificação do óleo de palma se destacam dentre as categorias de impacto intermediário como radiação ionizante, depleção da camada de ozônio, extração de minerais, as quais destacam-se por emissões atmosféricas como NO_x, NH₃, SO₂, SO_x, CH₄, e materiais particulados.

As categorias de danos são apresentadas na abaixo (Fig. 51), onde observa-se que a transesterificação homogênea de óleo de soja apresenta maiores impactos.

Tabela 30 - Resultados encontrados para as categorias de danos por MJ de biodiesel produzido.

Categoria de danos	Unidade	Transesterificação - Soja			Transesterificação - Palma		
		Homogênea	Heterogênea	Enzimática	Homogênea	Heterogênea	Enzimática
Saúde Humana	DALY	2,47E-08	2,31E-08	2,34E-08	1,00E-08	8,91E-09	1,07E-08
Qualidade do Ecossistema	PDF*m ² *yr	1,32E+00	1,03E+00	1,08E+00	5,69E-01	5,30E-01	1,33E+00
Mudanças Climáticas	kg CO ₂ eq	-3,69E-01	-3,69E-01	-3,69E-01	-4,09E-02	-4,57E-02	-2,96E-02
Recursos	MJ primário	2,55E-01	2,56E-01	2,53E-01	1,28E-01	7,30E-02	1,08E-01

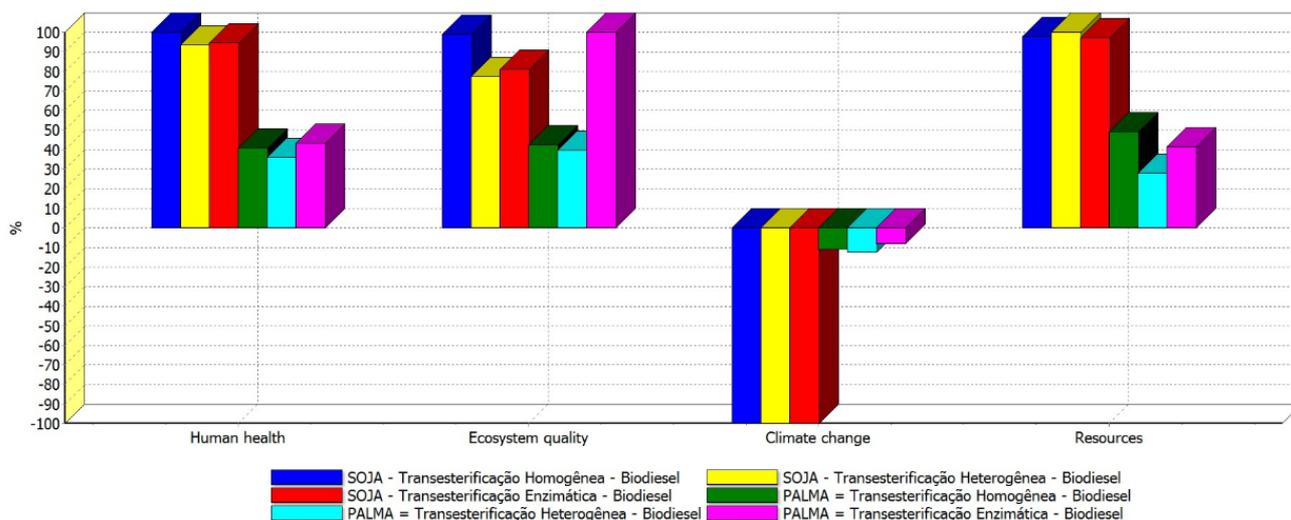


Figura 51 - Resultados encontrados para as categorias de danos por MJ de biodiesel produzido.

Considerando a utilização de outras tecnologias e outras matérias primas é possível atingir uma redução de 63% para a categoria de Saúde humana com a rota tecnológica heterogênea com o óleo de palma. A rota homogênea de soja apresenta maiores valores de emissões de NO_x , SO_2 , SO_x , metano e zinco uma vez que a etapa de extração do óleo de soja é via química com utilização de solvente (hexano) o que acarreta, principalmente, liberação de substâncias carcinogênicas contribuindo para o valor dessa categoria. Além dessa categoria é possível uma redução de impactos de 62% e 71% nas categorias de qualidade do ecossistema e recursos, respectivamente. Essa redução pode se justificar em razão as vantagens do processo heterogêneo de Estefip-H em comparação ao processo convencional homogêneo para produção de biodiesel. Dentre elas destaca-se a elevada pureza do glicerol evitando as etapas de neutralização e etapa de lavagem, além não haver formação de sabões, não há utilização de produtos químicos ácido/base perigosos e não há a necessidade de recuperação do catalisador (ØIEN, 2013). Já sobre a matéria-prima, o óleo de palma apresenta menores emissões na etapa agrícola do seu ciclo de vida, principalmente no que diz respeito às emissões para o solo. A etapa de extração e refino do óleo de palma também apresentam menores emissões, particularmente devido ao fato da etapa de extração ser uma extração física.

A transesterificação enzimática a partir da palma apresenta maiores impactos para a categoria de dano qualidade do ecossistema do que a partir matéria prima de soja. O motivo poderia ser um maior consumo de energia no processo uma vez que para rota enzimática de palma não foi utilizado um co-solvente. A utilização de solventes pode melhorar a

solubilidade do metanol, uma vez que a lipase imobilizada por ser inativada pelo metanol insolúvel. O solvente contribui para um aumento significativo da taxa de reação e do rendimento do biodiesel (TAN et al., 2010). Além disso, dentre as três rotas tecnológicas a partir da matéria prima da palma, foi o processo que apresentou maiores emissões para o ar de zinco, NO_x e SO_2 , oriundos principalmente da produção de energia elétrica e metanol, ambos são utilizados em maiores quantidades no processo enzimático do que nas outras duas rotas a partir da palma.

Em comparação com a catalise alcalina, é possível reduzir o grau impacto ambiental utilizando o catalisador imobilizado dependendo do número de reutilizações (ZHAO et al., 2015).

A categoria de mudança climática apresenta-se negativa em virtude de o estudo atual concluir na etapa de produção de biodiesel, uma vez que a liberação de dióxido de carbono (CO_2) ocorre durante a reação de combustão do biocombustível. Além disso, a absorção de carbono na etapa de cultivo foi incluída no estudo, contribuindo com os valores encontrados.

A seguir são apresentados os impactos ambientais de acordo com a contribuição de cada etapa para o biodiesel de soja.

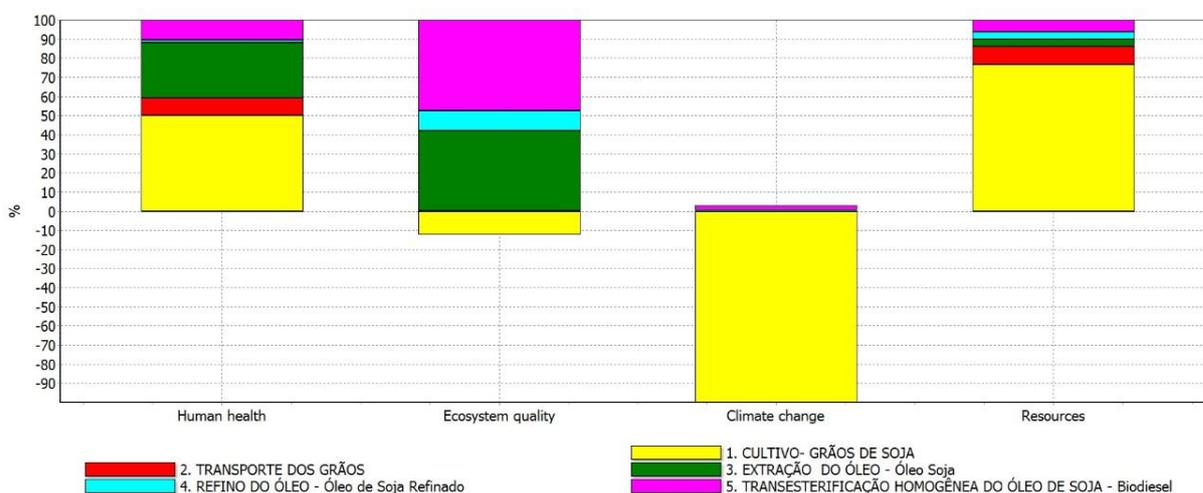


Figura 52 – Distribuição das categorias de danos por etapas para o ciclo de vida do biodiesel homogêneo de Soja

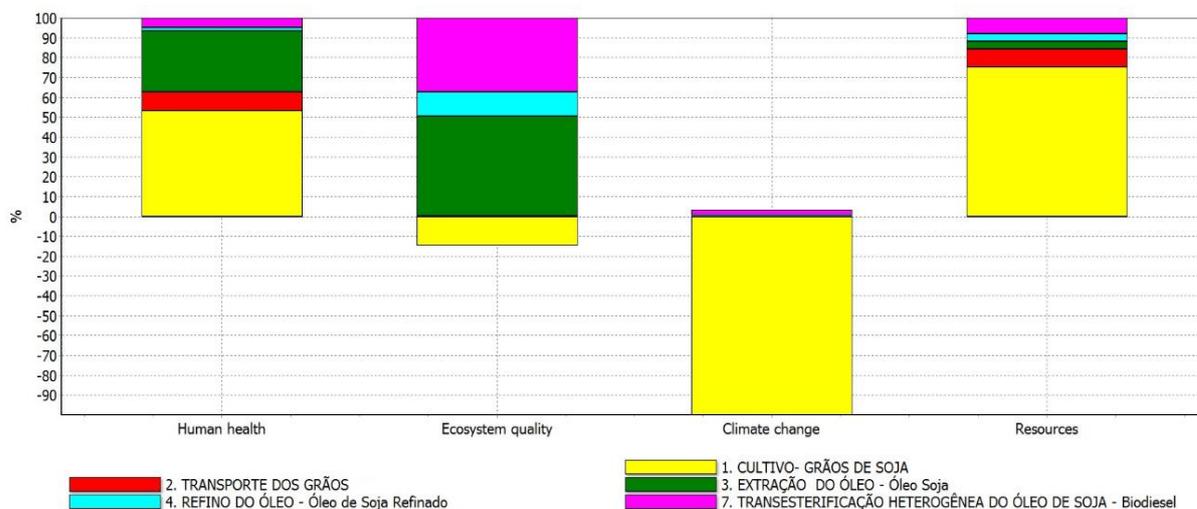


Figura 53 - Distribuição das categorias de danos por etapas para o ciclo de vida do biodiesel heterogêneo de Soja

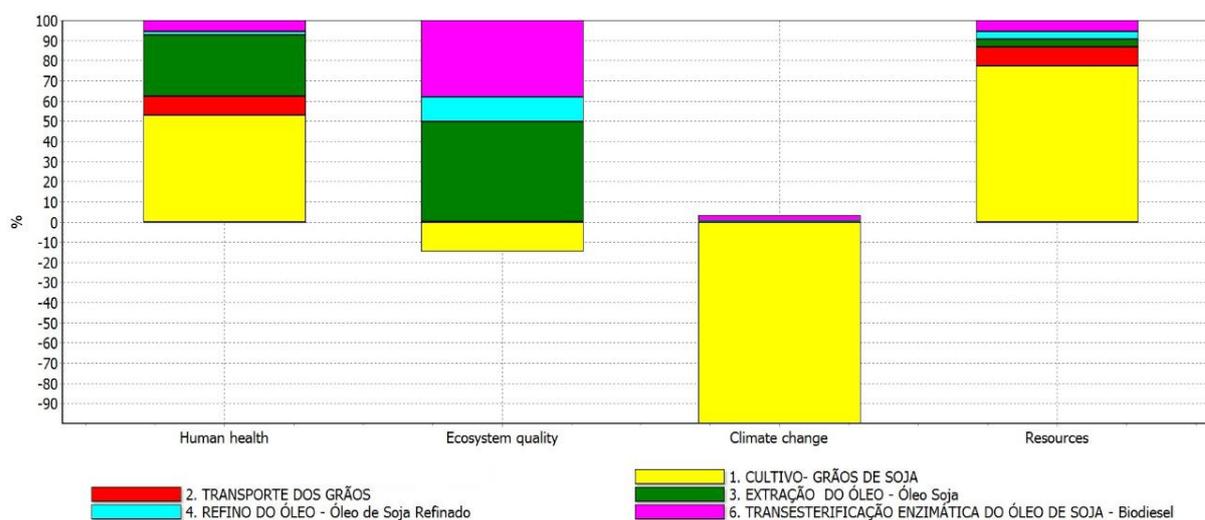


Figura 54 - Distribuição das categorias de danos por etapas para o ciclo de vida do biodiesel enzimático de Soja

Para a produção do biodiesel a partir da soja, a etapa com maior contribuição foi a etapa de cultivo, principalmente na categoria de dano de Recursos a qual é caracterizada pela extração de minerais e consumo de energia não renovável. O uso de petróleo na produção de diesel fóssil, utilizados principalmente na etapa de cultivo e transporte, além da produção do co-solvente álcool *terc-butílico* e do metanol utilizado na transesterificação. A etapa de extração do óleo de soja por ser uma extração química, ter aplicação de solventes tem maiores contribuições nas categorias de danos da qualidade do ecossistema e na saúde humana, uma vez que apresentam emissões como materiais particulados, NO_x , além da emissão de solvente.

