

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SOFIA CRISTINA LOPES BENEDICTO

**ANÁLISE AMBIENTAL NA INDÚSTRIA DO BIODIESEL:
ESTUDO COMPARATIVO DAS ROTAS DE PRODUÇÃO**

FORTALEZA

2009

SOFIA CRISTINA LOPES BENEDICTO

**ANÁLISE AMBIENTAL NA INDÚSTRIA DO BIODIESEL:
ESTUDO COMPARATIVO DAS ROTAS DE PRODUÇÃO**

Monografia apresentada à coordenação do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará – UFC como parte das exigências para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio P. de Lucena

FORTALEZA

2009

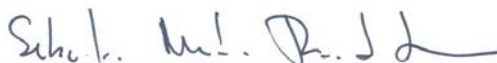
SOFIA CRISTINA LOPES BENEDICTO

**ANÁLISE AMBIENTAL NA INDÚSTRIA DO BIODIESEL:
ESTUDO COMPARATIVO DAS ROTAS DE PRODUÇÃO**

Monografia apresentada à coordenação do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará – UFC como parte das exigências para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em: 27/11/09

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sebastião Mardônio P. de Lucena (Orientador)
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Ceará - UFC



Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Ceará - UFC



Profa. Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Ceará - UFC

Aos que saíram da idéia e partiram para a ação.

AGRADECIMENTOS

Àqueles que colaboraram, direta e indiretamente, à elaboração desse trabalho, meus sinceros agradecimentos.

À minha família, pelo apoio, força e amor incondicionais. Em especial aos meus pais, Clélia e Elvis, cujos valores e escolhas tornaram-me quem sou hoje.

À minha irmã Bianca, pelo companheirismo inabalável.

Ao professor Mardônio, pela orientação, discussões e sugestões.

Aos professores João José Hiluy Filho, Hosiberto Batista de Sant'Ana, Luciana Rocha Barros Gonçalves, Sebastião Mardônio P. de Lucena, Samuel Jorge Marques Cartaxo, Fabiano André Narciso Fernandes, Ligia Barna e Sandrine Alfenore, pela inestimável contribuição na minha formação profissional.

Aos meus colegas e amigos do curso de Engenharia Química da UFC, Thaís Saraiva, Renato Peixoto, Thaís Pamplona, Caio Barbosa, Lucas Barros, Diego Romão, Rayanne Sena, pela presença constante nesses cinco anos.

Aos sempre queridos Marcelo Rossas, João Paulo Pierre, Marina Garruti, Fernanda Mesquita, Fernando Pinheiro, Felipe Pinheiro, Rodrigo Fernandes, Luana Arruda, Heitor Castro, Mateus Viana, Marcelo Brito, Ítalo Monteiro, Cláudio de Paula, Roberto Borges, pelos e-mails, tweets, scraps, depoimentos, comentários, e por estarem disponíveis no MSN.

“C’est le temps que tu as perdu pour ta
rose qui fait ta rose si importante.”

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Partindo da premissa de que a sustentabilidade da indústria depende, entre diversos fatores, do estado-da-arte da tecnologia uma vez que esta influencia diretamente custos e impactos ambientais, o questionamento que se impõe diante do atual interesse no desenvolvimento de diferentes rotas de produção de biodiesel é quais desses processos propostos representam, de fato, alternativas sustentáveis à tradicional produção utilizando-se catalisador homogêneo. Considerando-se seis processos de produção de biodiesel (catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida, catálise homogênea ácida, catálise heterogênea ácida, processo supercrítico, catálise enzimática com acetato de metila e catálise enzimática com etanol), realizou-se uma análise ambiental, que consistiu em avaliação qualitativa, em que se verificou a aplicação de conceitos de desenvolvimento de produtos e processos limpos (Química Verde e Engenharia Verde), seguida de uma avaliação de coeficientes verdes (Utilização Atômica, Fator E e Quociente Ambiental) e, finalmente, uma avaliação quantitativa, em que foi estimada a produção de resíduos, o consumo energético e as emissões de gás carbônico. Os resultados em cada avaliação foram comparados de acordo com a metodologia de análise multicritério, através da atribuição de notas e pesos. Assim, a análise ambiental desenvolvida nesse trabalho permite concluir que, dentre os processos avaliados, os que melhor substituem a tradicional rota de produção de biodiesel, considerando-se critérios de impacto ambiental, são as vias de catálise heterogênea ácida empregando SnO e a biocatálise empregando etanol. Observou-se também que os demais processos alternativos não apresentaram um desempenho nos critérios abordados nessa análise que justifique sua escolha.

Palavras-chaves: Biodiesel, Análise Ambiental, Química Verde, Engenharia Verde.

ABSTRACT

It is well known that the industrial sustainability depends, among several factors, of technology's state of the art, since it directly influences costs and environmental impacts. Considering that premise, the question that comes from the current interest on developing different biodiesel production processes is whether the proposed processes represent, in fact, sustainable alternatives to the traditional alkali catalyzed homogeneous process. Therefore, an environmental assessment was held on with six biodiesel production processes (alkali homogeneous catalysis with acid pre-esterification, acid homogeneous catalysis, acid heterogeneous catalysis, supercritical process, enzymatic catalysis with methyl acetate and enzymatic catalysis with ethanol). The analysis consisted of qualitative assessment, by verifying the application of clean products and processes development concepts (Green Chemistry and Green Engineering), followed by an evaluation of green coefficients (Atomic Use, E-Factor and Environmental Quotient), and finally a quantitative assessment, in which were estimated the waste generation, energy consumption and carbon dioxide emissions. The results in each assessment were compared according to the multicriteria analysis methodology, by assigning grades and weights. Thus, the environmental assessment developed in this study shows that the processes that best replace the traditional biodiesel production process, in an environmental point of view, are the heterogeneous catalysis with SnO as the acid catalyst and the enzymatic catalysis using ethanol. It was also concluded that the others alternative processes did not present an environmental performance that justifies their choice as option.

Key-words: Biodiesel, Environmental Assessment, Green Chemistry, Green Engineering.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 ECO-CONCEITOS	11
2.2 Química Verde	13
2.2.1 Sobre a Economia de Átomos	15
2.3 Integração dos Conceitos	17
3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	19
3.1 Catálise Homogênea.....	20
3.2 Catálise Heterogênea Química	23
3.3 Catálise Enzimática	25
3.4 Condições Supercríticas	27
4 METODOLOGIA	29
4.1 Processos avaliados	29
4.2 Análise Ambiental.....	31
4.2.1 Avaliação Qualitativa	32
4.2.2 Avaliação Coeficientes Verdes	32
4.2.3 Avaliação Quantitativa	37
4.2.4 Avaliação Global.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Avaliação Qualitativa.....	42
5.2 Avaliação Coeficientes Verdes	46
a) Utilização Atômica.....	46
b) Fator E.....	48
c) Quociente Ambiental.....	49
5.3 Avaliação Quantitativa.....	51
a) Geração de Resíduos	51
b) Consumo Energético	52
c) Emissões de CO ₂	53
5.4 Avaliação Global.....	54
6 CONCLUSÃO	57
7 REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis, surgidos no século XX como alternativas renováveis para o uso de combustíveis fósseis, contribuem para o desenvolvimento sustentável uma vez que integram aspectos ambientais, econômicos e sociais, sendo, portanto, de interesse tanto para países desenvolvidos, quanto para países em desenvolvimento.

O biodiesel apresenta-se como uma alternativa ao uso do diesel derivado do petróleo. Sua queima, quando comparada com a queima do diesel, reduz as emissões de monóxido de carbono em 46,7% e de matéria particulada em 66,7% (Schumacher *et al.*, 2001), porém aumenta em até 2% e 14% (B100) as emissões de CO₂ e NO_x, respectivamente (Branco *et al.*, 2006). Por outro lado, a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) do biodiesel de soja, considerando a produção agrícola, a transesterificação com etanol e a queima em motores a diesel, mostra que a absorção de CO₂ é mais significativa do que a sua produção (Mendonça, 2007).

A sustentabilidade da indústria do biodiesel relaciona-se diretamente com a viabilidade econômica e com a análise de impactos ambientais da produção agrícola (para o caso de biodiesel derivado de óleos vegetais), do processo produtivo e da utilização final do produto. Dessa forma, além das questões relativas às emissões dos motores à combustão e da concorrência das áreas de cultivo voltadas à alimentação, devem-se avaliar os impactos ambientais do processo produtivo industrial como parte do estudo de viabilidade e sustentabilidade desse biocombustível.

O desenvolvimento de diferentes rotas de produção de biodiesel é um tema atual e recorrente na literatura científica mundial. Diferentes reatores, reagentes, catalisadores, matéria-prima e condições operacionais podem ser utilizados. O questionamento que se impõe é quais dessas rotas propostas representam, de fato, alternativas sustentáveis. Este é o problema de estudo do presente trabalho.

Assim, o objetivo geral desse trabalho é identificar rotas de produção de biodiesel ambientalmente promissoras. Os objetivos específicos são:

- Abordar conceitos de análise ambiental de produtos e processos;
- Abordar conceitos de desenvolvimento de produtos e processos limpos;
- Avaliar a aplicação desses conceitos no desenvolvimento de rotas de produção de biodiesel;
- Identificar, entre as tecnologias existentes, a de menor impacto ambiental.

Trata-se de um estudo exploratório e descritivo em que será realizada uma pesquisa bibliográfica.

2 ECO-CONCEITOS

Para adaptar-se às exigências atuais relativas à proteção ao meio-ambiente, a indústria química vem utilizando ferramentas que permitam o desenvolvimento de produtos e processos mais ambientalmente aceitáveis. Entre os conceitos atualmente divulgados, destacam-se a Química Verde e a Engenharia Verde. Tais conceitos permitem melhorar processos existentes, diminuindo seus impactos ambientais.

Ambos os conceitos partem da mesma premissa básica: a sustentabilidade da indústria depende, entre diversos fatores, do estado-da-arte da tecnologia, pois esta influencia diretamente custos e impactos ambientais. Assim, o princípio por trás desses dois eco-conceitos é tornar a indústria sustentável partindo de uma tecnologia limpa e sustentável desde a sua concepção.

2.1 Engenharia Verde

Engenharia Verde é a concepção, a comercialização e o uso de produtos e processos economicamente viáveis que diminuem a poluição desde a fonte e reduzem os riscos para a saúde humana e meio-ambiente (Anastas & Zimmerman, 2003). A Engenharia Verde pressupõe que as medidas de proteção ao meio-ambiente e à saúde humana são mais efetivas quando aplicadas desde a fase de desenvolvimento de um produto ou de um processo.

Trata-se, portanto, de um grupo de premissas a serem adotadas durante o desenvolvimento e aperfeiçoamento de produtos e processos, no contexto do desenvolvimento sustentável.

De acordo com Anastas e Zimmerman (2003) os doze princípios da Engenharia Verde são os seguintes:

- 1. Garantir que todas as entradas e saídas de massa e energia representam o menor risco para o homem e o ambiente.** Ou seja, evitar o uso de substâncias perigosas.
- 2. Priorizar a redução ou eliminação da geração de resíduo.** Antes a prevenção do que a remediação (tratamentos *end-of-pipe*).
- 3. Operações de separação e purificação devem ser projetadas para minimizar consumo de energia e de matéria.** Essas são as etapas mais consumidoras de energia, logo os processos devem ser projetados de maneira a promover a “auto-separação” a fim de reduzir a necessidade do uso dessas operações (*design for separation*).
- 4. Intensificação dos processos.** Ou seja, maximizar as transferências de massa e energia para aumentar a eficiência espacial e temporal (produzir mais rapidamente, ocupando menos espaço).
- 5. Produtos, processos e sistemas devem ser prioritariamente movidos pela “retirada de produtos” e não “empurrados pela entrada”.** Do princípio de Le Chatelier, o equilíbrio pode ser deslocado no sentido da formação de produtos ou aumentando a quantidade de reagentes ou diminuindo a quantidade de produtos. Mais reagentes implica em maior gasto de purificação.
- 6. A entropia e a complexidade inerentes aos sistemas devem ser vistas como um investimento quando da escolha entre reciclagem, reuso e descarte.** A destruição da complexidade de sistemas com entropia elevada implica no aumento da entropia do ambiente. Logo, devem-se reutilizar esses sistemas e não reciclá-los. Exemplo: a remediação de sistemas poluídos requer uma maior desordem (aumento de entropia) no ambiente.
- 7. Visar a durabilidade e não a imortalidade do produto.** O produto deve resistir o tempo necessário para cumprir a sua função, não mais do que isso.
- 8. Minimizar os excessos no momento do dimensionamento.** É preciso um conhecimento aprofundado do sistema para não exagerar no coeficiente de segurança. Projetar processos para quantidades desnecessárias ou para o cenário extremo de utilização é um erro.
- 9. Minimizar a diversidade de materiais em produtos multi-componentes.** Dessa forma torna-se mais fácil a gestão de fim de vida do produto.

- 10. Investir na integração dos fluxos de massa e energia.** Assim, reduz-se o esgotamento de matérias-primas e de fontes de energia não-renováveis.
- 11. Prever o *afterlife* do produto.** Devem-se conceber processos e produtos numa ótica de mudança constante, prevendo um fim de vida rápido para os produtos no caso de evoluções tecnológicas. A concepção modular, por exemplo, permite o desmonte descomplicado e a valorização dos componentes.
- 12. As entradas de matéria e energia devem ser prioritariamente renováveis.** Assim, evita-se o uso de matérias-primas e fontes de energia esgotáveis.

Os princípios da Engenharia Verde implicam, de fato, em investimentos iniciais adicionais, principalmente em P&D, porém representam igualmente redução de custos de operação uma vez que se incentiva a integração energética, a reutilização de reagentes, o melhor aproveitamento da matéria-prima, o melhor dimensionamento dos equipamentos, a economia de energia, etc. Além de vantagens operacionais e financeiras para a indústria, os princípios que envolvem o design de produtos menos impactantes estimulam o consumo sustentável.

Para o caso da produção de biodiesel, os princípios mais relevantes são: 1 (evitar substâncias perigosas), 2 (redução e eliminação de resíduos), 3 (projeto para separação), 4 (intensificação dos processos), 5 (puxar pela saída em vez de empurrar pela entrada), 8 (dimensionamento sem excessos), 10 (integração fluxos mássico e energético) e 12 (insumos renováveis). O biodiesel não é um bem durável por isso os princípios 7 e 11 não se aplicam.

2.2 Química Verde

A Química Verde, como o nome indica, apresenta como objetivo tornar a abordagem humana da Química (em especial da síntese química orgânica) ambientalmente sustentável. O foco reside na prevenção de problemas antes de sua

ocorrência desde o design de produtos e processos químicos em nível molecular (Woodhouse & Breyman, 2009).

De acordo com Anastas & Warner (1998), são doze os princípios da Química Verde.

- 1) **Prevenção.** É melhor gerar menos resíduos do que investir na sua eliminação.
- 2) **Economia de átomos.** Priorizar sínteses com máxima incorporação de material no produto final.
- 3) **Sínteses químicas menos nocivas.** Priorizar as sínteses que utilizem e resultem em substâncias não-perigosas para o homem e o ambiente.
- 4) **Concepção de produtos químicos mais seguros.** Os produtos devem ser concebidos para realizarem suas funções, minimizando sua toxicidade.
- 5) **Utilização de solventes e auxiliares mais seguros.** Evitar o uso de solventes e auxiliares ou priorizar aqueles não-agressivos.
- 6) **Melhoria do rendimento energético.** Minimizar as necessidades energéticas reacionais priorizando reações a temperatura e pressão ambientes.
- 7) **Utilização de matérias-primas renováveis.** Priorizar o uso de matérias-primas renováveis em detrimento às esgotáveis.
- 8) **Redução de produtos derivados.** Evitar os desvios de síntese (uso de agentes bloqueadores, proteção/desproteção, modificações temporárias das condições físico-químicas).
- 9) **Catálise.** As reações catalíticas são mais eficientes que as reações estequiométricas. Deve-se priorizar o uso de catalisadores o mais seletivos possível.
- 10) **Concepção de substâncias não-persistentes.** *Design for degradation.* Os produtos devem ser concebidos para não persistirem no meio-ambiente, podendo ser dissociados em substâncias inofensivas no seu fim de vida.
- 11) **Análise em tempo real para prevenção da poluição.** Os métodos analíticos devem ser desenvolvidos de tal forma a permitirem um acompanhamento da produção antes da formação de substâncias perigosas.
- 12) **Química inerentemente segura para prevenir acidentes.** As substâncias e sua forma devem ser escolhidas de maneira a minimizar o risco de acidentes, incluindo resíduos, explosões e incêndios.

Considerando a indústria de biodiesel, nota-se que, por definição, esse biocombustível representa uma aplicação de pelo menos dois desses princípios: o uso de matéria-prima renovável e o fato de o próprio produto ser degradável. Além disso, todos os doze princípios podem ser aplicados na concepção de processos de produção de biodiesel, visando o seu aperfeiçoamento.

2.2.1 Sobre a Economia de Átomos

“Priorizar sínteses com máxima incorporação de material no produto final”. Esse princípio refere-se ao conceito de “Utilização atômica”, introduzido por Trost em 1991. Esse conceito junta-se aos conceitos de rendimento e seletividade, os quais convencionalmente eram os fatores principais de sínteses químicas (Jun Li & Trost, 2008).

Há, no entanto, uma diferença fundamental entre a maneira com que o rendimento e a utilização atômica (UA) de uma reação são calculados (Jun Li & Trost, 2008).

$$\text{rendimento} = \frac{\text{qtd produto obtido}}{\text{qtd teórica de produto}} * 100\%$$

$$UA = \frac{MM \text{ produto desejado}}{\sum MM \text{ produtos}} * 100\%$$

Ao considerar a razão da massa de produto desejado pela massa total de produtos, a utilização atômica reflete o quanto da massa total disponível foi incorporado ao produto desejado. Devem ser priorizadas as sínteses orgânicas que permitem obter um valor de UA o mais próximo possível de 100%.

Reações de substituição e eliminação são as reações com valores desfavoráveis de economia de átomos, sendo a última a menos eficaz (Jun Li & Trost, 2008). Isso por

que essas reações implicam necessariamente na produção de subprodutos, ou seja, a geração de resíduos é inerente à reação, sendo, portanto, inevitável. Em contraste, as reações de rearranjo e de adição, apresentam melhores valores de UA, pois todos os átomos dos reagentes encontram-se no produto.

Em 1992, Sheldon introduziu o chamado “Fator E” para avaliar a formação de resíduos em sínteses químicas. Trata-se da razão mássica dos resíduos gerados por produto desejado.

$$E = \frac{\sum MM \text{ resíduos}}{MM \text{ produto desejado}}$$

O Fator E indica quanto (em massa) de resíduo é gerado por unidade mássica de produto desejado. Há mais de quinze anos, esse conceito tem servido como ferramenta para atrair a atenção da indústria química, em especial o setor farmacêutico, para a necessidade de desenvolver rotas reativas sustentáveis. A tabela abaixo contém valores típicos de Fator E para diferentes tipos de indústrias.

Tabela – 1: Valores típicos de Fator E na indústria química. Fonte: Sheldon (2000).

Segmento Industrial	t/ano	E (kg resíduo/kg produto)
Química pesada	$<10^4 - 10^6$	1 a 5
Química fina	$10^2 - 10^4$	5 a 50
Farmacêutica	$10 - 10^3$	25 a 100

A utilização atômica pode ser derivada do Fator E:

$$UA = \frac{1}{1 + E}$$

Na prática o valor do Fator E é mais elevado, pois se deve levar em conta que o rendimento não é 100% e que geralmente se usam reagentes em excesso e solventes (Sheldon, 2000).

De acordo com Sheldon (2000), mais importante que a quantidade de resíduo gerado é o impacto ambiental relacionado a ele. Assim, o Fator E pode ser corrigido utilizando-se uma constante de impacto. Fala-se então de Quociente Ambiental (QA).

O Quociente Ambiental (QA) é dado por:

$$QA = \frac{\sum(m_{resíduo} * Q_{resíduo})}{m_{prod}}$$

Em que,

$m_{resíduo}$ = massa do resíduo gerado

$Q_{resíduo}$ = ponderação de impacto do resíduo

m_{prod} = massa obtida de produto desejado

A constante de ponderação de impacto de cada resíduo é designada arbitrariamente. É a definição desse critério que torna esse parâmetro, por um lado, mais relevante do que o Fator E isoladamente, mas por outro, mais subjetivo, pois o valor atribuído ao impacto de cada composto residual baseia-se no julgamento daquele que o calcula.

Fatores diversos podem ser considerados para a atribuição da ponderação de impacto, por exemplo, toxicidade, inflamabilidade, potencial cancerígeno, acidez, alcalinidade, possibilidade de valorização, preço de venda (no caso de subprodutos), dificuldade no manuseio, etc.

2.3 Integração dos Conceitos

Observa-se que a Química Verde e a Engenharia Verde compartilham os seguintes princípios: prevenção, entradas renováveis e segurança. Pode-se afirmar que os objetivos maiores de ambos os conceitos é tornar os processos e produtos mais seguros e limpos, evitando a geração de resíduos e contribuindo para o uso sustentável dos recursos. O “como chegar lá” é indicado pelos demais princípios. Química Verde e Engenharia Verde diferenciam-se pelo escopo em que focam atenção: enquanto a

primeira propõem soluções em escala molecular, a última orienta o gerenciamento das operações unitárias.

A Química Verde é um conceito bem difundido no Brasil e adotado por algumas instituições de ensino, laboratórios e empresas, enquanto a Engenharia Verde não apresenta literatura nacional expressiva. Como qualquer proposta de novo paradigma, a incorporação desses conceitos no dia-a-dia dos profissionais da área de Tecnologia requer mudanças e adaptações, em especial na mentalidade daqueles que realizarão sua implementação. No entanto, os processos e produtos concebidos partindo dessas premissas apresentam potencial para contribuir significativamente para o desenvolvimento sustentável.

3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Biodiesel é o nome dado a ésteres alquílicos de ácidos graxos desde que atendam a certos parâmetros de qualidade. As especificações físico-químicas para o biodiesel estão agrupadas em diferentes normas pelo mundo: na Europa, a norma EN 14214 agrupa esses parâmetros, enquanto que nos Estados Unidos é a ASTM 6751 D e no Brasil a regulamentação é feita através da resolução ANP 07/2008. Seja adicionado ao diesel ou substituindo-o completamente, a utilização de biodiesel não requer modificações nos motores.

Tradicionalmente, o biodiesel é produzido através de reações de transesterificação de triglicerídeos, usando geralmente catalisadores alcalinos (Ma *et al.* 1999). Mais recentemente o uso de diversos catalisadores heterogêneos (químicos e enzimáticos) tem sido descrito na literatura (Fukuda *et al.*, 2001 *apud* Dabdoub *et al.*, 2009). Além dessas, rotas produtivas utilizando condições supercríticas também têm sido divulgadas (Warabi *et al.* 2004, Kusdiana & Saka, 2001).

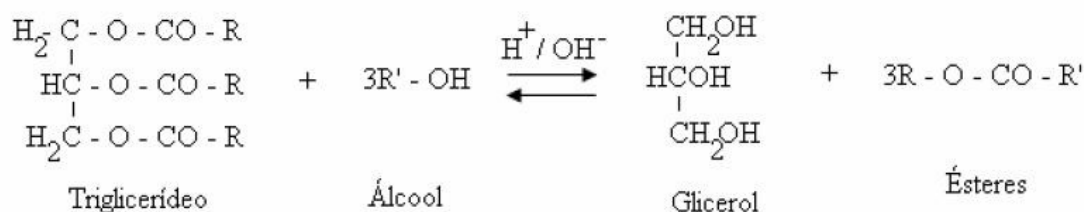


Figura – 1: Reação de transesterificação para formação de biodiesel. (Costa Filho, 2008)

Pelo menos 70% do custo total do biodiesel é devido à matéria-prima (Kinast & Tyson, 2003). Uma das estratégias para tornar os processos de produção mais competitivos envolve o uso de matérias-primas de baixo custo, consideradas de “baixa qualidade” por conter quantidades significativas e variadas de ácidos graxos livres (AGL), tais como óleos residuais, óleos vegetais não-refinados (brutos), entre outros (Dabdoub *et al.*, 2009).

Comumente, emprega-se álcool em excesso, para evitar a reação reversa (Ma *et al.*, 1999). Na esterificação de ácidos graxos com catalisadores ácidos, o excesso de

álcool é utilizado ainda para evitar a desativação do catalisador H^+ pela água formada durante a reação (Costa Filho, 2008).

A seguir são descritas as principais rotas de produção de biodiesel. Ressalta-se que nenhum dos processos reacionais estudados permite sozinho obter diretamente os ésteres alquílicos de ácidos graxos nas especificações mínimas necessárias para ser usado como combustível e receber a denominação de biodiesel, conforme as normas ASTM 6751, EN 14214, ANP 07/2008 sem a necessidade de se aplicar algumas etapas de purificação posteriores à transesterificação (Berrios *et al.*, 2008 *apud* Dabdoub *et al.*, 2009).

3.1 Catálise Homogênea

A grande maioria dos processos de produção industrial do biodiesel ao redor do mundo emprega atualmente o metóxido de sódio como catalisador, embora isso exija o uso de óleos neutros, com baixo teor de ácidos graxos livres (AGL) e com baixo teor de água (Vicente *et al.*, 2004 *apud* Dabdoub *et al.*, 2009). Essas exigências evitam a formação de sabões e de emulsões indesejadas.

O uso de soda cáustica para a produção *in situ* do alcóoxido é considerado ultrapassado já que, mesmo utilizando óleos refinados (baixo teor de AGL e de água), ainda são produzidas pequenas quantidades de sabão, promovendo o arraste de quantidades variáveis de ésteres para a fase glicerínica o que implica em menor quantidade de ésteres na fase leve e uma glicerina menos pura (Dabdoub *et al.*, 2009).

A catálise homogênea alcalina já foi muito estudada e suas condições ótimas à pressão atmosférica são conhecidas: 60°C, 1% m/m de catalisador, razão molar álcool: óleo 6:1. Para evitar os inconvenientes mencionados anteriormente (saponificação), recomenda-se um teor de AGL e de água inferiores a, respectivamente, 0,5% m/m e 0,05% m/m (Freedman *et al.*, 1984).