As contribuições de cada etapa para o biodiesel de palma estão representadas nas Figuras abaixo. Na obtenção do biodiesel de palma, a etapa de cultivo também apresenta maiores contribuições nas categorias de danos, seguida da etapa de transesterificação, devido ao uso de combustíveis fósseis e produtos petroquímicos para produção de insumos utilizados no processo como metanol e vapor.

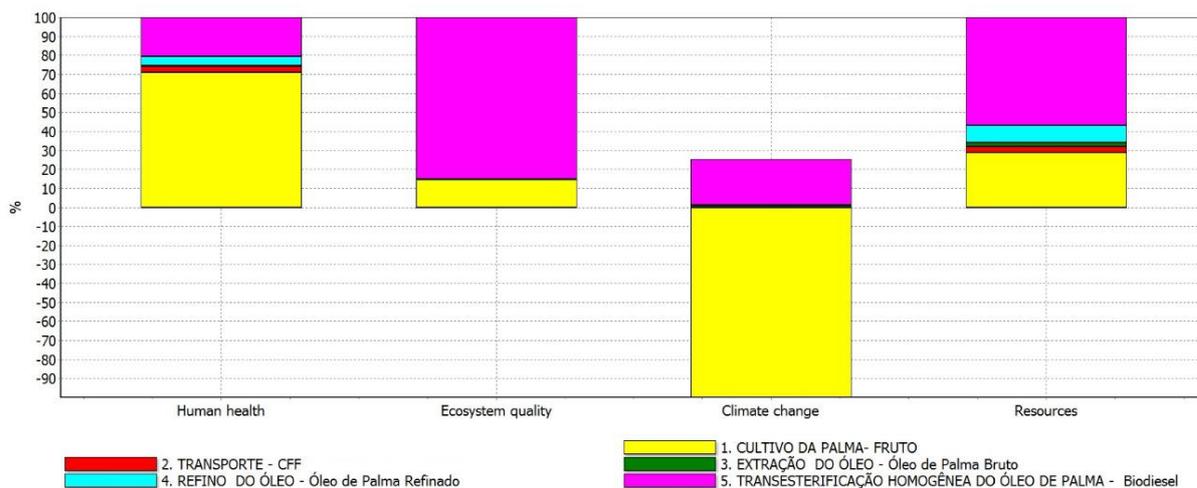


Figura 55 - Resultados encontrados para as categorias de danos por etapa do biodiesel homogêneo de Palma

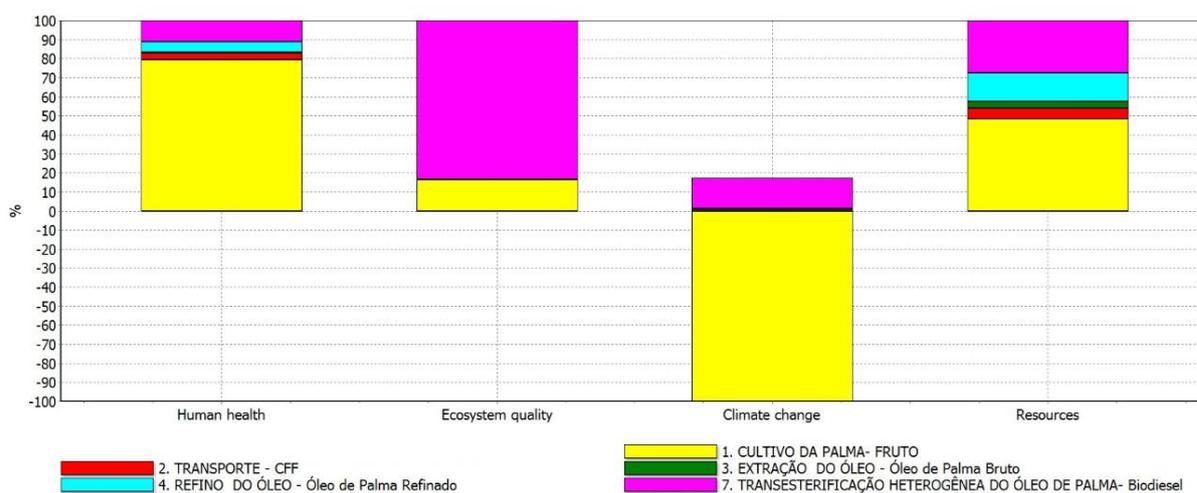


Figura 56 - Resultados encontrados para as categorias de danos por etapa do biodiesel heterogêneo de Palma

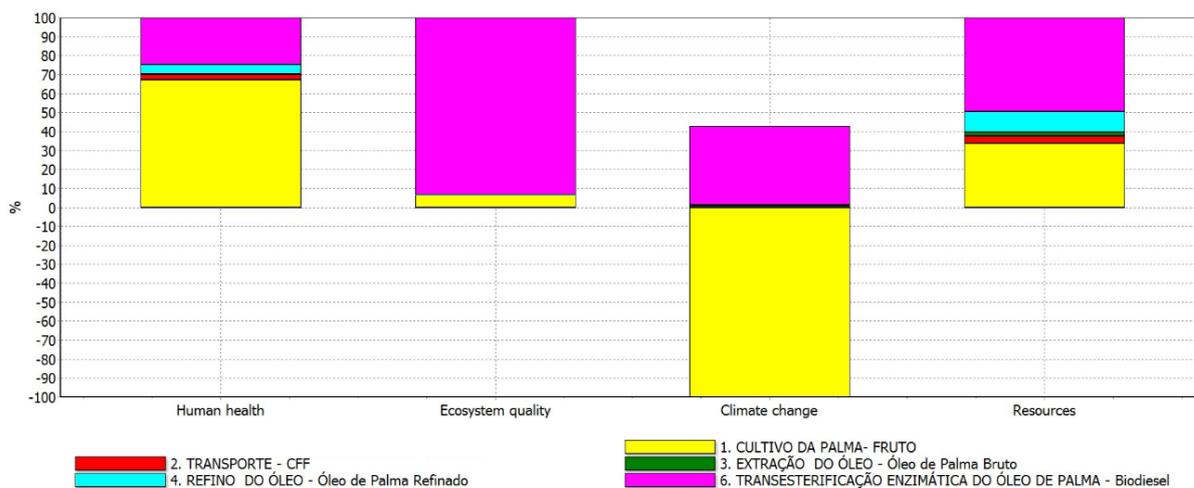


Figura 57 - Resultados encontrados para as categorias de danos por etapa do biodiesel enzimático de Palma

Capítulo 6

CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados sobre a avaliação dos impactos ambientais de diferentes rotas tecnológicas para produção de biodiesel por transesterificação a partir de matérias-primas como a soja e a palma foi possível determinar as seguintes conclusões:

1. Considerando as 3 rotas tecnológicas avaliadas a transesterificação homogênea apresentou maiores impactos em 9 das 15 categorias avaliadas, bem como em 3 das 4 categorias de danos. Esse processo se caracteriza por um efluente com alto teor de orgânicos DQO (demanda química de oxigênio) no estágio de obtenção de biodiesel (transesterificação) principalmente devido a purificação (lavagem) do mesmo, etapa a qual é ausente nas outras duas tecnologias avaliadas.
2. Os menores impactos ambientais na rota de transesterificação heterogênea podem se justificar em razão da elevada pureza do glicerol e do biodiesel, o que exclui a necessidade de neutralização e etapa de lavagem, além de não existir a possibilidade de formação de sabões.
3. A etapa de cultivo teve maior contribuição entre as etapas avaliadas neste estudo, devido, principalmente, as emissões para o ar, como NO_x , SO_2 e NH_3 , N_2O e particulados, além de emissões para o solo como cromo, zinco, chumbo, pesticidas e herbicidas, emissões oriundas da fertilização e da utilização de combustíveis fósseis nessa etapa.
4. Dentre as matérias primas estudadas, os resultados indicaram majoritariamente a soja com maiores impactos ambientais, uma vez que a etapa química de extração do óleo contribui com as elevadas emissões atmosféricas, além das emissões geradas na etapa de cultivo.
5. O cenário da transesterificação heterogênea do óleo de palma exibiu o melhor desempenho para ambos os indicadores de eficiência energética ERenEF e LCEE (MJ).

RECOMENDAÇÕES

Para seguimento da pesquisa e resultados mais conclusivos, sugere-se o seguinte:

1. Melhoria qualitativa dos dados do inventário do ciclo de vida da rota tecnológica heterogênea, buscando dados mais precisos do processo e das emissões.
2. Complementar o estudo com uma avaliação da viabilidade econômica de cada cenário considerado.
3. Considerar aplicação de outros métodos de alocação, como a expansão do sistema para comparação dos impactos.

REFERÊNCIAS

(REN21. 2017). REN21. **Renewables 2017 Global Status Report**. (Paris: REN21 Secretariat). 2017. SCIENTIFIC COMMITTEE ON PROBLEMS OF THE ENVIRONMENT (SCOPE).

REN21 (2018). **Renewables 2018 Global Status Report. A comprehensive annual overview of the state of renewable energy**. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. National Technical University of Athens (NTUA). 2018.

_____. **Lei nº 11.097** de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nº 9.478 de 6 de agosto de 1997, 9.847 de 26 de outubro de 1999, e 10.636 de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Poder Legislativo, Senado, Brasília, DF.

_____. **Lei nº 13.263**, de 23 de março de 2016. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2016/Lei/L13263.htm. Acesso: 27 out. de 2017.

ABBASZAADEH, A.; *et al.* **Current biodiesel production technologies: A comparative review**. Energy Conversion and Management. Volume 63, November 2012, Pages 138–148.

ABREU, P. S. de M. Análise econômica dos processos de produção do biodiesel de soja: rota química x rota enzimática. 2013. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio Janeiro, 2013.

ACERO, A. P.; *et. al.* **LCIA methods - Impact assessment methods in Life Cycle Assessment and their impact categories**. Greendelta. 2015.

ACVBRASIL. **Simapro**. 2018. Disponível em: <https://www.acvbrasil.com.br/software/simapro>. Acesso em: junho 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL) – **Banco de Informações de Gerações**. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>. Acesso em: Janeiro, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP. Boletim mensal dos combustíveis renováveis. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.p.p.2. Acesso: out. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP. **Informações de Mercado - Boletim mensal do biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em: Julho, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Biocombustíveis**. 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>. Acesso em: 04/10/2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP. **RenovaBio**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/renovabio>. Acesso em: nov, 2018.

AHLGREN, S.; LUCIACO, L. di. **Indirect land use changes of biofuel production – a review of modelling efforts and policy developments in the European Union**. *Biotechnol Biofuels*. 2014; 7: 35.

AKIRA, R. **Óleo de palma e palmiste**. 2012. Disponível em: <http://www.japudo.com.br/2012/12/28/oleo-de-palma-e-palmiste/>. Acesso em: jan. 2018.

ALLAIN, F. **Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène : approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel**. Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine. Laboratoire Réactions et Génie des Procédés. 2014.

ALMERS, R. **Climate impacts of land use in LCA – Elaboration of criteria for satisfactory methods**. Sveriges lantbruksuniversitet. Swedish University of Agricultural Sciences. 2015.

ALTAMIRANO, C. A. A. **Análise de ciclo de vida do biodiesel de soja: uma comparação entre as rotas metilica e etilica**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 259 p., 2013.