Por outro lado, a catálise homogênea ácida permite processar óleos contendo até 5% m/m de ácidos graxos livres. O teor de água nesse caso não pode ultrapassar 0,5% m/m. No entanto, esse processo exige temperatura e pressão mais elevadas (100° C; 3,5 bar) para atingir uma conversão de 99% em um tempo de 8h (Goff *et al.*, 2004).

Canakci e Van Gerpen (2001) propuseram um processo combinando as catálises homogêneas básica e ácida, com o objetivo de aliar as vantagens de cada uma. Trata-se de realizar um tratamento prévio de óleos com teor de AGL de até 5% m/m via esterificação ácida com metanol. O produto dessa reação é um óleo livre de AGL que pode ser usado na catálise homogênea alcalina.

Os fluxogramas a seguir ilustram os processos de catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida e de catálise homogênea ácida. Em laranja, os resíduos gerados.

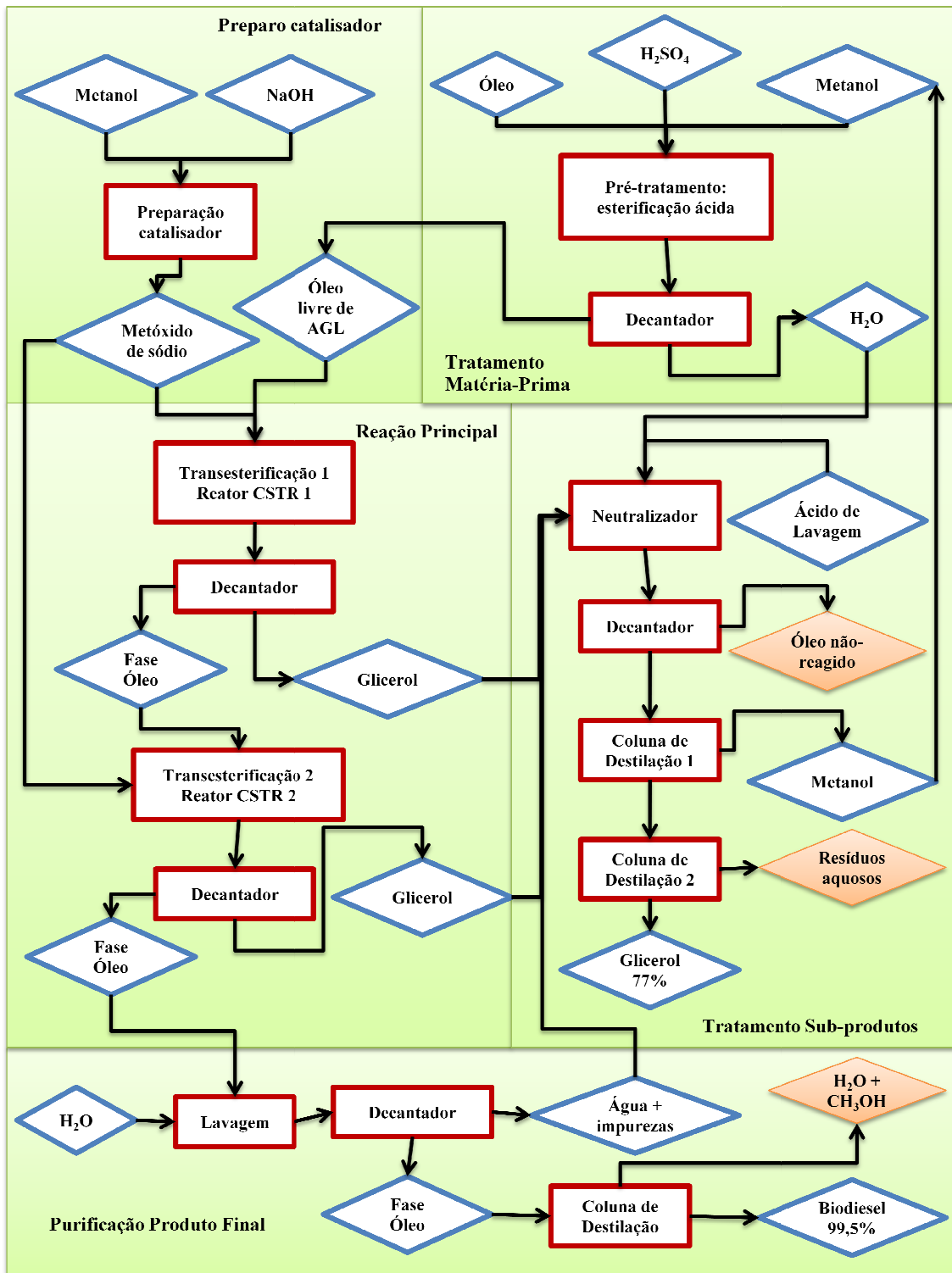


Figura – 2: Fluxograma produção de biodiesel através da catálise homogênea alcalina com pré-esterificação ácida. Adaptado de Marchetti *et al.* (2008).

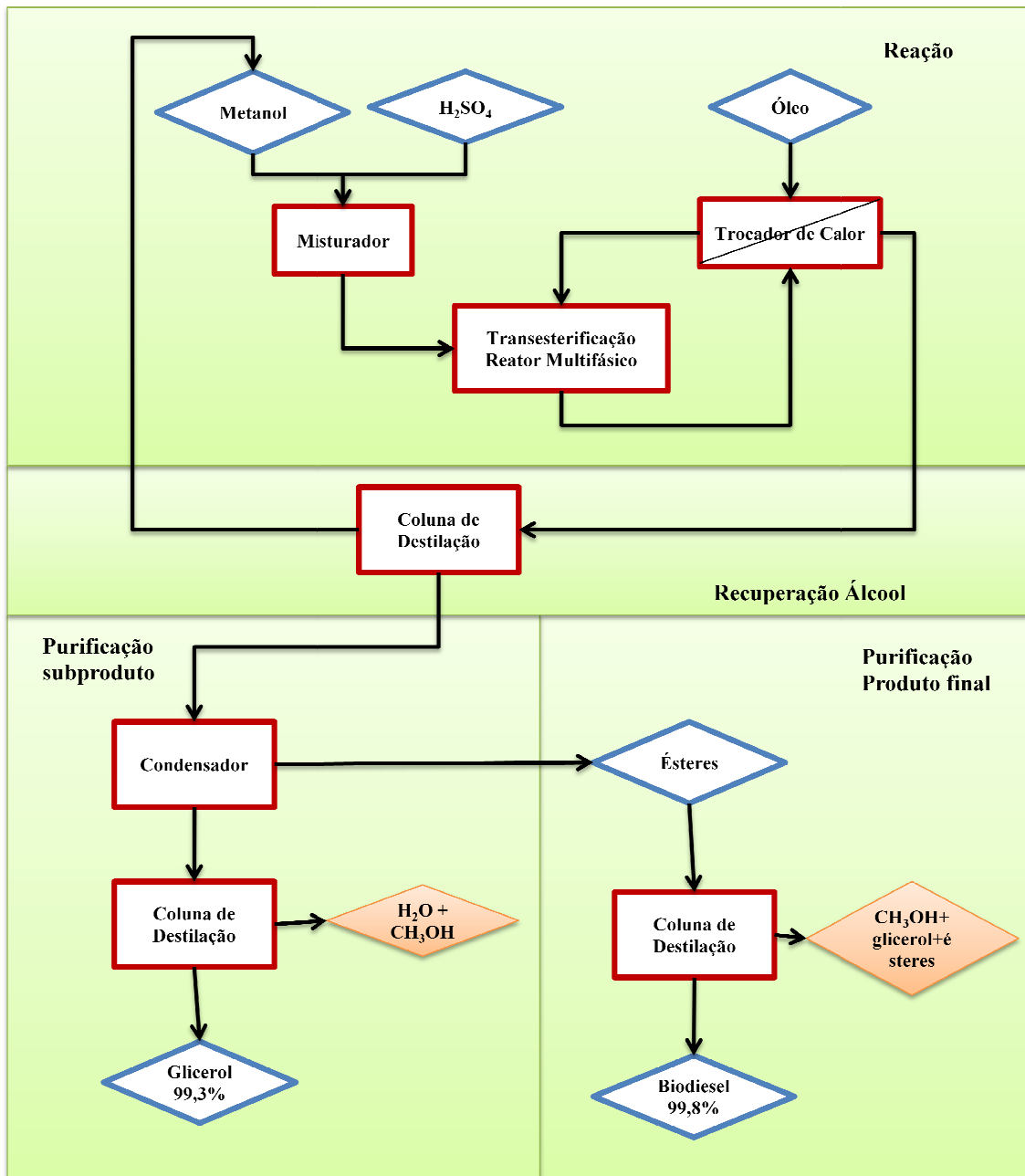


Figura – 3: Fluxograma produção de biodiesel através da catálise homogênea ácida. Adaptado de West *et al.* (2008).

3.2 Catálise Heterogênea Química

A catálise heterogênea apresenta a vantagem de a recuperação do catalisador ser mais simples e de que, na maioria dos casos, elimina a formação de sabão. Atualmente o estudo da catálise heterogênea química ainda está na fase de seleção de catalisador (West *et al.*, 2008). Muitos catalisadores têm mostrado alta eficiência e atividade na

reação de transesterificação e esterificação de ácidos graxos livres, porém sempre sob alta temperatura e pressão, além de tempos reacionais mais longos (Dabdoub *et al.*, 2009).

A catálise heterogênea ácida parece mais promissora, pois alia a vantagem da separação facilitada do catalisador (e, portanto, sua possível reutilização) com o fato de que catalisadores ácidos permitem tratar óleos com teor de AGL mais elevado, como citado no item anterior. West *et al.* (2008) identificaram alguns catalisadores com potencial de uso em escala industrial.

Tabela – 2: Catalisadores heterogêneos ácidos e parâmetros reacionais da transesterificação de óleo de soja a 1 atm.

Tipo de Catalisador	Parâmetros Reacionais			
	Razão molar álcool:óleo	Temperatura (°C)	Conversão	Tempo (h)
WO ₃ /ZrO ₂ ¹	40:1	>250	>90%	4
SO ₄ /SnO ₂ ¹	40:1	300	65%	4
SO ₄ /ZrO ₂ ¹	40:1	300	80%	4
SnO ₂ ²	4,15:1	60	94,7%	3

Fonte: ¹Furuta *et al.* (2004) e ²Abreu *et al.* (2005) *apud* West *et al.* (2008).

Ressalta-se que ainda são escassos os estudos sobre os dados cinéticos de reação e condições ótimas reacionais, além de avaliações sobre os efeitos do teor de AGL e de água no desempenho desses catalisadores (West *et al.*, 2008). Além disso, é preciso avaliar se o catalisador perde sua atividade quando é reutilizado.

Segue um fluxograma geral para o processo de produção de biodiesel via catálise heterogênea.

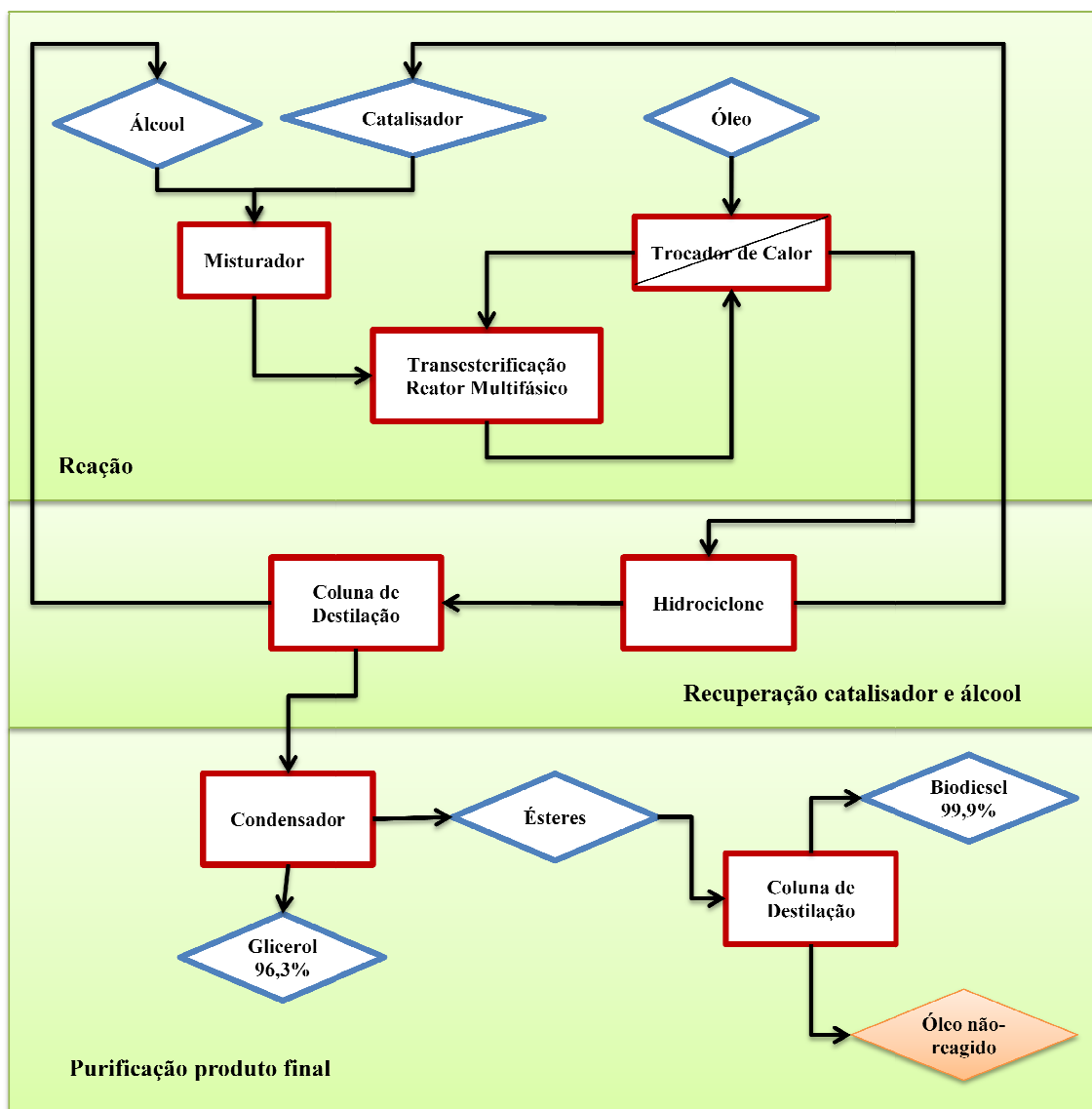


Figura – 4: Fluxograma produção de biodiesel através da catálise heterogênea. Adaptado de West *et al.* (2008).

3.3 Catálise Enzimática

A aplicação de biocatalisadores na indústria é objeto de muitas investigações devido à sua alta especificidade e alta eficiência à temperatura ambiente (Dalla-Vechia *et al.*, 2004).

A transesterificação de triglicerídeos com álcool (geralmente metanol), na presença de uma lipase extracelular ou intracelular tem sido utilizada para a produção de biodiesel. A maioria das pesquisas publicadas emprega preparações comerciais de

lipases extracelulares em sistemas reacionais pseudo-homogêneos e também na forma imobilizada (Dabdoub *et al.* 2009). A enzima mais utilizada pelas fontes consultadas foi a Novozym 435, uma lipase de *Candida antarctica* imobilizada por adsorção em resina.

A produção enzimática de biodiesel pode ser realizada usando solventes orgânicos (geralmente hexano) ou através da mistura dos substratos (álcool e lipídeos). Neste último caso, recomenda-se a adição do álcool em pequenas quantidades a fim de manter baixas concentrações do mesmo, evitando a desativação da enzima (Dabdoub *et al.*, 2009). A adição gradual do álcool apresenta esse efeito, pois a solubilidade do metanol (álcool mais usado na transesterificação) é maior nos ésteres alquílicos do que no óleo (Helwani *et al.*, 2009).

Os resultados descritos até o presente mostram interessantes potencialidades de uso, em função da facilidade de recuperação e reuso, baixas temperaturas requeridas, condições reacionais suaves com baixo consumo energético e pH não agressivo (Dabdoub *et al.*, 2009). Porém, a aplicação em larga escala dos processos enzimáticos é limitada pelos longos tempos reacionais e os rendimentos ainda baixos (Dabdoub *et al.*, 2009), além do alto custo da lipase (Wang *et al.*, 2008).

Segue um fluxograma do processo de produção de biodiesel com lipase imobilizada, baseando-se no procedimento experimental descrito por Costa Filho (2008). Trata-se de um esboço de esquema geral para o processo em escala industrial. Após a reação de transesterificação em um reator agitado, segue a filtração para recuperação da enzima, a qual pode ser reaproveitada. Os produtos seguem então para uma etapa de decantação em que a fase suspensa, rica em ésteres, passa para a etapa de purificação até alcançar as especificações do biodiesel. A glicerina presente na fase densa do decantador também deve ser purificada para ser vendida comercialmente. Estão implícitos no esquema a adição de água para manter a conformação da enzima e o uso de hexano como solvente para a lavagem da lipase imobilizada recuperada antes de sua reutilização.

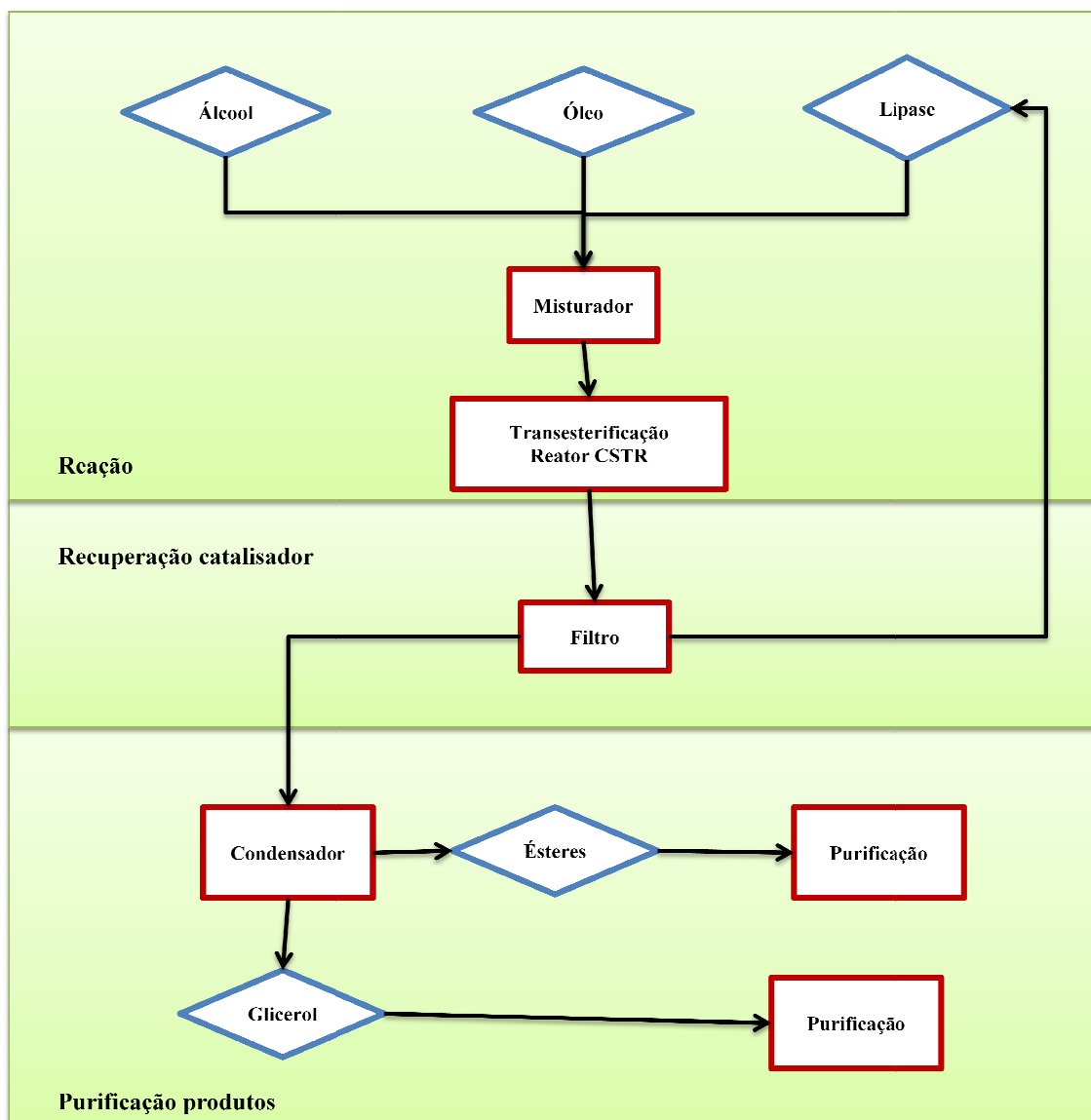


Figura – 5: Fluxograma produção de biodiesel via alcóólise enzimática. Adaptado de Costa Filho (2008).

3.4 Condições Supercríticas

Outro processo de produção de biodiesel é através da transesterificação não-catalítica de óleos em metanol sob condições supercríticas. Essa rota produtiva resulta em uma conversão quase completa em um tempo muito curto (15 minutos) (Warabi *et al.*, 2004). A transesterificação com metanol supercrítico permite ainda processar óleos com teor de AGL de até 36% m/m e com teor de água de até 30% m/m. As condições exigidas para atingir esses valores de conversão, no entanto, são temperaturas e pressão

elevadas (até 350°C e 30MPa) e razão molar álcool-óleo igualmente elevadas (42:1) (Kusdiana & Saka, 2001). Essas condições representam a desvantagem do processo, pois os equipamentos que suportam os valores de temperatura e pressão empregados são de elevadíssimo custo (Dabdoub *et al.*, 2009).

A figura abaixo mostra o fluxograma para a produção de biodiesel com metanol supercrítico.

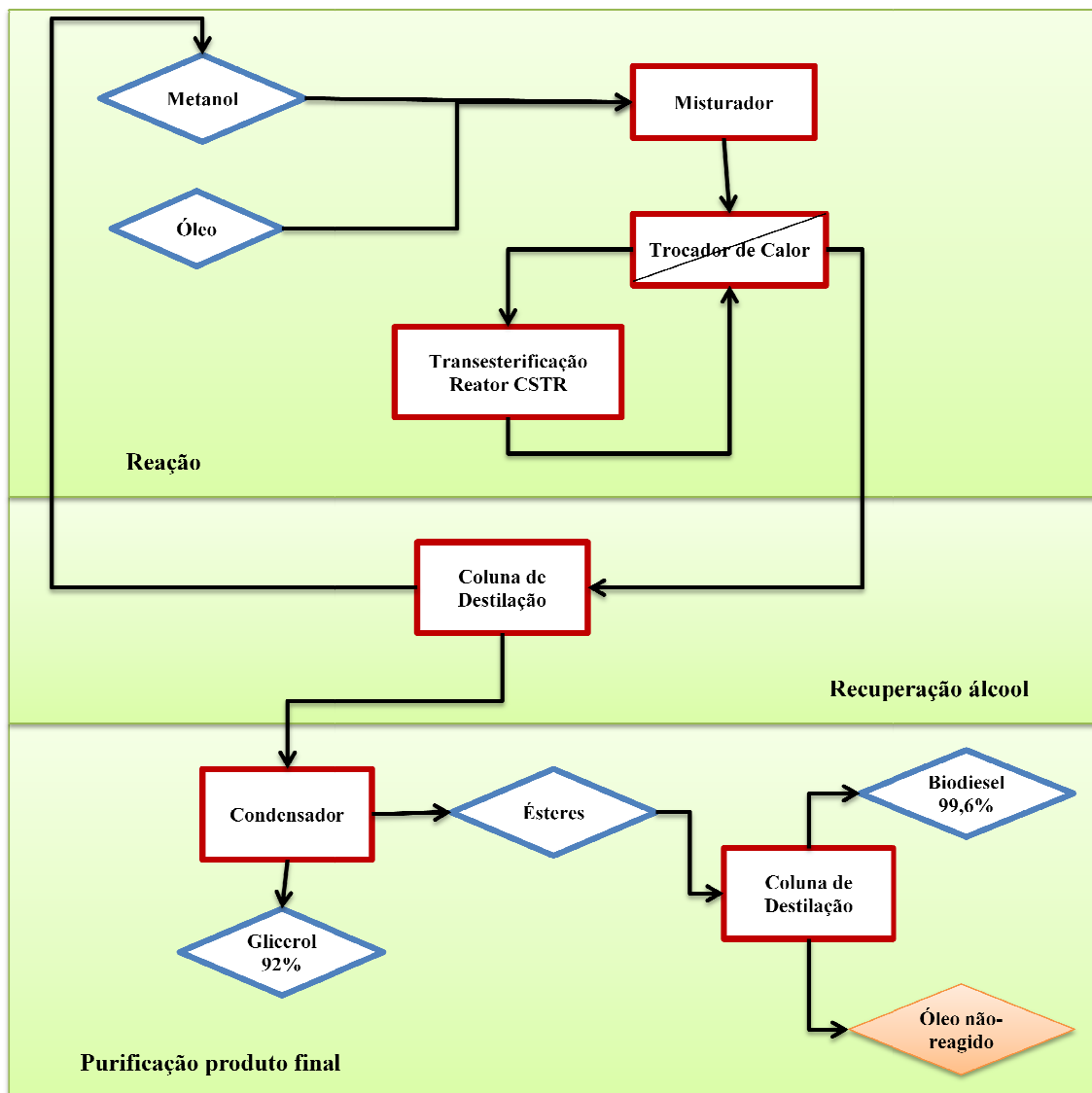


Figura – 6: Fluxograma produção de biodiesel com metanol em condições supercríticas. Adaptado de West *et al.* (2008).

4 METODOLOGIA

4.1 Processos avaliados

Das rotas apresentadas anteriormente (ver tópico 3 Produção de Biodiesel) selecionaram-se aquelas previamente comparadas em estudos técnico-econômicos, pois, além dessas análises basearem-se em dados estimados para escala industrial, uma análise de impacto ambiental é um complemento necessário para um estudo de viabilidade econômica.