ALVES, C.T.; et al. **Transesterification of Waste Frying Oils Using ZnAl₂O₄ as Heterogeneous Catalyst**. Volume 42, 2012, Pages 1928-1945. *Procedia Engineering*.

ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G. **Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina**. Universidade Federal de Alfenas Instituto de Ciência e Tecnologia Campus Avançado de Poços de Caldas – MG Engenharia Química. Poços de Caldas, 2014.

ALVES, A.B.; et tal. **Cultivos Intercalares com Palma de Óleo (Dendê) em Roraima**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa Roraima. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. ISSN 0104-9046. Boa Vista. Junho, 2015.

ALVES, C.E. dos; BELARMINO, L.C.; PADULA, A.D. **Feedstock diversification for biodiesel production in Brazil: Using the Policy Analysis Matrix (PAM) to evaluate the impact of the PNPB and the economic competitiveness of alternative oilseeds**. *Energy Policy*. Volume 109, October, 2017, Pages 297-309.

AMEZAGA, J. M., G. von Maltitz and S. Boyes (Editors) 2010, “Assessing the Sustainability of Bioenergy Projects in Developing Countries: A framework for policy evaluation”, Newcastle University, ISBN 978-9937-8219-1-9, 179 pages.

AMINI, Z.; *et. al.* **State of the art and prospective of lipase-catalyzed transesterification reaction for biodiesel production.** Energy Conversion and Management. Volume 141, 1 June 2017, Pages 339-353.

AMORIM, D. **Município no MT lidera ranking do valor de produção agrícola, com R\$ 3,2 bi em 2016:** JORNAL ESTADÃO. 2017. Disponível em: <<https://economia.estadao.com.br/noticias/geral,municipio-no-mt-lidera-ranking-do-valor-de-producao-agricola-com-r-3-2-bi-em-2016,70002009833>>. Acesso em: mai. 2017.

ANDRADE, T. M. S. **Comparação de metodologias para análise de ciclo de vida de biodiesel.** Dissertação (Mestrado). Engenharia Mecânica. 2012. Universidade de Aveiro.

ANGARITA, E. E. Y. **Avaliação do impacto energético e ambiental da cogeração no balanço energético e no ciclo de vida do biodiesel de óleo de palma africana.** Dissertação de Mestrado - Instituto de Engenharia Mecânica Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Itajubá, 2008.

APEXBRASIL - (Agência Brasileira de Promoção de Exportações e Investimentos. Investment Guide to Brazil 2018. Ministry of Foreign Affairs. Ministry of Planning, development and management. Disponível em: <http://www.apexbrasil.com.br/uploads/Investment%20Guide%20to%20Brasil%202018.PDF>. Acesso em: abril, 2019.

ARANSIOLA, E.F; *et al.* **A review of current technology for biodiesel production: State of the art.** Biomass and Bioenergy. Volume 61, Pages 276-297, February 2014.

ARCENAS, A.; *et al.* **The Development of a Standard Tool to Predict the Environmental Impact of Footwear.** Donald Bren School of Environmental Science and Management University of California, Santa Barbara. 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14040. Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - **Princípios e estrutura.** Rio de Janeiro, 2009a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14044: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - **Requisitos e orientações.** Rio de Janeiro, 2009b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14042: Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida - **Avaliação do impacto do ciclo de vida.** 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14043: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - **Interpretação do ciclo de vida.** 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE LOGÍSTICA E TRANSPORTE DE CARGA (ABTC). **PRF fiscaliza caminhões que transportam safra de grãos no MA.** Abril 2016. Disponível em: <http://www.abtc.org.br/index.php/noticias/noticias-do-setor/item/3259>. Acesso em: jan. 2018.

ATADASHI, I.M.; et al. **Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 16, Issue 5, June 2012, Pages 3275-3285.

BAJAJ, A.; et. al. **Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview.** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. Volume 62, Issue 1, 2 January 2010, Pages 9-14.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL (BEN). **Relatório Síntese | ano base 2017.** Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Rio de Janeiro, RJ. Maio de 2018.

BARAT, J. C. J.; PALAMERI, N.; CAVALLARO, S.; **Biodiesel science and technology from soil to oil.** Woodhead Publishing Limited and CRC press LLC (2010).

BASKAR, G; AISWARYA. **Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 57, Pages 496-504. May, 2016.

BASTOS R. K.; et al. **Biodiesel de Segunda Geração.** Revista Brasileira de Energias Renováveis, v.4, p. 120- 131, 2015.

BECKER, B. K. **Recuperação de áreas desflorestadas da Amazônia: será pertinente o cultivo da palma de óleo (dendê).** Confins; 2008. Disponível em: http://journals.openedition.org/confins/6609?lang=pt_ Acesso em: dez/2017.

BENTIVOGLIO, D.; RASETTI, M. **Biofuel sustainability: review of implications for land use and food price.** Revista di Economia Agraria, Anno LXX, n. 1, 2015: 7-31.

BERGMANN, J. C.; *et al.* **Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 21, May 2013, Pages 411-420.

BIODIESELBR. O que é Biodiesel? BiodieselBR.com. 27 Jan 2006. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>

BIODIESELBR. Palma. BiodieselBR.com. 26 Jan 2006. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/plantas/palma/palma.htm>

BIODIESELBR. **A busca pela melhor rota na produção de biodiesel.** BiodieselBR.com. 15 de Julho de 2011. Disponível: <https://www.biodieselbr.com/noticias/bio/busca-melhor-rota-biodiesel-150711.htm> .

BIODIESELBR. Matéria Prima para Biodiesel. 2018. BiodieselBR.com. <https://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index.htm>

BIODIESELBR. **O aumento da produção de óleo de palma no Brasil. E seu impacto no campo.** 16 Mai 2018. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/dende/o-aumento-da-producao-de-oleo-de-palma-no-brasil-e-seu-impacto-no-campo-160518.htm>. Acesso em: jun. 2018.

BIZZOCCHI, L. **Estudo técnico e econômico do uso de fertilizantes na cultura da soja (Glycine Max) na Safra 2010/11.** 2011. 57 f. TCC (Graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2011.

BOCCHI, B. **Estudo de viabilidade de cogeração de uma unidade de extração de óleo de palma integrada a uma usina de biodiesel.** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica. São Paulo, 2008.

BORGES, F.J. **Inventário do ciclo de vida do PVC produzido no Brasil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 174 p., 2004.

BORGES, J. L. B. et al. **Balço Energético na Cultura do Dendê para Produção de Biodiesel – Parte Agrícola.** III Jornada Acadêmica da Embrapa Soja. Londrina, PR, 2008. 74 -79.

BORGES, M.E.; DÍAZ, L. **Recent developments on heterogenous catalyst for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 16, Issue 5, Pages 2839-2849, June, 2012.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D., DELFORT, B., HILLION, G.; CHODORGE, J. **New heterogenous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants.** Catalysis Today, vol. 106, pp. 190–192, 2005.

BORUGADDA, V.B.; GOUD, V.V. **Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 16, Issue 7, September 2012, Pages 4763-4784.

BRONDANI, M.; et al. **Environmental and energy analysis of biodiesel production in Rio Grande do Sul, Brazil.** Clean Techn Environ Policy (2015) 17:129–143.

BUDAVARI, Z.; et al. **Indicators and weighting systems, including normalisation of environmental profiles.** LoRe – LCA - Low Resource consumption buildings and constructions by use of LCA in design and decision making. 2011.

CAMARGO, A.M. **Inventário do Ciclo de Vida do Metanol para as Condições Brasileiras.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 132 p., 2007.

CARVALHO, P. T. de. **Balço de emissões de gases de efeito estufa de biodiesel produzido a partir de soja e dendê no Brasil.** Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

CASTANHEIRA, E. G.; et al. **Life-cycle assessment of soybean-based biodiesel in Europe: comparing grain, oil and biodiesel import from Brazil.** Journal of Cleaner Production. Volume 102, 1 September 2015, Pages 188-201.

CAVALETT, O.; ORTEGA E. **Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil.** Journal of Cleaner Production. Volume 18, Issue 1, January 2010, Pages 55-70.

CHEN, J.; et al. **The potential of microalgae in biodiesel production.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 90, July 2018, Pages 336-346.

CHRISTOPHER, L. P.; et al. **Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities.** Applied Energy. Volume 119, 15 April 2014, Pages 497-520.

CEMIG. **Valores de tarifa e serviços.** 2018. Disponível em: http://www.cemig.com.br/pt-br/atendimento/Paginas/valores_de_tarifa_e_servicos.aspx. Acesso em: 08 de agosto de 2018.

CÉSAR, A. da S.; et al. **Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil.** Renewable Energy. Available online 3 September 2018.

CERRI, C.E.P.; et al. **Assessing the greenhouse gas emissions of Brazilian soybean biodiesel production.** Shashi Kumar, International Centre for Genetic Engineering and Biotechnology, INDIA. May 11, 2017.

COLOMBO, K.; et al. **The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction.** Egyptian Journal of Petroleum. Volume 26, Issue 2, June 2017, Pages 341-349.

COLTRO, L. (org). **Avaliação de Ciclo de Vida como Instrumento de Gestão.** Campinas: CETEA/ITAL, 2007. 72 p.

COLTRO, L.; GARCIA, E.E.C.; QUEIROZ, G.C. **Life Cycle Inventory for Electric Energy System in Brazil.** International Journal of Life Cycle Assessment, 8(5):290-296, 2003.

COSTA, D. M. **Aplicação de protocolos para inventários de gases de efeito estufa e poluentes regulados em processos de refino de petróleo.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Mitigação de Impactos Ambientais. São Paulo, 2004.

DAMARTZS, T., ZABANIOTOU, A. **Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design – A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 15, Issue 1, January 2011, Pages 366-378.

DAUD, N. M.; et al. **Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review.** Process Safety and Environmental Protection. Volume 94, March 2015, Pages 487–508.

DEFANTE, L. R.; VILPOUX, O. F.; SAUERA, L. **Rapid expansion of sugarcane crop for biofuels and influence on food production in the first producing region of Brazil.** Food Policy. Volume 79, August 2018, Pages 121-131.

DELIVAND, M. K.; GNANSOUNOU, E. **Life cycle environmental impacts of a prospective palm-based biorefinery in Pará State-Brazil.** *Bioresource Technology*. Volume 150, December 2013, Pages 438-446.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*. Volume 44, Issue 13, August 2003, Pages 2093-2109.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel production from vegetable oils catalytic and non-catalytic supercritical metanol transesterification methods.** *Progress in Energy and Combustion Science*. Volume 31, Issues 5-6, 2005, Pages 466-487.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Cultivares de soja 2004/2005: Região Centro-Sul.** Embrapa Soja: Fundação Meridional, Londrina, Paraná, n. 249, 2005.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel.** Documentos 201. Campina Grande, PB. 2008.

EMBRAPA AGROENERGIA. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**/por Patrícia Pinto Kalil Gonçalves Costa. – Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011. 26 p. : il. – (Documentos / Embrapa Agroenergia, ISSN 2177-4439 ; 07).

EMBRAPA. Embrapa Soja: **Soja em números (safra 2017/2018).** Maio, 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acesso em: maio 2018.

ESIPOVICH, A.; et al. **The structure, properties and transesterification catalytic activities of the calcium glyceroxide.** *Chemical Engineering Journal*. Volume 339, 1 May 2018, Pages 303-316.

EUROPEAN COMMISSION. **ILCD Handbook: General guide for life cycle assessment – Detailed Guidance.** 2010. Disponível em: <http://eplca.jrc.ec.europa.eu/uploads/ILCD-Handbook-LCIA-Background-analysis-online-12March2010.pdf>

FAROBIE, O.; MATSUMURA. **State of the art of biodiesel production under supercritical conditions.** *Progress in Energy and Combustion Science*. Volume 63, Pages 173-203. November, 2017.

FERNANDEZ, A. P.; LIU DE-H.; ZHAOA, J. **LCA studies comparing alkaline and immobilized enzyme catalyst processes for biodiesel production under Brazilian conditions.** *Resources, Conservation and Recycling*. Volume 119, April 2017, Pages 117-127.

FERREIRA, J. V. R. **Análise do ciclo de vida dos produtos.** Gestão Ambiental. Lisboa: Instituto Politécnico de Viseu, 2004. 80 p.