West e colaboradores publicaram em 2008 uma avaliação de quatro processos produtivos de biodiesel utilizando a ferramenta de simulação de processos HYSYS. Foram avaliados os processos de catálise homogênea alcalina com pré-esterificação ácida, catálise homogênea ácida, catálise heterogênea ácida e transesterificação com metanol supercrítico. As plantas foram projetadas para uma capacidade anual de 8000 toneladas de biodiesel, o que significa uma alimentação de óleo de cerca de 1000 kg/h. Os trabalhos que serviram de base para esse estudo utilizaram óleo residual como matéria-prima para a reação de transesterificação, e, para fins de simulação, esse óleo foi aproximado para 95% (em massa) de trioléina e 5% (em massa) de ácido oléico. Justifica-se a escolha de óleo residual pelo fato de que mais de 70% do custo total do biodiesel ser devido à matéria-prima, como já dito anteriormente (ver tópico 3 Produção de Biodiesel).

O estudo econômico conduzido por West *et al.* (2008) mostra que o processo de catálise heterogênea ácida apresenta mais vantagens que os demais: alta taxa de retorno sobre investimento, baixo investimento inicial e relativa simplicidade técnica.

Outro estudo econômico também conclui que processos utilizando catalisadores heterogêneos são mais lucrativos que as tradicionais catálises homogêneas ácida ou básica (Marchetti *et al.*, 2008). No entanto, a escolha do catalisador heterogêneo implica em equipamentos diferentes e, portanto, influencia tanto os custos de produção quanto o investimento inicial.

A preocupação em tornar o processo de produção de biodiesel mais “verde” reflete-se pelo crescente número de estudos em que se substitui metanol (substância tóxica, inflamável e em sua maior parte derivada do petróleo) por outros reagentes renováveis ou menos tóxicos, assim como pela utilização de biocatalisadores (lipases).

Como exposto anteriormente (ver tópico 3 Produção de Biodiesel), a utilização industrial de catálise enzimática é limitada pelos longos tempos reacionais e os rendimentos ainda baixos (Dabdoub *et al.*, 2009), além do alto custo da lipase (Wang *et al.*, 2008). Por isso, os estudos técnico-econômicos considerados não incluem processos de biocatálise.

Apesar da ausência de dados estimativos em escala industrial, optou-se por incluir dois processos enzimáticos no presente trabalho, uma vez que, em teoria, esses processos apresentam vantagens ecológicas em relação aos processos de catálise química.

Analisaram-se, portanto, o processo de transesterificação de óleo vegetal com acetato de metila catalisada por lipase (Du *et al.*, 2004) e o processo de etanólise enzimática de óleo residual (Costa Filho, 2008).

Assim, os processos de produção de biodiesel avaliados foram os seguintes:

- a) Catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida (Zhang *et al.*, 2003);
- b) Catálise homogênea ácida (Zhang *et al.*, 2003);
- c) Catálise heterogênea ácida (Abreu *et al.*, 2005);
- d) Transesterificação com metanol supercrítico (Kusdiana & Saka, 2004);
- e) Transesterificação com acetato de metila catalisada por lipase (Du *et al.*, 2004);
- f) Transesterificação com etanol catalisada por lipase (Costa Filho, 2008).

Os processos seguem os fluxogramas apresentados em 3 Produção de Biodiesel, e operam nas seguintes condições reacionais:

Tabela – 3: Condições operacionais dos processos avaliados.

Condições Operacionais	Catálise básica com pré-esterificação ácida	Catálise homogênea ácida	Catálise heterogênea ácida	Processo Supercrítico	Processo enzimático com acetato de metila	Processo enzimático com etanol
Catalisador	H ₂ SO ₄ /NaOH	H ₂ SO ₄	SnO	-	Novozym 435	Novozym 435
Reator	CSTR/CSTR	CSTR	Multifásico	CSTR	CSTR	CSTR
T (°C)	70/60	80	60	350	40	30
P (kPa)	400/400	400	101,3	20E+3	101,3	101,3
Razão molar álcool:óleo	6:1/6:1	50:1	4,5:1	42:1	12:1	3:1
Tempo de residência (h)	1/4	4	3	0,333	14	72
Conversão (%)	100/95	97	94	98	82,66	82,66
Autores	Zhang <i>et al.</i> , 2003	Zhang <i>et al.</i> , 2003	Abreu <i>et al.</i> , 2005	Kusdiana & Saka, 2004	Du <i>et al.</i> , 2004	Costa Filho, 2008.

4.2 Análise Ambiental

A análise ambiental consistiu em três partes:

1. Avaliação Qualitativa
2. Avaliação Teórica – Coeficientes Verdes
3. Avaliação Quantitativa

A avaliação qualitativa consistiu em um levantamento da aplicação dos princípios da Química Verde e da Engenharia Verde, em que se buscaram, no escopo de cada projeto, exemplos dessas diretrizes.

Na avaliação teórica foram calculados os seguintes coeficientes verdes:

- a) Utilização Atômica – UA (Trost, 2001);
- b) Fator E (Sheldon, 2000);

c) Quociente Ambiental – QA (Sheldon, 2000).

A avaliação quantitativa foi realizada apenas para os quatro processos estudados por West *et al.* (2008), uma vez que se dispunha de dados em escala industrial. Avaliaram-se os seguintes impactos ambientais:

- a) Geração de resíduos;
- b) Consumo energético;
- c) Emissão de CO₂.

Os resultados dessas análises foram agrupados em uma avaliação global, baseando-se em métodos multicritério de auxílio à tomada de decisão, em que foram atribuídas notas para cada resultado obtido e pesos para cada critério de avaliação, a fim de se obter uma nota final para cada processo e assim identificar aquele com melhor desempenho ambiental.

4.2.1 Avaliação Qualitativa

Os 24 princípios considerados estão descritos no capítulo 2 Eco-conceitos e estão divididos em 12 princípios de Engenharia Verde (EV) e 12 princípios de Química Verde (QV). Manteve-se a numeração apresentada anteriormente, assim, o sétimo princípio de Engenharia Verde, por exemplo, será representado por EV7.

4.2.2 Avaliação Coeficientes Verdes

- a) Utilização Atômica

Como discutido em 2.2.1 Sobre a Economia de Átomos, a Utilização Atômica é dada por:

$$UA = \frac{MM \text{ produto desejado}}{\sum MM \text{ produtos}} * 100\%$$

O cálculo de UA para cada processo baseia-se nas reações dadas pelas equações a seguir.

Reação de transesterificação trioleína com metanol	
Equação 1	$C_{57}H_{104}O_6 + 3CH_3OH \rightarrow 3C_{19}H_{37}O_2 + C_3H_5(OH)_3$
Reação de transesterificação ácido oléico com metanol	
Equação 2	$C_{18}H_{34}O_2 + CH_3OH \rightarrow C_{19}H_{37}O_2 + H_2O$
Reação global transesterificação óleo composto por trioleína e ácido oléico	
Equação Global	$C_{57}H_{104}O_6 + C_{18}H_{34}O_2 + 4CH_3OH \rightarrow 4C_{19}H_{37}O_2 + H_2O + C_3H_5(OH)_3$
Processos	<ul style="list-style-type: none"> • Catálise homogênea alcalina com pré-esterificação ácida • Catálise homogênea ácida • Catálise heterogênea ácida • Supercrítico

Quadro – 1: Equações da reação de transesterificação de trioleína e ácido oléico com metanol.

Reação	Transesterificação trioleína com etanol
Equação	$C_{57}H_{104}O_6 + 3C_2H_5OH \rightarrow 3C_{20}H_{39}O_2 + C_3H_5(OH)_3$
Processo	<ul style="list-style-type: none"> • Etanólise enzimática

Quadro – 2: Equação da reação de transesterificação de trioleína com etanol.

Reação	Transesterificação trioleína com acetato de metila
Equação	$C_{57}H_{104}O_6 + 3CH_3COOCH_3 \rightarrow 3C_{19}H_{37}O_2 + C_9H_{14}O_6$
Processo	<ul style="list-style-type: none"> • Catálise enzimática com acetato de metila

Quadro – 3: Equação da reação de transesterificação de trioleína com acetato de metila.

A matéria-prima foi suposta igual para todos os processos e utilizou-se a mesma hipótese de West *et al.* (2008) para a composição do óleo residual, ou seja, supôs-se que o óleo a ser esterificado constitui-se predominantemente de trioleína, com a presença de ácido oléico como ácido graxo livre. Apesar dos resultados experimentais de catálise

enzimática terem sido obtidos utilizando óleo de soja (processo com acetato de metila) e óleo de algodão residual (processo com etanol), a hipótese da composição do óleo foi estendida a esses processos também.

A tabela a seguir contém os valores de massa molar utilizados para o cálculo da Utilização Atômica.

Tabela 4: Massas molares dos produtos de transesterificação

Produtos		
Substância	Fórmula Química	MM (g/mol)
Biodiesel	$C_{19}H_{37}O_2$	297
Biodiesel	$C_{20}H_{39}O_2$	311
Glicerol	$C_3H_5(OH)_3$	92
Triacetilglicerol	$C_9H_{14}O_6$	218

b) Fator E

Como exposto em 2.2.1 Sobre a Economia de Átomos, o Fator E é a razão mássica de resíduos gerados por produto desejado. De acordo com a definição de Sheldon (2000):

$$E = \frac{\sum MM \text{ resíduos}}{MM \text{ produto desejado}}$$

No entanto, para o cálculo do Fator E dos processos avaliados, optou-se por não utilizar massas molares já que essa fórmula não contempla todas as particularidades presentes, tais como excesso de metanol, catalisador (NaOH e H_2SO_4) não-reutilizado, óleo não-reagido, etc. Como dito anteriormente, Sheldon (2000), o pesquisador que introduziu esse conceito, afirma que o Fator E é de fato maior devido ao excesso de reagentes e ao uso de solventes, além do rendimento da reação não ser 100%.

Assim, o Fator E calculado manteve-se como razão mássica, porém como a razão da massa de resíduo gerado pela massa de produto obtido em uma reação estequiométrica com conversão X e rendimento μ .

$$E = \frac{\sum m \text{ resíduos}}{m \text{ produto obtido}}$$

As seguintes equações foram utilizadas para calcular as massas de resíduo e de produto.

Resíduos	
Tipo	Balço de Massa
Óleo não-reagido	$m_{\text{óleo não-reagido}} = (1 - X) * n_{\text{óleo}} * MM_{\text{óleo}}$
Catalisador não-reutilizado	$m_{\text{catalisador não-reutilizado}} = n_{\text{cat}} * MM_{\text{cat}}$
Reagente em excesso	$m_{\text{reagente em excesso}} = m_{\text{não-reagido}} + m_{\text{excesso}}$ $= (1 - X) * \theta_{\text{reag}} * MM_{\text{reag}} + (n_{\text{prat}} - \theta_{\text{reag}}) * MM_{\text{reag}}$
Subprodutos	$m_{\text{subproduto}} = X * \theta_{\text{subprod}} * MM_{\text{subprod}}$
Produto Desejado Obtido	
Biodiesel	$m_{\text{produto obtido}} = X * \theta_{\text{prod}} * MM_{\text{prod}} * \mu$

Quadro – 4: Balço de massa para cálculo do Fator E.

Em que,

X = conversão

n_i = número de mols do composto i

MM_i = massa molar do composto i

θ_i = coeficiente estequiométrico do composto i

n_{prat} = número de mols adicionados na prática

μ = rendimento

Ressalta-se que os catalisadores heterogêneos dos processos de catálise heterogênea ácida (SnO) e catálise enzimática (lipase) não foram considerados como resíduos já que sua reutilização é possível.

Os rendimentos dos processos de catálise química e do processo supercrítico foram supostos iguais a 90%. A conversão do processo enzimático com etanol obtida por Costa Filho (2008) é igual 82,7%, enquanto que o rendimento do processo com lipase e acetato de metila foi de 92%. Supôs-se, então, que os processos enzimáticos apresentam o mesmo valor de rendimento ($\mu = 0,92$) e de conversão ($X = 0,83$).

c) Quociente Ambiental

Como visto em 2 Eco-conceitos, O Quociente Ambiental (QA) é dado por:

$$QA = \frac{\sum(m_{resíduo} * Q_{resíduo})}{m_{prod}}$$

Para o cálculo de QA dos processos avaliados, utilizaram-se os seguintes valores de ponderação de impacto ($Q_{resíduo}$).

Tabela – 5: Valores de ponderação de impacto para cada tipo de resíduo

Resíduo	Ponderação de Impacto	Comentário
Acetilglicerol	0,5	Subproduto valorizável, alto preço de venda
Glicerol	1	Subproduto valorizável
Óleo não-reagido	50	Degradação difícil
Etanol	60	Inflamável
Acetato de Metila	60	Inflamável, pouco tóxico
Hidróxido de Sódio	80	Muito tóxico, muito reativo
Ácido Sulfúrico	80	Muito tóxico, muito reativo
Metanol	100	Extremamente tóxico

Como dito anteriormente, a ponderação de impacto ambiental é um critério arbitrariamente atribuído, de acordo com critérios do avaliador. Avaliando-se os diagramas de risco das substâncias listadas, partiu-se do valor inicial de 1 para o glicerol, considerando que se trata de um subproduto seguro e valorizável. O

acetilglicerol, uma substância igualmente segura, por apresentar um preço de revenda maior recebeu peso 0,5. Aos demais resíduos listados, por apresentarem impactos ambientais potencialmente maiores, relacionados a toxicidade, degradabilidade e inflamabilidade, atribuíram-se pesos superiores. Os diagramas de risco serviram de base para a classificação não apenas nas categorias de “tóxico”, “reativo” e “inflamável”, como também nas de “pouco”, “muito” ou “extremamente”.

Observa-se que além de fatores de danos potenciais ao meio-ambiente e à saúde humana (toxicidade, degradabilidade), foram considerados igualmente fatores de segurança de manejo (inflamabilidade) e fatores econômicos (valorização e preço de revenda).

4.2.3 Avaliação Quantitativa

a) Quantificação Geração de Resíduos

Em seu trabalho “Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant” publicado pela revista *Bioresource Technology*, em 2008, West e colaboradores fornecem dados de composição e vazão das correntes de alimentação e de produtos das quatro plantas teóricas de produção de biodiesel, resultado da simulação em HYSYS.

As correntes de produto apresentando composição mássica de biodiesel ou de glicerol inferior a 99% e 90%, respectivamente, foram consideradas como resíduos. Essas correntes apresentam composição variada em cada processo, geralmente com a presença de óleo não-reagido, metanol e água de lavagem.

b) Quantificação Consumo Energético

West *et al.* (2008) utilizaram vapor como fonte de aquecimento e água para resfriamento em todas as unidades. Os fluxos de energia não estão explícitos no trabalho publicado, no entanto, com os dados de gastos totais com vapor de alta pressão, vapor de baixa pressão e água de resfriamento, assim como com os dados de custo por GJ de vapor ou m³ de água, estimou-se a demanda energética de cada processo. Esse valor é o somatório da energia requerida para aquecimento e para resfriamento. Os gastos com energia elétrica são negligenciáveis em comparação aos gastos com vapor e água, portanto, não foram considerados no cálculo.

Tabela – 6: Custo de utilidades de aquecimento e resfriamento (Zhang *et al.*, 2003 *apud* West *et al.*, 2008).

Utilidade	Especificação	Preço
Vapor baixa pressão	601,3 kPa 160°C	\$7,78/GJ
Vapor alta pressão	4201,3 kPa 254°C	\$19,66/GJ
Água de resfriamento	400 kPa 6°C	\$0,007/m ³

Para transformar m³ de água em GJ de energia, utilizou-se a equação abaixo:

$$E = V * \rho * c * \Delta T / 10^9$$

Em que,

E = energia associada ao resfriamento (GJ)

V = volume de água utilizado (m³)

ρ = densidade da água = 1000 kg/m³

c = calor específico da água = 4184 J/kg°C

ΔT = variação de temperatura da água de resfriamento (°C)

V e ΔT variam para cada processo. V é calculado baseando-se no gasto total com água de resfriamento e no custo do m³ de água (Tabela - 6). Assumiu-se o valor de 54°C para ΔT , equivalente à variação de temperatura em uma torre de resfriamento com temperatura máxima de admissão igual a 60°C e temperatura média de saída igual a 6°C (temperatura especificada na Tabela – 6).

c) Quantificação Emissões de CO₂

Considerando que todo o vapor utilizado nas unidades é gerado em caldeiras, ou seja, utilizando calor proveniente da queima de combustível, cada processo apresenta uma emissão de gás carbônico específica. Outras fontes de emissão de CO₂ não foram incluídas no cálculo. Uma avaliação de ciclo-de-vida (ACV) para o biodiesel levantaria dados de emissões de outros gases poluentes em cada etapa do processo global (incluindo a combustão de diesel nos tratores durante o cultivo de oleaginosas, a extração e tratamento dos materiais dos quais são feitos os equipamentos, etc.). O escopo da presente análise não é tão amplo quanto o de uma ACV, logo as emissões de CO₂ contabilizadas não representam as emissões totais associadas a cada processo de produção de biodiesel, apesar de permitirem uma comparação inicial. Adotou-se 56,1 kg a quantidade de gás carbônico gerada por GJ de vapor, valor de emissão registrado pela Agência Portuguesa do Ambiente para caldeiras operando com gás natural.

4.2.4 Avaliação Global

Para concluir sobre qual processo apresenta melhor desempenho ambiental, foi atribuída uma nota para os resultados obtidos por cada um deles em cada uma das análises realizadas. Além disso, cada análise recebeu um peso, relativo à sua importância (relevância e pertinência) e às limitações de cálculo. Assim, as análises mais relevantes apresentaram pesos maiores, enquanto que às menos limitadas foram atribuídos pesos inferiores.

Deve-se ressaltar que nem todos os processos puderam ser avaliados em todos os critérios selecionados devido à ausência de dados, logo, a avaliação global foi dividida em duas partes:

- A. Comparação de todos os processos nos critérios Avaliação Qualitativa, Utilização Atômica, Fator E e Quociente Ambiental;

B. Comparação entre os processos catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida, catálise homogênea ácida, catálise heterogênea ácida e supercrítico nos critérios Resultado Avaliação A, Geração de Resíduo, Consumo Energético, Emissão de CO₂.

Os quadros 5 e 6 reúnem os pesos de cada critério, além do intervalo considerado para a atribuição de notas.

Avaliação A				
Critério	Nota			Peso
	Mín (0)	Máx (10)	Observações	
Avaliação Qualitativa	0	24	Princípios apresentados (12 de Química Verde e 12 de Engenharia Verde)	2
Utilização Atômica	0	100%	Intervalo possível de UA	1
Fator E	5	0	Intervalo de E para setor de Química Pesada	3
Quociente Ambiental	360	0	Intervalo de QA considerando o intervalo de E dado e o valor médio do coeficiente de impacto igual a 72 (ver Tabela – 5)	4

Quadro – 5: Atribuição de notas e peso dos critérios na avaliação global A (para todos os processos).

Avaliação B				
Critério	Nota			Peso
	Mín (0)	Máx (10)	Observações	
Nota Global A	0	100	Intervalo possível de nota global	1
Geração de Resíduos	15	0	Em kg resíduo/kg de biodiesel. Três vezes o intervalo possível do Fator E	3
Consumo Energético	10 ⁶	0	Em GJ/ano	2
Produção de CO ₂	5610	0	Em t de CO ₂ /ano	2,5

Quadro – 6: Atribuição de notas e peso dos critérios na avaliação global B (para os processos catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida, catálise homogênea ácida, catálise heterogênea ácida e supercrítico).

Algumas observações devem ainda ser feitas sobre a atribuição de notas. Primeiramente, o intervalo de valores para o critério Geração de Resíduos foi

considerado como sendo igual ao triplo do intervalo para o Fator E, pois se entende que a quantidade de resíduos gerada será sempre maior do que a geração teórica representada pelo Fator E.

Sobre o intervalo de valores do critério Consumo Energético deve-se comentar que este parte de um valor hipotético nulo (com nota máxima hipotética 10) até o valor de um milhão de GJ, cerca de 40% maior do que o valor máximo obtido nessa análise (Ver Resultados, a seguir). Optou-se então por atribuir a nota zero a esse valor hipotético máximo, considerando-se assim, que o processo de produção de biodiesel pode demandar uma energia ainda maior. Essa escolha foi feita para não penalizar ainda mais os processos, visto que as notas já seriam baixas devido ao valor de zero GJ/ano estar atribuído à nota máxima.

Finalmente, sobre o critério Emissões de CO₂, seu intervalo foi determinado tomando-se o intervalo do critério anterior (Consumo Energético) e multiplicando-o por $56,1 \cdot 10^{-3}$ t CO₂/GJ, na hipótese de que toda a demanda energética seja devido ao uso de vapor para aquecimento.

Assim, as notas globais A e B foram calculadas como se segue:

$$nota\ global = \sum nota\ critério\ i * peso\ critério\ i$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação Qualitativa

Os enunciados dos princípios da Química Verde e da Engenharia Verde trazem implícita uma comparação entre um processo “novo”, “mais verde” com um processo “anterior”. Pela definição de objetivos desse trabalho, considerou-se que o processo tradicional de catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida é o processo “anterior” passível de substituição por processos alternativos “mais verdes”.

Como pontos positivos do processo tradicional pode-se mencionar o fato de ser possível a integração energética (10º princípio da Engenharia Verde) na etapa de reação, ou seja, utilizar a corrente de saída do reator para pré-aquecer a corrente de entrada, e também o fato de se reciclar o álcool utilizado. Essas duas características, no entanto, estão igualmente presentes nos processos de catálise homogênea ácida, catálise heterogênea ácida e processo supercrítico.

Um terceiro ponto positivo é o fato de se utilizar óleo residual como matéria-prima já que se trata de matéria-prima renovável, um princípio compartilhado entre Química Verde (QV7) e Engenharia Verde (EV12). Novamente, porém, esta característica está presente em todos os demais processos.

Finalmente, outro ponto positivo, o qual constitui um exemplo do quinto princípio de Química Verde (QV5), é o fato de o solvente utilizado para remover o catalisador ser um composto não-nocivo e que não representa nenhum risco para o homem ou para o meio-ambiente, em seu estado puro. Este solvente é a água.

É a utilização de quantidades expressivas de água de lavagem, entretanto, que caracteriza um dos principais pontos negativos do processo, pois implica na geração significativa de resíduos não-valorizáveis.

A impossibilidade de se recuperar o catalisador também representa um ponto negativo do processo e implica em uma maior produção de resíduos.

Além disso, o fato de se utilizar excesso de reagentes contraria o quinto princípio de Engenharia Verde (EV5) que preconiza que as reações devem ser movidas pela retirada de produtos e não empurradas por excessos na entrada. Todos os processos fazem uso de excesso de álcool, no entanto, o tamanho desse “empurrão” é característico de cada processo, variando de 50% até 1500%.

A toxicidade do álcool utilizado no processo tradicional é ainda mais preocupante que a quantidade total empregada uma vez que é possível reciclá-lo. O uso de metanol no processo de catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida representa um ponto negativo, pois contraria os princípios 3 e 12 da Química Verde e o primeiro princípio da Engenharia Verde. O catalisador utilizado no processo tradicional (hidróxido de sódio) também apresenta um risco à segurança.

O processo de catálise homogênea ácida apresenta todos os pontos negativos do processo tradicional (toxicidade do álcool, água de lavagem, recuperação do catalisador inviável) com o agravante de que o excesso de metanol utilizado é ainda maior. Os pontos positivos desse processo são os mesmos identificados como comuns a outros processos, isto é, integração energética (EV10) e matéria-prima renovável (EV12 e QV7), além de utilizar o solvente água (QV5).

O processo de catálise heterogênea ácida apresenta como principal vantagem a eliminação dos resíduos decorrentes do uso de água de lavagem uma vez que dispensa essa etapa. Trata-se de um exemplo do princípio da prevenção (EV2 e QV1). Essa vantagem é consequência de uma característica do processo que implica em outro princípio: devido ao fato do catalisador ser heterogêneo, a separação é facilitada (EV3). Observa-se também que o excesso de metanol utilizado nesse processo é menor do que no processo tradicional, o que pode ser entendido como uma aplicação do princípio 5 da Engenharia Verde, se considerarmos que o “empurrão” na entrada foi reduzido. A redução do excesso de metanol deve-se ao fato do catalisador utilizado (óxido de estanho) ser mais seletivo, vantagem pregada pelo princípio 9 da Química Verde. Deve-

se comentar que um ponto negativo desse processo é o preço do catalisador empregado, ainda bastante elevado.

O processo supercrítico, por definição, implica em uma intensificação das transferências de massa e energia, característica de reações com fluidos acima de seu ponto crítico. Logo, tem-se um exemplo do princípio 4 da Engenharia Verde. Além disso, como no processo anterior, elimina-se a geração de resíduos desde a fonte (QV1, EV2).

Os processos enzimáticos apresentam os mesmos exemplos de aplicação de princípios, pois ambos evitam o uso de substâncias perigosas (EV1, QV3 e QV12) ao substituir metanol por etanol e acetato de metila, sendo esta sua principal vantagem sobre os demais processos. Além disso, a lipase empregada está na forma imobilizada, sendo possível, portanto, a sua recuperação e reutilização. Isso implica em uma etapa de separação facilitada (EV4), dispensando o uso de água de lavagem, prevenindo a geração desse resíduo (QV1, EV2). Assim como no caso do processo com catalisador heterogêneo ácido, um ponto negativo a ser destacado é o preço da enzima, fator determinante, até o momento, para não se utilizar esses processos em escala industrial.

A tabela 7 resume a avaliação da aplicação dos conceitos de Química Verde e Engenharia Verde. Para essa tabela, e a partir desse ponto, será considerada a numeração abaixo para se referir aos processos avaliados:

1. Catálise Homogênea Básica com Pré-esterificação Ácida (Processo Tradicional)
2. Catálise Homogênea Ácida
3. Catálise Heterogênea Ácida
4. Processo Supercrítico
5. Catálise Enzimática com Acetato de Metila
6. Catálise Enzimática com Etanol

Tabela – 7: Resumo da avaliação da aplicação dos princípios de Química Verde e Engenharia Verde.