FINNVEDENA, G.; et al. **Recent developments in Life Cycle Assessment.** *Journal of Environmental Management*. Volume 91, Issue 1, October 2009, Pages 1-21.

FRENCH, R.; CZERNIK, S. **Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production**. Fuel Processing Technology. Volume 91, Issue 1, January 2010, Pages 25–32.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils**. Journal of Bioscience and Bioengineering. Vol. 92, No. 5, 405-416. 2001.

GARCILASSO, V. P. **Análise entre processos e matérias-primas para a produção de biodiesel**. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Energia do Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

GOEDKOOOP, M.; SPRIENSMA, R. The Eco-indicator 99: A Damage Oriented Method for Life Cycle Assessment, Methodology Report, second edition. Pré Consultants, Amersfoort (NL), Netherlands. (2000).

GOG, A.; et al. **Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspectives**. Renewable Energy. Volume 39, Issue 1, March 2012, Pages 10-16.

HARDING, K.G.; et al. A life-cycle comparison between inorganic and biological catalysis for the production of biodiesel. Journal of Cleaner Production 16 (2007) 1368e1378.

HELWANI, Z.; et al. **Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review**. Applied Catalysis A: General. Volume 363, Issues 1-2, Pages 1-10, July, 2009.

HOEKMAN, S.K.; GERTLER, A.; BROCH, A.; ROBBINS, C. **Investigation of biodistillates as potential blendstocks for transportation fuels [Report]**. - [s.l.]: Report no. CRC AVFL, 2009.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, Série Cadernos de Altos estudos, 2004.

HUIJBREGTS, M.A.J., 2000. **Priority Assessment of Toxic Substances in the frame of LCA**. Time horizon dependency of toxicity potentials calculated with the multi-media fate, exposure and effects model USES - LCA. Institute for Biodiversity and Ecosystem Dynamics, University of Amsterdam, Amsterdam.

HUNGRIA, M.; et al. **Fixação biológica do nitrogênio na cultura da soja**. Londrina. Embrapa Soja, 2001. 48p (Circular Técnica n.13).

HUSAIN, Z.; et al. **Analysis of biomass-residue-based cogeneration system in palm oil mills**. Biomass and Bioenergy 24 (2003) 117 – 124.

INDEX MUNDI. Farinha de soja Preço Mensal. 2018. Disponível em: <https://www.indexmundi.com/pt/precos-de-mercado/?mercadoria=farinha-de-soja&moeda=brl>. Acesso em: 08 de agosto de 2018.

INDEX MUNDI. Óleo de soja Preço Mensal. 2018. Disponível em: <https://www.indexmundi.com/pt/preços-de-mercado/?mercadoria=%C3%B3leo-de-soja&moeda=brl>. Acesso em: 08 de agosto de 2018.

INDEX MUNDI. Óleo de palma Preço Mensal. 2018. Disponível em: <https://www.indexmundi.com/pt/preços-de-mercado/?mercadoria=%c3%b3leo-de-palma&moeda=brl>. Acesso em: 08 de agosto de 2018.

INDEX MUNDI. Óleo de palmiste Preço Mensal. 2018. Disponível em: <https://www.indexmundi.com/pt/preços-de-mercado/?mercadoria=%c3%b3leo-de-palmiste&moeda=brl>. Acesso em: 08 de agosto de 2018.

INDICATORS FOR THE SUSTAINABILITY ASSESSMENT OF ROADS, 2016.

Disponível em:

https://www.standard.no/Global/PDF/Samferdsel%20og%20transport/N_286_Indicators%20for%20the%20sustainability%20assessment%20of%20roads_CWA_H%C3%B8ringsforslag%202016.pdf. 2016 (35 p.). Acesso em: jan. 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE – Agricultura, pecuária e outros. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?=&t=resultados>. Acesso em jun. 2018a.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE – Agricultura, pecuária e outros. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?=&t=series-historicas>. Acesso em jun. 2018b.

IRENA (2018). **Global Energy Transformation: A roadmap to 2050**. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2018b. This report is available for download from www.irena.org/publications.

IRENA (2018). International Renewable Energy Agency. **Transport**. Disponível em: <https://www.irena.org/transport>. 2018a. Acesso em: abril, 2019.

IRENA (2018). International Renewable Energy Agency. **Infographics**. Disponível em: https://www.irena.org/newsroom/infographics?irena_topic=2989220f164c42b1a4c43199cbb4ba7a. 2018c. Acesso em: abril, 2019.

JEGANNATHAN, K.R.; et al. **Production of biodiesel using immobilized lipase — a critical review**. Crit Rev Biotechnol, 28 (2008), pp. 253-264.

JOLLIET, O.; et al. IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. Int J LCA 8 (6) 324 – 330 (2003).

JOSÉ, C.; et al. **Investigation of the stability of Novozym® 435 in the production of biodiesel**. Catalysis Today. Volume 213, 15 September 2013, Pages 73-80.

JUNIOR, E. G. S.; et al. **Potential of Virginia-type peanut (*Arachis hypogaea*L.) as feedstock for biodiesel production.** *Industrial Crops and Products*. Volume 89, 30 October 2016, Pages 448-454.

KNOTHE, G. *et al.* **Manual de biodiesel.** São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. **Biodiesel fuels.** *Progress in Energy and Combustion Science*. Volume 58, January 2017, Pages 36 – 59.

KULAY, L.A. **Uso da Análise do Ciclo de Vida Para a Comparação do Desempenho Ambiental das Rotas Úmida e Térmica de Produção de Fertilizantes Fosfatados.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 313 p., 2004.

KUSS, V.V.; et al. **Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 50, October 2015, Pages 1013–1020.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A.R. **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review.** *Biotechnology Advances*. Volume 28, Issue 4, Pages 500 - 518, 2010.

LI, H.; et al. **Calcium oxide functionalized with strontium as heterogeneous transesterification catalyst for biodiesel production.** *Fuel* 176 (2016) 63–71.

LI, S., WANG, Y., DONG, S., CHEN, Y., CAO, F., CHAI, F., WANG, X. **Biodiesel production from *Eruca Sativa* Gars vegetable oil and motor, emissions properties.** *Renewable Energy*. V.34, pp.1871–1876, 2009.

LIMA, S. M. V.; FREITAS FILHO, A. de; CASTRO, A. M. G. de; SOUZA, H. R. de. **Desempenho da cadeia produtiva do dendê na Amazônia Legal.** Belém: PRODEAM, 2002. 162 p. Universidade Federal de Pernambuco-FADE e cooperação técnica da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-EMBRAPA.

LISKA, A.J. **Eight Principles of Uncertainty for Life Cycle Assessment of Biofuel Systems.** University of Nebraska - Lincoln DigitalCommons@University of Nebraska – Lincoln. 2015.

LIU, X.; et al. **Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst.** *Catalysis Communications* 8 (2007) 1107–1111.

LIU, X.; et al. **Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol.** *Fuel* 87 (2008) 1076–1082.

LOPES, D. C.; et al. **Cultivo de microalgas para a produção de biodiesel: potencial a ser explorado.** *Revista Eletrônica de Energia*. v. 4, n. 1, p. 65 -74, jan./dez. 2014.

LOTERO, E.; et al. **The Catalysis of Biodiesel Synthesis.** Department of Chemical Engineering, Clemsom University. *The Royal Society of Cheistry*, Catalysis, Volume 19, 2006.

LUQUE, R.; et al. **Handbook of Biofuels Production Processes and Technologies** - Second Edition. Woodhead Publishing Series in Energy: Number 98. Elsevier. 2016.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology, Volume 70, Issue, Pages 1-15, October 1999.

MACHADO, S.A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena. São Paulo, 2013.

MAÇAIRA, J.; et al. **Biodiesel production using supercritical metanol/carbonyl dioxide mixtures in a continuous reactor**. Fuel. Volume 90, Issue 6, June 2011, Pages 2280-2288.

MALASYA PALM OIL BOARD. **Economics & Industry Development Division**. 2018. Disponível em: <http://bepi.mpob.gov.my/index.php/en/statistics/price/daily.html>. Acesso em: 08 de agosto de 2018.

MALÇA, J.; FREIRE, F. **Renewability and life-cycle energy efficiency of bioethanol and bio-ethyl tertiary butyl ether (bioETBE): Assessing the implications of allocation**. Energy 31 (2006) 3362–3380.

MÄLKKIA, H.; ALANNEB, K. **An overview of life cycle assessment (LCA) and research-based teaching in renewable and sustainable energy education**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 69, March 2017, Pages 218-231.

MANDARINO, J. M. G.; et al. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa Soja. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Documento 171. 2ª edição. ISSN 2176-2937. Junho, 2015. Embrapa Soja. Londrina, PR, 2015.

MARCHETTI, J.M.; et al. **Possible methods for biodiesel production**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 11, Issue 6, August 2007, Pages 1300–1311.

MARKOU, G.; NERANTZIS, E. **Microalgae for high-value compounds and biofuels production: A review with focus on cultivation under stress conditions**. Biotechnology Advances. Volume 31, Issue 8, December 2013, Pages 1532-1542

MARTINS, T. S. **Avaliação do desempenho ambiental e energético da fase agrícola da produção de cachos frescos de dendê no estado do Pará**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais e Ambientais da Universidade Federal do Tocantins. Gurupi – TO, 2016.

MARZULLO, R. de C. M. **Análise de ecoeficiência dos óleos vegetais oriundos da soja e palma, visando a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2007.

MATA, T. M.; et al. Sustainability analysis of biofuels through the supply chain using indicators. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. Volume 3, September 2013, Pages 53-60

MATH, M. C.; et al. **Technologies for biodiesel production from used cooking oil – A review**. *Energy for Sustainable Development*. Volume 14, Issue 4, Pages 339-345, December, 2010.

MATTSSON, B.; SONESSON, U. *Environmentally-friendly food processing*. Cambridge: **Woodhead Publishing Limited**, 2003. 337 p.

MATSUURA, M. I. S. F; et al. **Life cycle inventories of soybean production in Brazil**. Jaguariúna. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2017.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Centro-Oeste lidera produção agrícola brasileira**. Notícia publicada em: 04/01/2017 Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/noticias/centro-oeste-lidera-producao-agricola-brasileira>. Acesso em: Nov., 2018.

MARÍN-SUÁREZ, M.; MÉNDEZ, D. M.; GUADIX, A.; GUADIX, E. M. Reuse of immobilized lipases in the transesterification of waste fish oil for the production of biodiesel. *Renewable Energy*. Volume 140, September 2019, Pages 1-8.

MCMANUS, M. C.; TAYLOR, M. **The changing nature of life cycle assessment**. *Biomass and Bioenergy*. Volume 82, November 2015, Pages 13-26.

MDA - Ministério do Desenvolvimento Agrário. Biodiesel. 2017. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/o-que-%C3%A9-o-programa-nacional-de-produ%C3%A7%C3%A3o-e-uso-do-biodiesel-pnpb>. Acesso: Nov. 2017.

MENDES, N. C. **Métodos e modelos de caracterização para a Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida: análise e subsídios para aplicação no Brasil**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2013.

MELLO, C. S. de; et al. **Life cycle assessment of biodiesel produced by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes**. *Fuel*. Volume 208, 15 November 2017, Pages 329-336.

MILAZZO, M.F.; SPINA, F. CAVALLARO, S.; BART, J. C. J. **Sustainable soy biodiesel**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 27, November 2013, Pages 806-852.

MLADENOVIC, N.D., et al. **Current state of the biodiesel production and the indigenous feedstock potential in Serbia**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 81, Part 1, January 2018, Pages 280-291.

MOHAMMED, N. I.; et al. Advancement in the Utilization of Biomass-Derived Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. *Green and Sustainable Chemistry*, 2018, 8, 74-91.

MOHAN, et al. **Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review.** Bioresource Technology. Volume 160, May 2014, Pages 191–202.

MONTEIRO, M.R.; et al. **Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 88, May 2018, Pages 109-122.

MOURAD, A. L. **Avaliação da cadeia produtiva de biodiesel obtido a partir da soja.** Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas – SP, 2008.

NAGI, J.; et al. **Palm Biodiesel an Alternative Green Renewable Energy for the Energy Demands of the Future.** ICCBT 2008 - F - (07) – pp 79-94.

NASSAR, A. M.; HARFUCH L.; BACHION, L. C.; MOREIRA, M. R. **Biofuels and land-use changes: searching for the top model.** Interface Focus. 2011 Apr 6; 1(2): 224–232.