Processo	Princípios	Total
1	• EV10	4

	<ul style="list-style-type: none"> • EV12 • QV7 • QV5 	
2	<ul style="list-style-type: none"> • EV10 • EV12 • QV7 • QV5 	4
3	<ul style="list-style-type: none"> • EV2 • EV3 • EV5 • EV10 • EV12 • QV1 • QV7 • QV9 	8
4	<ul style="list-style-type: none"> • EV2 • EV4 • EV10 • EV12 • QV1 • QV7 	6
5	<ul style="list-style-type: none"> • EV1 • EV2 • EV3 • EV12 • QV1 • QV3 • QV7 • QV12 	8
6	<ul style="list-style-type: none"> • EV1 • EV2 • EV3 	8

	<ul style="list-style-type: none"> • EV12 • QV1 • QV3 • QV7 • QV12 	
--	---	--

Observa-se da tabela anterior que, à exceção do processo 2, todos os processos alternativos incluem mais princípios da Química Verde e da Engenharia Verde, sendo, portanto, de fato, alternativas mais “verdes” para a produção de biodiesel.

Assim, na avaliação qualitativa, os processos de catálise heterogênea química e enzimática apresentaram-se como as melhores alternativas para uma produção mais “verde” de biodiesel.

5.2 Avaliação Coeficientes Verdes

a) Utilização Atômica

O gráfico da figura 7 mostra o resultado para os cálculos de Utilização Atômica.

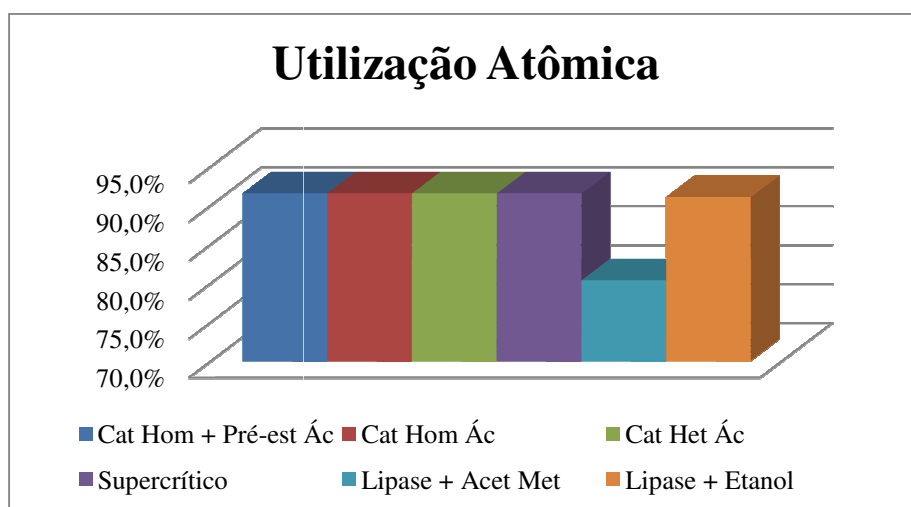


Figura – 7: Resultados Utilização Atômica.

Os processos de catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida, catálise homogênea ácida, catálise heterogênea ácida e supercrítico apresentam o mesmo valor de UA, 91,5%, visto que se trata da mesma reação de transesterificação: mesmo óleo (trioleína) e mesmo álcool (metanol) resultando em biodiesel com mesma massa molecular.

Os processos enzimáticos apresentaram valores diferentes de UA, pois, uma vez que propõem a utilização de outros reagentes em substituição do metanol, a reação de transesterificação é diferente, resultando em um biodiesel com massa molecular diferente.

Observa-se que o valor de UA para o processo com acetato de metila (processo 5, UA = 80,3%) é inferior aos demais, devido ao fato de o subproduto gerado ser o triacetilglicerol, de massa molecular superior à do subproduto tradicionalmente encontrado (glicerol).

O valor de UA obtido para o processo enzimático com etanol foi de 91,0%, bastante próximo ao valor encontrado para o processo tradicional e demais processos empregando metanol. Isso se deve ao fato de que as massas molares dos dois alcoóis de cadeia curta (etanol e metanol) são semelhantes, o que implica na produção de biodieseis com massas moleculares próximas (311 e 297 g/mol, respectivamente).

Como dito anteriormente (ver 2 Eco-conceitos), a Química Verde preconiza a preferência por reações com boa economia de átomos, isto é, “com máxima incorporação de material no produto final”. Em termos de Utilização Atômica, este princípio da Química Verde estimula a escolha por sínteses com UA o mais próximo possível de 100%.

Assim, observa-se que todos os processos apresentaram um elevado valor de UA. Isso se explica pelo fato de a massa molecular do produto de interesse (biodiesel) ser muito maior do que a massa dos subprodutos (glicerol ou triacetilglicerol). Apenas o processo enzimático com acetato de metila apresentou um valor de UA abaixo de 90%.

b) Fator E

A figura 8 traz os resultados para o Fator E.

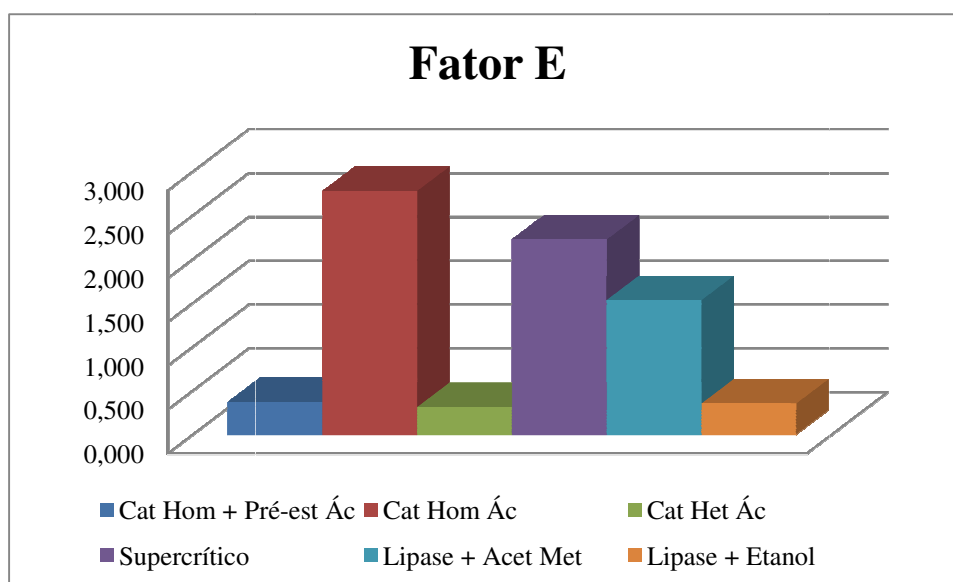


Figura – 8: Resultados Fator E.

Inicialmente, observa-se que os valores de Fator E variaram entre 0,32 e 2,78. Considerando a informação de que no setor de química pesada o Fator E varia de 1 a 5 (Sheldon, 2000), os valores obtidos caracterizariam a produção de biodiesel como uma atividade pouco a razoavelmente poluente.

Novamente, deve-se ressaltar que esse resultado deve-se ao fato de a massa molecular do produto de interesse, o biodiesel, ser bastante elevada. Como o Fator E é uma razão entre massa de resíduos e massa de produto desejado, um valor elevado de massa molar no denominador resulta em um Fator E pequeno.

O processo de catálise homogênea ácida apresentou pior resultado (Fator E = 2,78), devido ao elevado excesso de metanol requerido (razão álcool – óleo aproximadamente 15 vezes maior do que a estequiométrica), além do fato do catalisador (H_2SO_4) não ser recuperado. Em seguida, o processo supercrítico também apresentou Fator E elevado (2,23), também devido ao expressivo excesso de metanol.

O processo enzimático com acetato de metila apresentou um resultado intermediário de Fator E (1,54), pois o excesso de reagente utilizado também é considerável, sendo quatro vezes maior.

Os processos com menor Fator E foram os processos 1, 6 e 3, isto é, o processo tradicional (com Fator E igual a 0,38), o processo enzimático com etanol (Fator E igual a 0,36) e o processo de catálise heterogênea ácida (com Fator E de 0,32), sendo o último, o melhor resultado encontrado.

Os resultados para os processos 6 e 3 eram esperados uma vez que estes são os processos de menor excesso de álcool e com recuperação de catalisador possível. De fato, a Tabela – 3 indica que o processo 6 apresenta razão óleo:álcool estequiométrica, porém seu Fator E apresentou-se ligeiramente pior que o resultado do processo 3 por causa da conversão menor e conseqüente quantidade maior de óleo não-reagido. Já o resultado para o processo tradicional deveria ser consideravelmente superior, se a utilização de solventes tivesse sido considerada. Se essa variável tivesse sido incorporada no cálculo do Fator E, o resultado do processo 2 também teria sido pior.

Ressalta-se que o Fator E é uma medida teórica da geração de resíduos por unidade de massa de produto desejado. A metodologia de cálculo para esse critério de avaliação ambiental (apresentada em 4 Metodologia) incluiu elementos desconsiderados na sua definição (reagentes não-consumidos, reagentes em excesso e catalisador não-recuperado), o que já representa uma contribuição positiva para a literatura, porém não foi incluído o uso de solvente, o que pode influenciar o resultado final já que o uso de água de lavagem foi previamente identificado como um ponto negativo de dois processos em particular (processo tradicional e processo 2).

c) Quociente Ambiental

O gráfico da figura 9 contém os resultados do critério Quociente Ambiental.

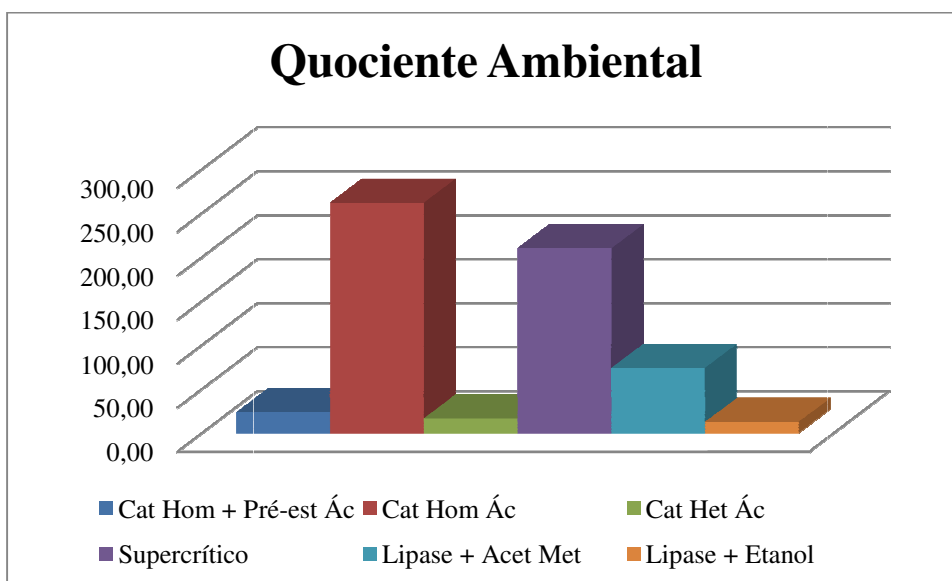


Figura – 9: Resultados Quociente Ambiental.

O Quociente Ambiental permite uma comparação entre o impacto ambiental teórico dos resíduos gerados nos processos. Observa-se que o comportamento geral não segue mais o apresentado anteriormente para o Fator E: apesar do processo 2 permanecer como pior resultado, o processo 6 destaca-se como aquele de menor impacto. O processo 3 apresenta o segundo melhor resultado, e não o primeiro, pois, embora apresente Fator E reduzido, a toxicidade do álcool utilizado influencia para que o quociente de impacto ambiental seja maior do que o quociente do processo 6, em que se emprega um álcool não-tóxico.

Pode-se observar ainda que os valores de QA (ou seja, o impacto ambiental) dos processos 2 e 4 são substancialmente maiores que os demais. Esse resultado deve-se ao fato de, além de produzir quantidades expressivas de resíduos, esses processos utilizam reagentes nocivos ao homem e ao meio-ambiente.

Nota-se que o outro processo enzimático (processo 5) apresenta um valor de QA bem menor do que os valores obtidos pelos processos mais poluentes, fato igualmente relacionado à utilização de reagente menos tóxico.

5.3 Avaliação Quantitativa

a) Geração de Resíduos

O gráfico da figura 10 apresenta os resultados para o critério Geração de Resíduos.