NATIONAL BIODIESEL BOARD. **Biodiesel Basics.** Biodiesel America's Advanced Biofuel. Disponível em: <http://biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-basics>. Acesso em: Nov. 2017.

NEMECEK, T.; KÄGI, T. Life Cycle Inventories of Agricultural Production Systems. Ecoinvent report N° 15. Data V. 2. Zürich and Dübendorf, December, 2007.

NORAINIA, M.Y.; et al. **A review on potential enzymatic reaction for biofuel production from algae.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 39, November 2014, Pages 24-34.

ØIEN, M. **Biodiesel Production by the Esterfip-H Process.** Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (2013).

OPEN HOUSE A. G. **Assessment Guideline Version 1.2.** New Office Buildings –July 2013.

ORTIZ, I. M. **Life Cycle Assessment as a Tool for Green Chemistry: Application to Different Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment.** Tesi Doctoral em Ciències Ambientals. Universitat Autònoma de Barcelona. 2006.

PALM OIL ANALYTICS. **Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) - FOB Malaysia - Monthly average prices.** 2018. Disponível em: <http://www.palmoilanalytics.com/ppt>. Acesso em: 08 de agosto de 2018.

PEREZ, V.H.; et al. **Trends in biodiesel production: present status and future directions.** S.S. da Silva, A.K. Chandel (Eds.), Biofuels in Brazil, Springer International Publishing, NY, USA (2014), pp. 281-302.

PLANO DECENAL DE EXPANSÃO DE ENERGIA 2026 / Ministério de Minas e Energia. **Empresa de Pesquisa Energética.** Brasília: MME/EPE, 2018.

POGAKU, R.; et al. **LCA studies for alkaline and enzyme catalyzed biodiesel production from palm oil.** Advances in Biological Chemistry, 2012, 2, 341-352.

PORTALSYNGENTA. **Mato Grosso: a história do principal produtor brasileiro de soja.** 27 fev. 2018. Disponível em: <<https://www.portalsyngenta.com.br/noticias-do-campo/mato-grosso-estado-e-destaque-no-cultivo-de-soja>>. Acesso em: maio 2018.

QUEIROZ, A. G. **Avaliação do ciclo de vida de biodiesel de dendê produzido na Amazônia.** Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC. Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.

RAMAN, J. K.; et al. **Life cycle assessment of biodiesel production using alkali, soluble and immobilized enzyme catalyst processes.** Biomass and Bioenergy 35 (2011) 4221 e 4229.

RAMACHANDRAN, K; et al. **Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 22, Pages 410-418, June 2013.

RATHORE, V.; et al. **Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes.** Energy for Sustainable Development. Volume 31, April 2016, Pages 24-49.

RAUCCI, G. S.; et al. **Greenhouse gas assessment of Brazilian soybean production: a case study of Mato Grosso State.** Journal of Cleaner Production. Volume 96, 1 June 2015, Pages 418-425.

RELATÓRIO DE SUSTENTABILIDADE. Pilar Ambiental – Gestão Sustentável. Disponível em: <http://relatoweb.com.br/amaggi/pt-br/pilar-ambiental>. Acesso em: out, 2018.

RENNER, R. M. **Seqüestro de carbono e a viabilização de novos reflorestamentos no Brasil.** Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Setor de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2004.

RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA - **Exercício 2016.** Edição Junho de 2017. Ministério de Minas e Energia. 2017.

RIBEIRO, P.H. **Contribuição ao Banco de Dados Brasileiro Para Apoio à Avaliação do Ciclo de Vida: Fertilizantes Nitrogenados.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 375 p., 2009.

RITTNER, H. **Óleo de Palma: tecnologia e utilização.** São Paulo, 1996.

ROCHA, M. H. **Uso da análise do ciclo de vida para a comparação do desempenho Ambiental de quatro alternativas para tratamento da vinhaça.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá – MG, 2009.

RODIONOVA, M. V. et al. **Biofuel production: Challenges and opportunities.** International Journal of. Hydrogen Energy. Volume 42, Issue 12, 23 March 2017, Pages 8450-8461.

RODRIGUES, R. **Extração, refino e hidrogenação de óleos e gorduras.** 2014. 60 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – Imesa, Fundação Educacional do Município de Assis, Assis, 2014.

ROTTERDAN NESTE. **Biodiesel prices (SME & FAME).** 2018. Disponível em: <https://www.neste.com/corporate-info/investors/market-data/biodiesel-prices-sme-fame-0>. Acesso em: 08 de agosto de 2018.

SAADE, M. R.M.; et al. **A Avaliação do Ciclo de Vida – ACV, e a etapa de avaliação de impactos ambientais: considerações sobre o uso de diferentes métodos e seus reflexos nos resultados finais.** *Natureza Online*. 12 (3): 109-116. 2014.

SADHUKHAN, J.; et al. **Biorefineries and Chemical Processes - Design, Integration and Sustainability Analysis.** Wiley. 2014.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Biodiesel.** s.d. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.pdf. Acesso: nov, 2017.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química.** 7ª Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2013.

SHUMAKER, J.L., CROFCHECK, C. T. **Biodiesel production from soybean oil using calcined layered double hydroxide catalysts.** *Catalysis Letters*. V.115, pp.56-61, 2007.

SILVA, V. G. **Avaliação da sustentabilidade de edifícios de escritórios brasileiros: diretrizes e base metodológica.** São Paulo, 2003. 210 pp. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

SIMAPRO DATABASE MANUAL METHODS LIBRAR. 2016. Disponível em: <https://www.pre-sustainability.com/download/manuals/DatabaseManualMethods.pdf>. Califórnia, 2016. 69 p. Acesso: jan. 2018.

SINGH, R. P.; et al. Composting of waste from palm oil mill: A sustainable waste management practice. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 9(4):331-344 . December 2010.

SINGH CHOUHAN, A.P; SARMA, A.K. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 15, Issue 9, December 2011, Pages 4378-4399.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J. A. D. **Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar.** An. 6. Enc. Energ. Meio Rural. 2006.

- SOARES, C. M. **Potenciais de geração de créditos de carbono na indústria da palma.** Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.
- SOUSA, D.M.G.; LOBATO; E. Correção do solo e adubação da cultura da soja. Planaltina: EMBRAPA/CPAC, 1996. 30 p. (Circular Técnica 33).
- SOUZA, S. P. de. et al. **Greenhouse gas emissions and energy balance of palm oil biofuel.** Renewable Energy. Volume 35, Issue 11, November 2010, Pages 2552-2561.
- STRANDDORF, H. K.; et al. **Impact categories, normalisation and weighting in LCA.** Danish Ministry of the Environment. Environmental Protection Agency. Environmental news N° 78. 2005.
- TAN, T.; et al. **Biodiesel production with immobilized lipase: A review.** Biotechnology Advances. Volume 28, Issue 5, September–October 2010, Pages 628-634.
- TARIQ, M.; SAQIB, S; KHALID, N. **Activity of homogeneous and heterogêneos catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 16, Issue 8, October 2012, Pages 6303-6316.
- TESSIER, F.; et al. **Transesterification of vegetable oils by AlPO_xNy heterogeneous catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental. Volume 185, 15 May 2016, Pages 253-264.
- TAUFIQ-YAP, Y.H.; et al. **Biodiesel Production via Transesterification of Palm Oil Using NaOH/Al₂O₃ Catalysts.** Sains Malaysiana 40(6)(2011): 587–594.
- TOLMASQUIM, M. T. **Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil.** Estudos Avançados, 26 (74) (2012), pp. 247-260.
- TURCONI, R.; et al. **Life cycle assessment (LCA) of electricity generation technologies: Overview, comparability and limitations.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 28, December 2013, Pages 555-565.
- US DEPARTMENT OF ENERGY. **Biofuel Basics.** July 30, 2013. Disponível em: <https://energy.gov/eere/energybasics/articles/biofuel-basics>. Acesso em: Nov. 2017.
- USDA - United States Department of Agriculture. **Projeções agrícolas para 2018.** Perspectiva agrícola mundial. World Agricultural Production United. States Department of Agriculture Washington, DC: USDA, 2017.
- VÉDRINE, J. C. **Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides.** Laboratoire de Réactivité de Surface, Université P. & M. Curie, Sorbonne Université. Catalysts. 2017.
- VERONES, F. et al. **LC-IMPACT Version 0.5. A spatially differentiated life cycle impact assessment approach.** Department of Environmental Science, Radboud University Nijmegen, The Netherlands. 2016.

VIANA, M.M. **Inventário do Ciclo de Vida do Biodiesel Etílico do Óleo de Girassol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 237 p., 2008.

VIANNA, F. C. **Análise de Ecoeficiência: Avaliação do desempenho econômico-ambiental do biodiesel e petrodiesel**. Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

VIEIRA, D. R.; CALMON, J. L.; COELHO, F. Z. **Life cycle assessment (LCA) applied to the manufacturing of common and ecological concrete: A review**. Construction and Building Materials. Volume 124, 15 October 2016, Pages 656-666.

VIRIYA-EMPIKUL, N.; et al. **Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts**. Bioresource Technology. Volume 101, Issue 10, Pages 3765-367, May 2010.

VYAS, A.P.; *et al.* **A review on FAME production processes**. Fuel. Volume 89, Issue 1, January 2010, Pages 1–9.

WEN, Z.; et al. **Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts**. Applied Energy 87 (2010) 743–748.

WITCOVER J.; YEH, S.; SPERLING, D. **Policy options to address global land use change from biofuels**. Energy Policy. Volume 56, May 2013, Pages 63-74.

YEE, K.F.; et al. **Life cycle assessment of palm biodiesel: Revealing facts and benefits for sustainability**. Applied Energy. Volume 86, Supplement 1, November 2009, Pages S189-S196.

YOKOTE, A.Y. **Inventário do Ciclo de Vida da Distribuição de Energia Elétrica no Brasil**. 2003. 369 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2003.

ZHAO, X.; et al. **Lipase-catalyzed process for biodiesel production: Enzyme immobilization, process simulation and optimization**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 44, April 2015, Pages 182-197.

ZORTEA, R. B. **Avaliação da sustentabilidade do biodiesel da soja no Rio Grande Do Sul: Uma abordagem de ciclo de vida**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Pesquisas Hidráulica. Porto Alegre, RS, 2015.

ANEXO A – INVENTÁRIOS COMPLEMENTARES

A1. Combustível diesel

Óleo diesel consumido no Brasil		
Entradas	Unidade	1,0 kg de óleo diesel
Petróleo	kg	1,03E+00
Gás natural	kg	4,39E-02
Água	kg	7,34E-03
Bauxita	kg	3,17E-04
Energia não especificada	MJ	2,56E+00
Uso do solo	mm ²	1,62E+01
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	1,93E-01
CO	kg	2,75E-04
CxHy - Hidrocarbonetos	kg	1,55E-03
CH ₄	kg	3,78E-05
NH ₃	kg	3,42E-08
Metais	kg	2,02E-07
N ₂ O	kg	8,21E-08
NO _x	kg	3,04E-03
SO _x	kg	5,31E-05
Metil mercaptana	kg	1,17E-08
H ₂ S	kg	2,45E-06
COV - exceto metano	kg	9,50E-04
Material particulado	kg	4,84E-06
Petróleo	kg	2,67E-04
COV	kg	3,51E-06
Fuligem	kg	1,90E-06
Material particulado suspenso	kg	2,04E-04
SO ₂	kg	1,24E-03
Aldeído - RCHO	kg	6,85E-08
CxHy alifáticos insaturados	kg	5,11E-04
H ₂	kg	6,72E-06
HCl	kg	7,73E-06
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	1,03E-08
DQO	kg	2,29E-06
Hidrocarbonetos	kg	4,05E-07
Íons metálicos	kg	3,97E-06

Óleos e graxas	kg	7,22E-06
Sólidos dissolvidos totais	kg	2,17E-05
Sólidos suspensos totais	kg	1,03E-08
Na+	kg	1,63E-05
Cl-	kg	2,45E-05
Petróleo	kg	3,03E-05
H ₂	kg	2,46E-05
Fenol	kg	7,73E-07
<i>Resíduos sólidos</i>		
Resíduos oleosos	kg	2,80E-04
Resíduos minerais	kg	8,79E-04
Resíduos sólidos não inertes	kg	2,67E-06
Escória	kg	7,77E-06

Fonte: BORGES, 2004.

A2. Produção de eletricidade

Energia elétrica consumida no Brasil		
Entradas	Unidade	1,0 kWh de energia
Petróleo	kg	4,36E-03
Carvão	kg	4,62E-02
Gás natural	kg	2,74E-03
Água	kg	4,20E+02
Reservas bióticas	kg	1,75E-02
Urânio	kg	6,48E-07
Energia não especificada	MJ	5,70E-03
Uso do solo	mm ²	9,00E+02
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	1,24E-01
CO	kg	5,38E-04
CxHy - Hidrocarbonetos	kg	2,70E-06
Vapor de H ₂ O	kg	8,29E-01
CH ₄	kg	1,94E-03
NH ₃	kg	2,16E-11
Metais	kg	3,60E-11
N ₂ O	kg	3,96E-05
NO _x	kg	2,07E-03
COV - exceto metano	kg	2,62E-05
Material particulado	kg	2,42E-04
SO ₂	kg	4,19E-04
HCl	kg	1,08E-10
Radioatividade	kBq	3,52E-02
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	2,52E-07
DQO	kg	4,68E-07
Metais pesados	kg	6,48E-10
Hidrocarbonetos	kg	1,08E-07
Ácidos H ⁺	kg	6,12E-10
Óleos e graxas	kg	5,04E-07
Sólidos dissolvidos totais	kg	1,80E-07
Sólidos suspensos totais	kg	3,60E-07
Compostos de enxofre	kg	1,62E-09
Compostos de nitrogênio	kg	1,62E-08
Cl ⁻	kg	2,16E-10
Carbono Orgânico Dissolvido	kg	1,80E-07
Metais	kg	3,60E-08

Radioatividade	kBq	5,42E-02
----------------	-----	----------

Fonte: COLTRO; et al. 2003.

A3. Produção de fertilizantes

A3.1. Nitrato – Ureia

Ureia consumida no Brasil		
Entradas	Unidade	1,0 kg de Uréia
Petróleo	kg	2,18E-01
Carvão	kg	1,57E-02
Gás natural	kg	3,01E-01
Combustíveis renováveis	kg	6,36E-05
Água	kg	1,42E+02
Ar	kg	3,87E-03
Energia elétrica	MJ	1,23E+00
Vapor	MJ	4,79E+00
Energia não especificada	MJ	1,94E+00
Energia (gás natural)	MJ	4,45E+00
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	4,00E-01
CO	kg	3,56E-04
CxHy - Hidrocarbonetos	kg	1,48E-05
Vapor de H ₂ O	kg	3,27E-04
CH ₄	kg	9,91E-04
NH ₃	kg	7,33E-12
Metais	kg	2,21E-10
N ₂ O	kg	1,35E-05
NO _x	kg	2,38E-03
SO _x	kg	5,48E-04
Metil mercaptana	kg	1,96E-09
H ₂ S	kg	5,67E-06
COV - exceto metano	kg	1,01E-03
Material particulado	kg	1,33E-03
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	6,96E-06
DQO	kg	4,05E-05
Metais pesados	kg	1,13E-09
Hidrocarbonetos	kg	4,21E-07
Ácidos H ⁺	kg	2,08E-10
Efluentes líquidos não especificados	kg	6,31E-09
Água residual	kg	6,13E-07
Íons metálicos	kg	1,33E-08

Óleos e graxas	kg	3,20E-06
Sólidos dissolvidos totais	kg	6,13E-08
Sólidos suspensos totais	kg	2,09E-05
Compostos de enxofre	kg	4,42E-08
Compostos de nitrogênio	kg	2,24E-04
Na+	kg	3,19E-06
Cl-	kg	4,75E-06
Resíduos sólidos		
Resíduos do processo não especificados	kg	1,31E-02
Resíduos oleosos	kg	3,41E-05
Enxofre	kg	5,39E-09
Catalisador não usado	kg	1,12E-04
Emissões energéticas		
Vapor	MJ	8,11E-01
Energia térmica	MJ	5,76E-03

Fonte: RIBEIRO, 2009.

A3.2. Fósforo (P2O5)

Fósforo consumido no Brasil		
Entradas	Unidade	1,0 kg de Fósforo
Petróleo	kg	4,99E-03
Carvão	kg	5,29E-02
Gás natural	kg	3,13E-03
Água	kg	5,33E+02
Urânio	kg	7,24E-07
Rocha fosfática bruta	kg	2,55E+01
Enxofre elementar	kg	7,16E-01
Energia não especificada	MJ	6,53E+00
Energia de combustível fóssil	MJ	1,64E+00
Saídas		
Emissões para o ar		
CO ₂	kg	2,84E-01
CO	kg	7,25E-04
CxHy - Hidrocarbonetos	kg	3,43E-04
Vapor de H ₂ O	kg	9,49E-04
CH ₄	kg	2,26E-04
NH ₃	kg	2,47E-11
Metais	kg	4,12E-11

N ₂ O	kg	4,53E-05
NO _x	kg	5,49E-03
SO _x	kg	3,42E-03
COV - exceto metano	kg	3,00E-05
Material particulado	kg	4,77E-04
HF	kg	6,00E-05
Radioatividade	kBq	4,03E-02
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	2,88E-07
DQO	kg	5,36E-07
Metais pesados	kg	7,42E-10
Hidrocarbonetos	kg	1,24E-07
Ácidos H ⁺	kg	7,00E-10
Óleos e graxas	kg	5,77E-07
Sólidos dissolvidos totais	kg	4,23E+01
Sólidos suspensos totais	kg	4,12E-07
Compostos de enxofre	kg	1,85E-09
Compostos de nitrogênio	kg	1,85E-08
Cl ⁻	kg	2,47E-10
Metais	kg	4,12E-08
Fosfato	kg	1,09E-02
Radioatividade	kBq	6,20E-02
<i>Resíduos sólidos</i>		
Resíduos do processo não especificados	kg	4,41E-02
Catalisador não usado	kg	5,00E-02
Magnetita	kg	4,18E+00
Lama	kg	3,69E+00
Resíduos não apatíticos	kg	1,26E+01

Fonte: VIANA, 2008.

A3.3. Potássio (K)

Potássio consumido no Brasil		
Entradas	Unidade	1,0 kg de Potássio
Petróleo	kg	1,50E-01
Carvão	kg	2,02E-04
Gás natural	kg	5,72E-03
Combustíveis renováveis	kg	4,36E-05
Água	kg	3,44E+00
Urânio	kg	4,25E-09

Rocha potássica (silvinita)	kg	1,89E+00
Energia não especificada	MJ	2,51E-02
Energia (gás natural)	MJ	3,76E+00
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	9,46E-01
CO	kg	2,03E-03
CxHy - Hidrocarbonetos	kg	1,06E-03
Vapor de H ₂ O	kg	3,43E-05
CH ₄	kg	1,80E-03
NH ₃	kg	9,08E-14
Metais	kg	2,41E-10
N ₂ O	kg	1,66E-07
NO _x	kg	4,75E-03
SO _x	kg	3,63E-03
Metil mercaptana	kg	1,34E-09
H ₂ S	kg	2,81E-08
COV - exceto metano	kg	1,29E-04
Material particulado	kg	2,07E-03
Radioatividade	kBq	1,48E-04
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	2,45E-05
DQO	kg	3,77E-05
Metais pesados	kg	6,24E-10
Hidrocarbonetos	kg	2,66E-07
Ácidos H ⁺	kg	2,57E-12
Efluentes líquidos não especificados	kg	4,33E-09
Água residual	kg	4,20E-07
Íons metálicos	kg	1,21E-09
Óleos e graxas	kg	2,08E-06
Sólidos dissolvidos totais	kg	7,57E-10
Sólidos suspensos totais	kg	1,43E-05
Compostos de enxofre	kg	1,25E-02
Compostos de nitrogênio	kg	6,00E-07
Na ⁺	kg	7,36E-02
Cl ⁻	kg	1,26E-01
Metais	kg	1,51E-10
Potássio (K ⁺)	kg	1,61E-03
Cálcio (Ca ⁺²)	kg	2,09E-03
Magnésio	kg	1,21E-02
Radioatividade	kBq	2,28E-04
<i>Resíduos sólidos</i>		

Resíduos do processo não especificados	kg	1,62E-04
Resíduos oleosos	kg	3,94E-05
Resíduos minerais	kg	4,58E+00
Resíduos sólidos não inertes	kg	5,30E-07
<i>Emissões energéticas</i>		
Energia térmica	MJ	1,25E-04

Fonte: VIANA, 2008.

A3.4. Calcário

Calcário consumido no Brasil		
Entradas	Unidade	1,0 kg de Calcário
Petróleo	kg	1,45E-03
Carvão	kg	3,02E-04
Gás natural	kg	7,21E-05
Combustíveis renováveis	kg	4,14E-07
Água	kg	2,74E+00
Urânio	kg	4,25E-09
Rocha metamórfica	kg	1,00E+00
Energia não especificada	MJ	3,79E-02
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	4,61E-03
CO	kg	2,07E-05
CxHy - Hidrocarbonetos	kg	4,55E-06
Vapor de H ₂ O	kg	5,72E-06
CH ₄	kg	4,85E-06
NH ₃	kg	1,41E-13
Metais	kg	2,53E-12
N ₂ O	kg	3,57E-07
NO _x	kg	6,10E-05
SO _x	kg	1,03E-05
Metil mercaptana	kg	1,28E-11
H ₂ S	kg	2,67E-10
COV - exceto metano	kg	1,40E-06
Material particulado	kg	1,65E-04
Radioatividade	kBq	2,30E-04
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	4,43E-08
DQO	kg	2,66E-07
Metais pesados	kg	1,01E-11

Hidrocarbonetos	kg	3,23E-09
Ácidos H+	kg	4,00E-12
Efluentes líquidos não especificados	kg	4,12E-11
Água residual	kg	3,99E-09
Íons metálicos	kg	1,15E-11
Óleos e graxas	kg	2,31E-08
Sólidos dissolvidos totais	kg	1,18E-09
Sólidos suspensos totais	kg	1,38E-07
Compostos de enxofre	kg	1,06E-11
Compostos de nitrogênio	kg	1,08E-10
Na+	kg	2,08E-08
Cl-	kg	3,11E-08
Metais	kg	2,35E-10
Radioatividade	kBq	3,55E-04
<i>Resíduos sólidos</i>		
Resíduos do processo não especificados	kg	2,52E-04
Resíduos oleosos	kg	3,74E-07
Resíduos sólidos não inertes	kg	5,04E-09
<i>Emissões energéticas</i>		
Energia térmica	MJ	1,19E-06

Fonte: VIANA, 2008.

A4. Hexano

Produção do hexano no Brasil		
Entradas	Unidade	1,0 kg de hexano
Energia total (Não especificada)	MJ	4,62E+00
Energia não renovável	MJ	4,62E+00
Energia renovável	MJ	5,36E-03
Petróleo	kg	1,11E+00
Carvão	kg	1,06E-04
Gás Natural	kg	4,25E-02
Uranio	kg	1,21E-08
Reservas bióticas	kg	1,91E-05
Materiais secundários	kg	3,54E-06
Água	kg	2,36E+00
Saídas		
<i>Emissões atmosféricas</i>	Unidade	Valor
CO ₂	kg	4,02E-01
CH ₄	kg	2,62E-03
CO	kg	3,91E-04
N ₂ O	kg	5,44E-07
NH ₃	kg	2,36E-14
NO _x	kg	2,03E-04
COVNM	kg	9,60E-04
Hidrocarbonetos	kg	1,57E-05
MP	kg	1,38E-04
SO _x	kg	4,24E-04
H ₂ S	kg	2,09E-07
Metil carptano	kg	1,00E-08
HCl	kg	8,90E-09
Radioatividade para o ar	kg	3,84E-05
<i>Efluentes Líquidos</i>	Unidade	Valor
DBO	kg	3,34E-05
DQO	kg	2,06E-04
Na+	kg	1,63E-05
CL-	kg	2,43E-05
Sólidos Dissolvidos Totais	kg	1,97E-10
Sólidos Suspensos Totais	kg	1,06E-04
Hidrocarbonetos	kg	1,98E-06
Óleos e graxas	kg	5,50E-10
Compostos de nitrogênio	kg	1,77E-11
Compostos de enxofre	kg	1,77E-12
Radioatividade	kg	5,94E-05
<i>Resíduos Sólidos</i>	Unidade	Valor

Resíduos processuais	kg	4,21E-05
Resíduos sólidos oleosos	kg	2,91E-04
Resíduos inertes	kg	3,92E-06
Não especificados	kg	3,48E-10

Fonte: ALTAMIRANO, 2013.

A5. Hidróxido de Sódio (NaOH)

Hidróxido de Sódio (NaOH) consumido no Brasil		
Entradas	Unidade	1,0 kg de NaOH
Petróleo	kg	8,99E-02
Carvão	kg	6,99E-02
Gás natural	kg	6,63E-03
Combustíveis renováveis	kg	1,82E-06
Água	kg	6,35E+02
Urânio	kg	9,82E-07
Sal marinho	kg	8,63E-01
Energia não especificada	MJ	8,63E+00
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	3,47E-01
CO	kg	1,06E-03
CxHy - Hidrocarbonetos	kg	1,21E-04
Vapor de H ₂ O	kg	1,27E-03
CH ₄	kg	4,53E-04
NH ₃	kg	3,26E-11
Metais	kg	1,78E-09
N ₂ O	kg	6,06E-05
NO _x	kg	4,46E-03
SO _x	kg	1,99E-03
Metil mercaptana	kg	5,60E-10
H ₂ S	kg	1,17E-08
COV - exceto metano	kg	9,90E-05
Material particulado	kg	3,89E-04
H ₂	kg	4,66E-05
Cl ₂	kg	1,23E-05
Diclorometano	kg	1,72E-05
Radioatividade	kBq	5,31E-02
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	2,26E-06
DQO	kg	1,23E-05
Metais pesados	kg	1,24E-09
Hidrocarbonetos	kg	3,06E-07
Ácidos H ⁺	kg	9,25E-10
Efluentes líquidos não especificados	kg	1,81E-09
Água residual	kg	1,75E-07
Íons metálicos	kg	8,65E-09
Óleos e graxas	kg	7,62E-07

Sólidos dissolvidos totais	kg	2,72E-07
Sólidos suspensos totais	kg	6,50E-06
Compostos de enxofre	kg	2,45E-09
Compostos de nitrogênio	kg	2,62E-08
Na+	kg	9,15E-07
Cl-	kg	3,83E-06
Metais	kg	5,44E-08
Mercúrio	kg	1,40E-07
Radioatividade	kBq	8,21E-02
<i>Resíduos sólidos</i>		
Resíduos do processo não especificados	kg	5,83E-02
Resíduos oleosos	kg	2,82E-04
Resíduos sólidos não inertes	kg	3,80E-06
<i>Emissões energéticas</i>		
Energia térmica	MJ	5,21E-05

Fonte: VIANA, 2008.

A6. Produção de ácido fosfórico (H₃PO₄)

Ácido Fosfórico consumido no Brasil		
Entradas	Unidade	1,0 kg de H₃PO₄
Petróleo	kg	1,92E-04
Carvão	kg	1,93E-04
Gás natural	kg	1,66E-05
Combustíveis renováveis	kg	3,81E-09
Água	kg	2,94E+01
Ar	kg	7,22E+00
Urânio	kg	2,70E-09
Rocha fosfática bruta	kg	1,06E+01
Enxofre elementar	kg	4,79E-01
Sal marinho	kg	1,80E-03
Energia elétrica	MJ	5,10E-01
Vapor	MJ	1,03E+01
Energia não especificada	MJ	2,38E-02
Energia (gás natural)	MJ	7,38E-01
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	2,00E-02
CO	kg	2,69E-06
C _x H _y - Hidrocarbonetos	kg	2,56E-07
Vapor de H ₂ O	kg	3,49E-06
CH ₄	kg	1,14E-06
NH ₃	kg	8,98E-14
Metais	kg	3,76E-12
N ₂ O	kg	1,66E-07
NO _x	kg	1,14E-05
SO _x	kg	3,86E-03
Metil mercaptana	kg	1,17E-12
H ₂ S	kg	2,45E-11
COV - exceto metano	kg	2,33E-07
Material particulado	kg	1,64E-03
H ₂	kg	9,74E-08
Cl ₂	kg	2,57E-08
Diclorometano	kg	3,60E-08
Fluoretos	kg	2,50E-04
Radioatividade	kBq	1,46E-04
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	3,70E-04
DQO	kg	3,03E-06

Metais pesados	kg	3,24E-12
Hidrocarbonetos	kg	7,48E-10
Ácidos H+	kg	2,55E-12
Efluentes líquidos não especificados	kg	3,78E-12
Água residual	kg	3,66E-10
Íons metálicos	kg	1,81E-11
Óleos e graxas	kg	2,10E-09
Sólidos dissolvidos totais	kg	7,50E-10
Sólidos suspensos totais	kg	1,40E-08
Compostos de enxofre	kg	6,75E-12
Compostos de nitrogênio	kg	7,10E-11
Na+	kg	1,91E-09
Cl-	kg	8,01E-09
Metais	kg	1,50E-10
Cálcio (Ca ⁺²)	kg	5,90E-05
Magnésio	kg	2,50E-06
Fosfato	kg	5,70E-08
Mercúrio	kg	2,93E-10
Alumínio (Al ⁺³)	kg	1,60E-06
Ferro (Fe ⁺³)	kg	1,70E-06
H ₂ SiF ₆ (Ácido fluorsilícico)	kg	4,20E-07
Radioatividade	kBq	2,26E-04
Resíduos sólidos		
Resíduos do processo não especificados	kg	1,60E-04
Resíduos oleosos	kg	5,90E-07
Enxofre	kg	1,10E-02
Catalisador não usado	kg	8,42E-02
Resíduos sólidos não inertes	kg	7,95E-09
Magnetita	kg	1,34E-03
Lama	kg	1,41E-03
Resíduos não apatíticos	kg	4,51E-03
Fosfato	kg	1,28E-02
Sulfato de cálcio	kg	2,51E+00
SiO ₂	kg	2,55E-02
Al ₂ O ₃	kg	2,38E-03
Fe ₂ O ₃	kg	1,19E-03
Flúor	kg	2,45E-02
Emissões energéticas		
Energia térmica	MJ	1,09E-07

Fonte: Adaptado de KULAY, 2004.

A7. Produção de metanol (MeOH)

Metanol consumido no Brasil		
Entradas	Unidade	1,0 kg de MeOH
Petróleo	kg	2,49E-03
Gás natural	kg	1,84E-01
Água	kg	1,78E-05
Ar	kg	3,40E+01
Bauxita	kg	7,67E-07
Energia elétrica	MJ	1,15E+00
Energia não especificada	MJ	6,20E-03
Energia (gás natural)	MJ	5,45E+02
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	8,95E-01
CO	kg	3,24E-03
C _x H _y - Hidrocarbonetos	kg	5,22E-03
Vapor de H ₂ O	kg	3,92E+02
CH ₄	kg	3,65E-01
NH ₃	kg	8,28E-11
Metais	kg	4,89E-10
N ₂ O	kg	1,99E-10
NO _x	kg	1,24E-03
SO _x	kg	1,29E-07
Metil mercaptana	kg	2,83E-11
H ₂ S	kg	5,93E-09
COV - exceto metano	kg	2,30E-06
Material particulado	kg	2,70E-04
Petróleo	kg	6,46E-07
COV	kg	8,49E-09
Fuligem	kg	4,60E-09
Material particulado suspenso	kg	4,94E-07
SO ₂	kg	3,43E-03
Aldeído - RCHO	kg	1,66E-10
C _x H _y alifáticos insaturados	kg	1,24E-06
H ₂	kg	1,63E-08
HCl	kg	1,87E-08
Metanol	kg	4,24E-07
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	2,00E-05
DQO	kg	1,70E-04
Hidrocarbonetos	kg	9,80E-10

Íons metálicos	kg	9,61E-09
Óleos e graxas	kg	1,75E-08
Sólidos dissolvidos totais	kg	5,25E-08
Sólidos suspensos totais	kg	1,70E-04
Compostos de enxofre	kg	1,90E-07
Na+	kg	3,94E-08
Cl-	kg	5,93E-08
Petróleo	kg	7,33E-08
H ₂	kg	5,95E-08
Fenol	kg	1,87E-09
Carbono Orgânico Dissolvido	kg	1,00E-05
Resíduos sólidos		
Resíduos oleosos	kg	6,78E-07
Enxofre	kg	2,00E-05
Resíduos minerais	kg	2,13E-06
Resíduos sólidos não inertes	kg	6,46E-09
Escória	kg	1,88E-08

Fonte: CAMARGO, 2007.

A8. Vapor cascas e fibras

Produção de vapor através das fibras e cascas dos CFF da palma		
Entradas	Unidades	Valor
Fibra	kg / kWh	3,3
Casca	kg / kWh	96,4
Água	L / kWh	33,3
Saídas	Unidades	Valor
Eletricidade	kWh	1,0
Vapor	kg	33,3
<i>Emissões no ar</i>		
CO ₂ _eq (Biogênico)	kg / kWh	7,33
CO ₂ _eq (Fóssil)	g / kWh	69,25
NO _x	g / kWh	0,89
SO _x	g / kWh	0,49

Fonte: HUSAIN, et al. 2003. TURCONI, et al. 2013.

A9. Produção de pesticida (Inseticida Triclorfom)

Inseticida Triclorfom		
Entradas	Unidades	1,0 kg de Triclorfom
Petróleo	kg	1,35E+00
Carvão	kg	2,89E-01
Gás natural	kg	6,34E-02
Combustíveis renováveis	kg	3,86E-04
Água	kg	1,97E+03
Urânio	kg	3,06E-06
Energia não especificada	MJ	2,68E+01
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	1,82E+00
CO	kg	3,42E-03
CxHy - Hidrocarbonetos	kg	1,68E-04
Vapor de H ₂ O	kg	4,17E-03
CH ₄	kg	4,10E-03
NH ₃	kg	1,02E-10
Metais	kg	2,30E-09
N ₂ O	kg	1,91E-04
NO _x	kg	1,20E-02
SO _x	kg	5,60E-03
Metil mercaptana	kg	1,19E-08
H ₂ S	kg	2,49E-07
COV - exceto metano	kg	1,26E-03
Material particulado	kg	1,39E-03
Triclorfom	kg	1,40E-05
Radioatividade	kBq	1,65E-01
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	4,10E-05
DQO	kg	2,47E-04
Metais pesados	kg	8,55E-09
Hidrocarbonetos	kg	2,86E-06
Ácidos H ⁺	kg	2,88E-09
Efluentes líquidos não especificados	kg	3,84E-08
Água residual	kg	3,72E-06
Íons metálicos	kg	1,07E-08
Óleos e graxas	kg	2,37E-06
Sólidos dissolvidos totais	kg	8,47E-07
Sólidos suspensos totais	kg	1,28E-04

Compostos de enxofre	kg	7,62E-09
Compostos de nitrogênio	kg	7,83E-08
Na+	kg	1,94E-05
Cl-	kg	2,90E-05
Metais	kg	1,69E-07
Efluentes líquidos perigosos	kg	5,00E-02
Radioatividade	kBq	2,55E-01
<i>Resíduos sólidos</i>		
Resíduos do processo não especificados	kg	1,81E-01
Resíduos oleosos	kg	3,49E-04
Resíduos sólidos não inertes	kg	4,70E-06
Resíduos no solo	dm ³	2,26E-01
Resíduos sólidos perigosos	kg	1,50E-01
<i>Emissões energéticas</i>		
Energia térmica	MJ	1,10E-03

Fonte: VIANA, 2008.

A10. Produção de Herbicida

Herbicida Alachlor		
Entradas	Unidades	1,0 kg de Herbicida Alachlor
Petróleo	kg	2,68E+00
Carvão	kg	1,77E-01
Gás natural	kg	1,12E-01
Combustíveis renováveis	kg	7,75E-04
Água	kg	1,61E+03
Urânio	kg	2,51E-06
Energia não especificada	MJ	2,18E+01
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	2,81E+00
CO	kg	3,75E-03
CxHy - Hidrocarbonetos	kg	3,17E-04
Vapor de H ₂ O	kg	3,72E-03
CH ₄	kg	7,10E-03
NH ₃	kg	8,26E-11
Metais	kg	4,43E-09
N ₂ O	kg	1,60E-04
NO _x	kg	1,22E-02
SO _x	kg	7,97E-03
Metil mercaptana	kg	2,39E-08
H ₂ S	kg	5,01E-07
COV - exceto metano	kg	2,39E-03
Material particulado	kg	1,39E-03
Alachlor	kg	1,40E-05
Radioatividade	kBq	1,35E-01
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	8,09E-05
DQO	kg	4,94E-04
Metais pesados	kg	1,35E-08
Hidrocarbonetos	kg	5,14E-06
Ácidos H ⁺	kg	2,34E-09
Efluentes líquidos não especificados	kg	7,71E-08
Água residual	kg	7,47E-06
Íons metálicos	kg	2,15E-08
Óleos e graxas	kg	1,93E-06
Sólidos dissolvidos totais	kg	6,88E-07
Sólidos suspensos totais	kg	2,55E-04
Compostos de enxofre	kg	6,20E-09

Compostos de nitrogênio	kg	6,63E-08
Na+	kg	3,90E-05
Cl-	kg	5,82E-05
Metais	kg	1,38E-07
Efluentes líquidos perigosos	kg	5,00E-02
Radioatividade	kBq	2,07E-01
<i>Resíduos sólidos</i>		
Resíduos do processo não especificados	kg	1,47E-01
Resíduos oleosos	kg	7,01E-04
Resíduos sólidos não inertes	kg	9,44E-06
Resíduos no solo	dm ³	1,84E-01
Resíduos sólidos perigosos	kg	1,50E-01
<i>Emissões energéticas</i>		
Energia térmica	MJ	2,22E-03

Fonte: VIANA, 2008.

A11. Produção de Vapor

Vapor a partir do Óleo Combustível		
Entradas	Unidade	1,0 MJ de Vapor
Petróleo	kg	2,30E-02
Gás natural	kg	9,76E-04
Água	kg	1,63E-04
Bauxita	kg	7,04E-06
Energia elétrica	MJ	2,99E-03
Energia não especificada	MJ	5,69E-02
Uso do solo	mm ²	3,60E-01
Saídas		
<i>Emissões para o ar</i>		
CO ₂	kg	7,83E-02
CO	kg	1,01E-05
CxHy - Hidrocarbonetos	kg	3,44E-05
CH ₄	kg	1,84E-06
NH ₃	kg	1,51E-07
Metais	kg	4,49E-09
N ₂ O	kg	6,02E-07
NO _x	kg	1,18E-04
SO _x	kg	1,18E-06
Metil mercaptana	kg	2,57E-10
H ₂ S	kg	5,45E-08
COV - exceto metano	kg	2,13E-05
Material particulado	kg	2,07E-07
Petróleo	kg	5,92E-06
COV	kg	7,79E-08
Fuligem	kg	4,24E-08
Material particulado suspenso	kg	4,52E-06
SO ₂	kg	7,44E-05
Aldeído - RCHO	kg	1,52E-09
CxHy alifáticos insaturados	kg	1,18E-05
H ₂	kg	1,49E-07
HCl	kg	2,66E-07
HF	kg	9,00E-09
Mercurio	kg	5,00E-10
Benzeno	kg	1,50E-08
Benzopireno	kg	2,80E-11
Butano	kg	3,15E-07
Dioxinas	kg	4,50E-16
Formaldeído	kg	9,00E-07

PAH	kg	5,80E-10
Pentano	kg	2,10E-07
Propano	kg	2,10E-08
Tolueno	kg	3,00E-08
Zinco	kg	7,00E-07
<i>Emissões para a água</i>		
DBO	kg	2,28E-10
DQO	kg	5,10E-08
Hidrocarbonetos	kg	8,99E-09
Íons metálicos	kg	8,82E-08
Óleos e graxas	kg	1,60E-07
Sólidos dissolvidos totais	kg	4,82E-07
Sólidos suspensos totais	kg	2,28E-10
Na+	kg	3,60E-07
Cl-	kg	5,45E-07
Petróleo	kg	6,74E-07
H ₂	kg	5,45E-07
Fenol	kg	1,72E-08
<i>Resíduos sólidos</i>		
Resíduos oleosos	kg	6,22E-06
Resíduos minerais	kg	1,95E-05
Resíduos sólidos não inertes	kg	5,94E-08
Escória	kg	1,73E-07
<i>Emissões energéticas</i>		
Energia térmica	MJ	1,03E+00

ANEXO B – ESQUEMA DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ESTERFIP-H

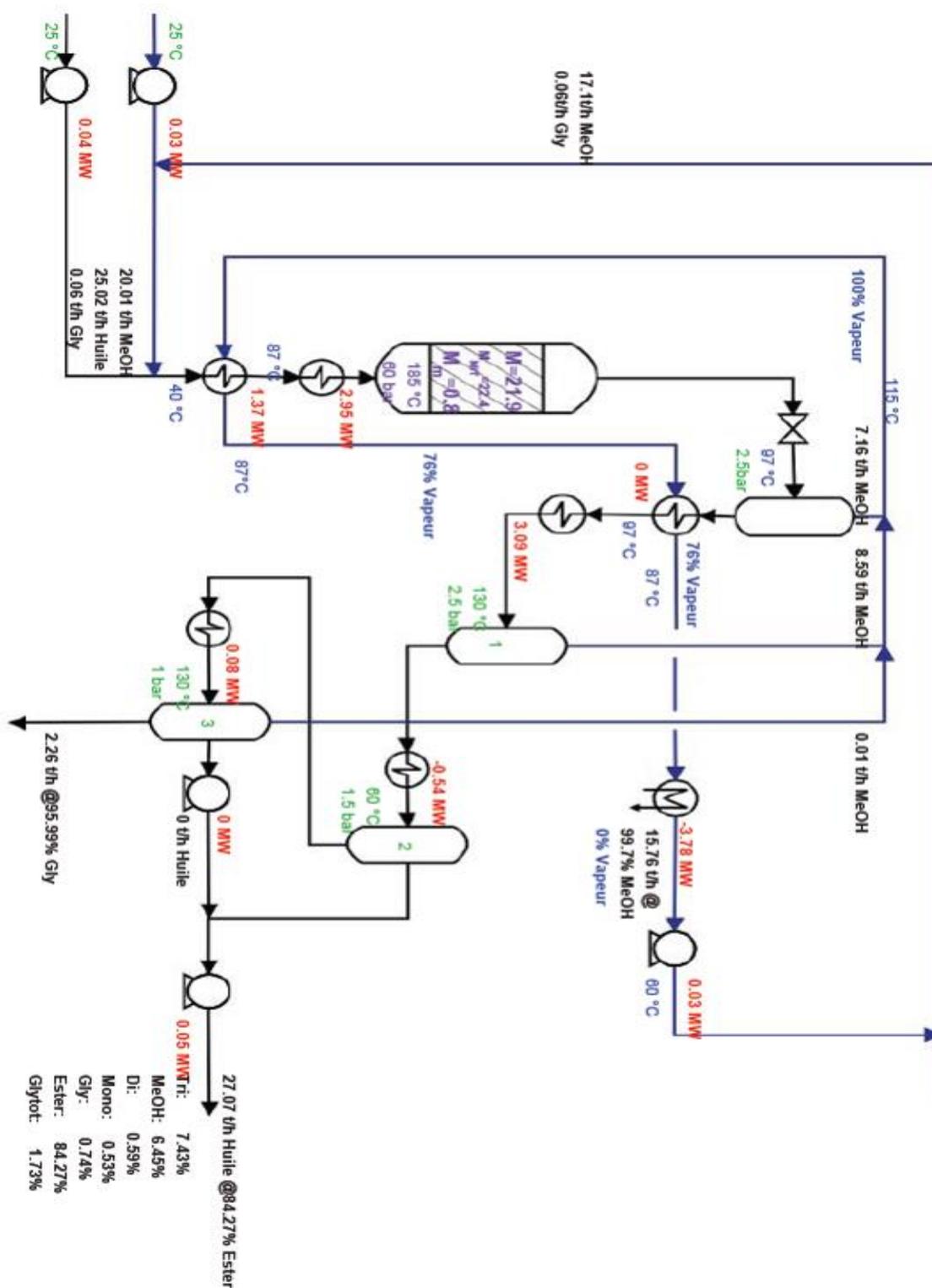


Figura B1 – Esquema da primeira etapa da unidade de produção de biodiesel modelada em MatLab.

Fonte: ALLAIN, 2014.

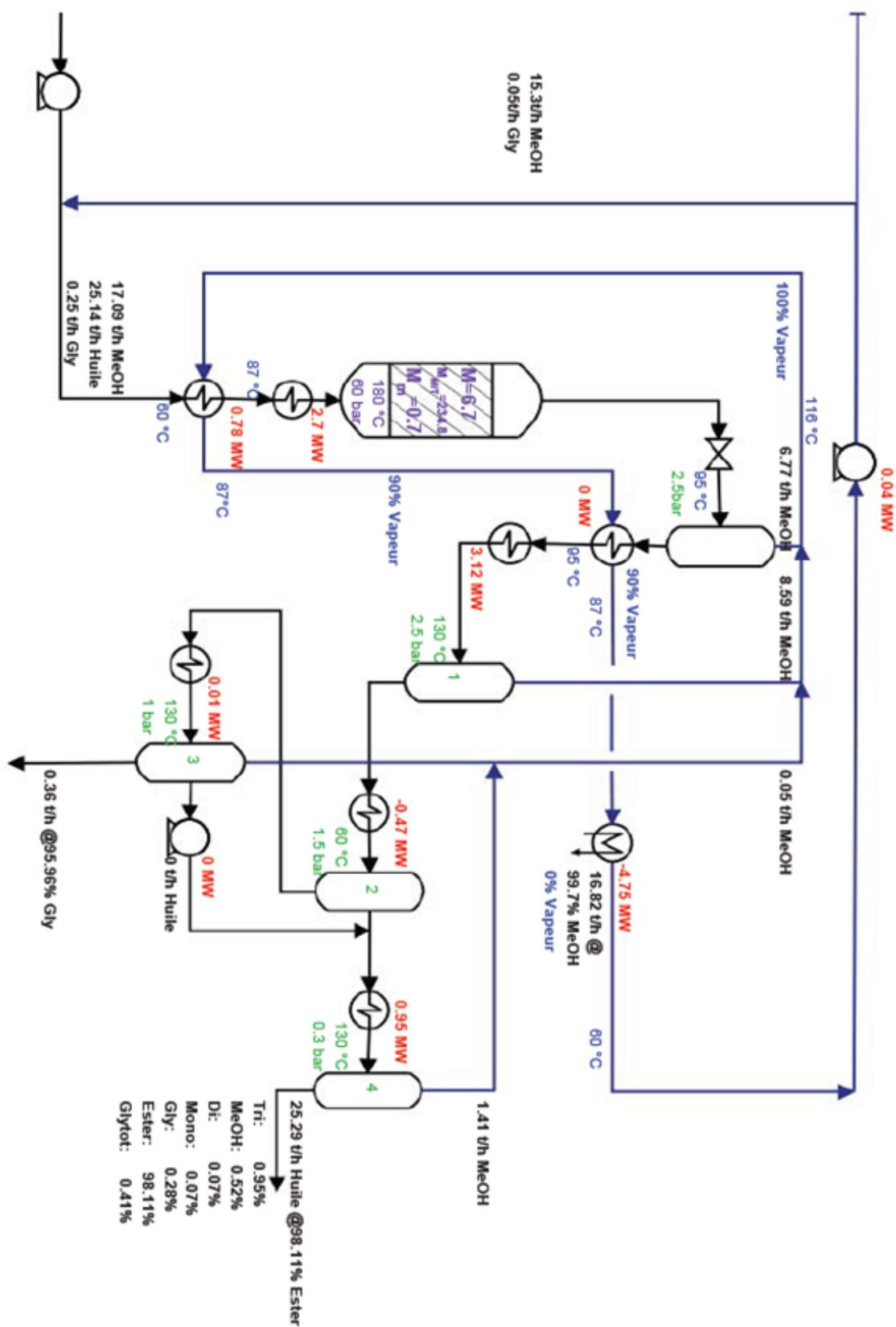


Figura B2 – Esquema da segunda etapa da unidade de produção de biodiesel modelada em MatLab.

Fonte: ALLAIN, 2014.