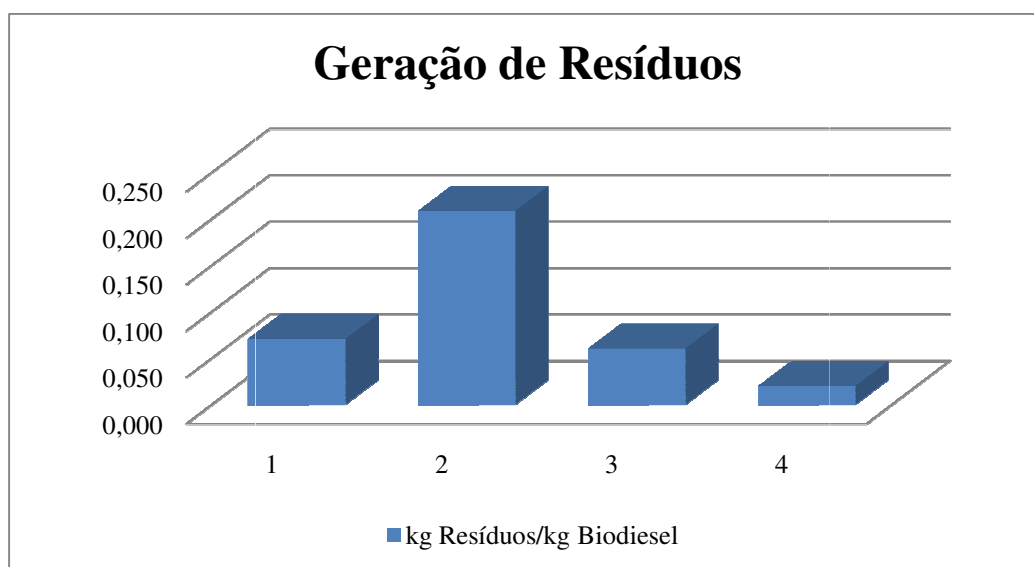


Figura – 10: Resultados Geração de Resíduos.

A avaliação quantitativa a partir dos dados de West *et al.* (2008) permite observar que o processo 2 (catálise homogênea ácida) gera mais resíduos por unidade de massa de biodiesel do que os demais. Esse processo produz 0,209 kg de resíduos por cada kg de biodiesel, sendo que esse resíduo é uma mistura de água, metanol, glicerol e biodiesel.

O processo 1 (processo tradicional) aparece em segundo lugar na geração de resíduos, com 0,071 kg de resíduos por kg de biodiesel. Para esse processo, os resíduos consistem em óleo não-reagido, biodiesel, glicerol, água e metanol.

O processo 3 (catálise heterogênea ácida) apresenta um total de resíduos gerados ligeiramente inferior àquele do processo 1 (0,060 kg de resíduo/kg de biodiesel), sendo este resíduo óleo não-reagido.

Finalmente, o processo 4 (supercrítico) foi o processo com melhor desempenho nesse critério já que apresentou a menor geração de resíduos obtida (0,020 kg de resíduo/kg de biodiesel).

Nota-se uma discrepância entre os resultados quantitativos e os resultados teóricos, devido, principalmente, ao fato de que os dados nos quais se baseou a avaliação quantitativa serem oriundos de uma simulação em que foi incluída a reciclagem do álcool e a neutralização dos catalisadores ácidos e básicos. O impacto dessas duas considerações é que, primeiramente, o excesso de álcool não é mais decisivo para determinar se um processo é mais poluente que outro (o que explica por que o processo supercrítico apresentou melhor desempenho nesse critério) e, além disso, o impacto ambiental associado à presença de ácido e base fortes não é mais levado em conta, pois, uma vez neutralizados, os catalisadores não-reaproveitados transformam-se em água (o que explica a ausência desses compostos entre os resíduos gerados).

Apesar de todos os processos incluírem a reciclagem de metanol, observa-se a presença deste nos resíduos dos processos homogêneos, o que pode ser explicado pelo fato de que a presença de catalisadores na mesma fase dos reagentes dificulta a recuperação do álcool.

b) Consumo Energético

O gráfico da figura 11 mostra os resultados para o critério Consumo Energético.

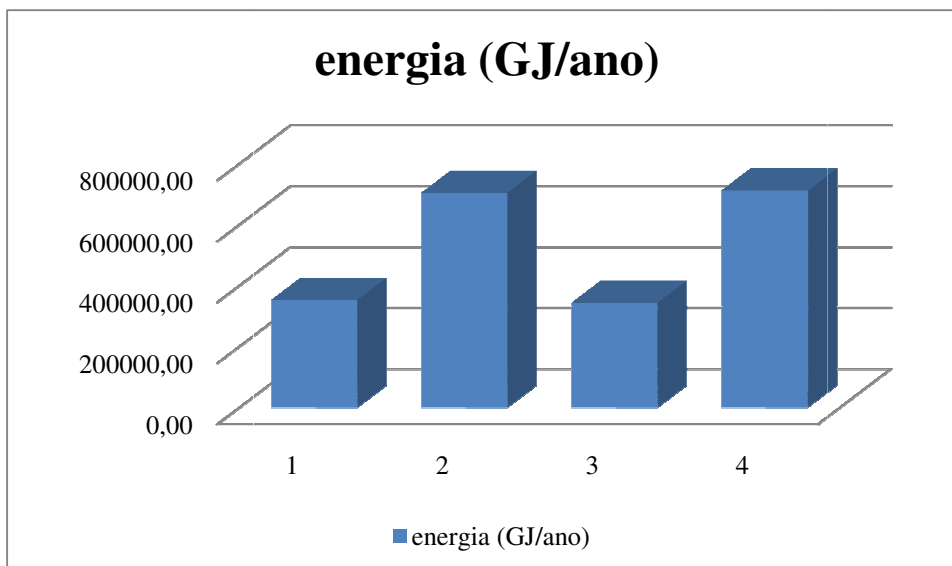


Figura – 11: Resultados Consumo Energético.

Como esperado, o processo que mais consome energia é o processo supercrítico já que suas condições operacionais são significativamente mais severas. O consumo energético desse processo foi estimado em 712.445 GJ/ano.

Em seguida, o processo 2 teve consumo energético estimado em 704.520 GJ/ano, mais um resultado ambiental negativo para a catálise homogênea ácida. Os processos de menor demanda energética, isto é, com melhor desempenho foram os processos 1 e 3, com consumo aproximado de 352.700 e 343.434 GJ/ano, respectivamente.

c) Emissões de CO₂

Finalmente, o gráfico da figura 12 ilustra os resultados para o critério Emissões de gás carbônico.

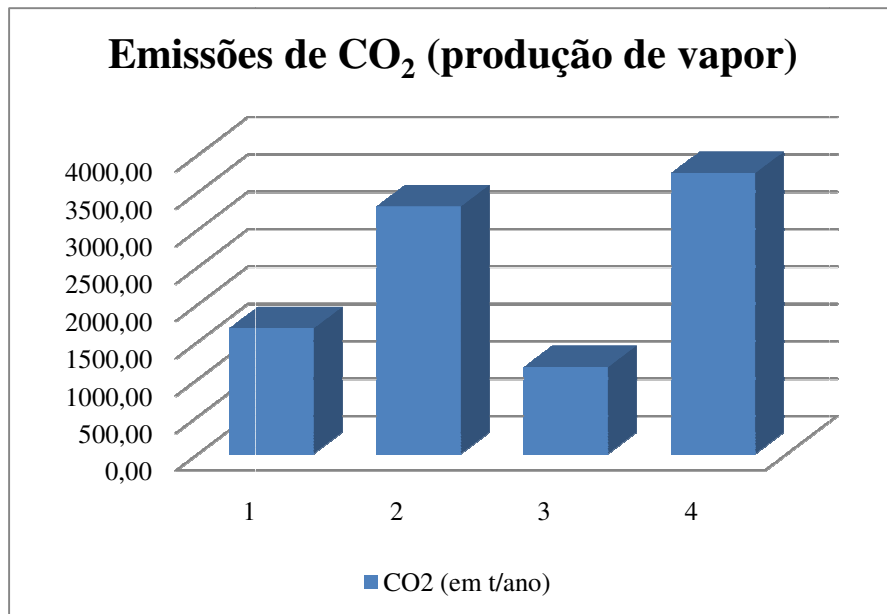


Figura – 12: Resultados Emissões de CO₂

Pode-se observar que o processo com maiores emissões de dióxido de carbono foi o processo supercrítico. Como essas emissões são devido à queima de gás natural em caldeiras para a produção de vapor para aquecimento, esperava-se que o processo que demanda maior quantidade de vapor, devido à temperatura de operação elevada, apresentasse maior emissão de CO₂.

Assim, as emissões de gás carbônico, sendo diretamente proporcionais às demandas de vapor de cada processo, seguem o mesmo comportamento que o consumo energético devido ao aquecimento. A quantidade de CO₂ liberada anualmente para os processos 1, 2, 3 e 4 é cerca de, respectivamente, 1.679, 3.309, 1.159 e 3.754 toneladas.

Logo, o processo 3 apresentou novamente o melhor desempenho nesse critério de impacto ambiental, enquanto que os processos 2 e 4 foram menos satisfatórios que o processo tradicional.

5.4 Avaliação Global

De acordo com o definido em 4 Metodologia, as seguintes notas foram obtidas.

Tabela – 8: Resultados Avaliação Global A (Resultados Qualitativos e Teóricos)

Critério	Utilização Atômica (Peso 1)	Avaliação Qualitativa (Peso 2)	Fator E (Peso 3)	Quociente Ambiental (Peso 4)	Nota Global
Processo 1	9,15	1,67	9,25	9,33	77,56
Processo 2	9,15	1,25	4,43	2,72	35,82
Processo 3	9,15	3,33	9,37	9,53	82,05
Processo 4	9,15	2,50	5,54	4,16	47,40
Processo 5	8,03	3,33	6,93	7,94	67,27
Processo 6	9,10	3,33	9,28	9,64	82,17

Observa-se que, considerando os processos de produção de biodiesel via catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida (1), via catálise homogênea ácida (2), via catálise heterogênea ácida (3), com metanol em estado supercrítico (4), via catálise enzimática com acetato de metila (5) e via catálise enzimática com etanol (6), o processo com melhor desempenho ambiental é o processo 6, seguido pelo processo 3.

Além disso, pode-se observar que apenas esses processos apresentam nota superior à nota do processo tradicional o que significa que os desempenhos dos demais nesses critérios de avaliação ambiental não justificam a sua escolha como processo alternativo.

A tabela 9 contém as notas obtidas na segunda etapa da avaliação global, onde foram incluídos os resultados da avaliação quantitativa.

Tabela – 9: Resultados Avaliação Global B (Resultados Qualitativos, Teóricos e Quantitativos)

Critério	Nota Global A (Peso 1)	Consumo Energético (Peso 2)	Emissão CO₂ (Peso 2,5)	Geração de Resíduos (Peso 3)	Nota Global
Processo 1	7,76	6,47	7,01	9,95	68,08
Processo 2	3,58	2,95	4,10	9,86	49,33
Processo 3	8,20	6,57	7,93	9,96	71,05
Processo 4	4,74	2,88	3,31	9,99	48,72

Observa-se que o processo 3 apresenta a nota mais alta, ou seja, o melhor resultado ambiental, sendo, portanto, uma alternativa ambientalmente amigável ao processo tradicional de produção de biodiesel. Mais uma vez, os demais processos

alternativos apresentaram notas inferiores à nota obtida pelo processo tradicional, o que significa que o processo atual possui um melhor desempenho nos critérios avaliados nessa etapa da análise ambiental.

6 CONCLUSÃO

Considerando-se seis processos de produção de biodiesel (catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida, catálise homogênea ácida, catálise heterogênea ácida, processo supercrítico, catálise enzimática com acetato de metila e catálise enzimática com etanol), realizou-se uma análise ambiental, que consistiu em avaliação qualitativa, avaliação de coeficientes verdes e avaliação quantitativa.

Na avaliação qualitativa empregaram-se os princípios da Química Verde e da Engenharia Verde como parâmetros para identificar pontos positivos nos processos considerados. Essa avaliação apontou que os processos heterogêneos, tanto o químico (com catalisador ácido), quanto os enzimáticos (com lipase), aplicam mais desses princípios que os demais, caracterizando-se assim como rotas produtivas mais verdes. Observou-se também que apenas o processo de catálise homogênea ácida não representa uma rota ambientalmente interessante uma vez que não apresenta nenhuma solução para os pontos negativos do processo tradicional.

Na avaliação teórica, calcularam-se os seguintes coeficientes verdes de cada processo: Utilização Atômica (UA), Fator E e Quociente Ambiental (QA). Os resultados dessa avaliação indicam que a substituição do metanol por etanol ou acetato de metila na reação de transesterificação não apresenta uma melhor utilização atômica (UA da reação com metanol é superior ao valor para a reação com etanol ou com acetato de metila).

Ainda na avaliação teórica, os melhores resultados de Fator E e Quociente Ambiental foram obtidos, respectivamente, pelo processo de catálise heterogênea ácida e pelo processo enzimático com etanol. Entende-se que esses resultados se devem ao fato desses processos empregarem álcool em uma proporção muito próxima (catálise química) e igual (biocatálise) à estequiométrica, assim como, pelo fato dos catalisadores heterogêneos (SnO e lipase imobilizada) serem reaproveitados. Deve-se ressaltar que o melhor resultado do Quociente Ambiental do processo enzimático justifica-se pelo uso de um álcool não nocivo ao homem e ao meio-ambiente.

Observou-se ainda, nessa mesma avaliação, que os processos de catálise homogênea ácida e processo supercrítico apresentam valores de Fator E e QA que os caracterizam como extremamente impactantes, em comparação com os demais. Identificaram-se o excesso de álcool, a não-recuperação do catalisador (H_2SO_4), além da toxicidade do metanol e da nocividade do ácido forte, como fatores que contribuíram para os resultados negativos desses dois processos.

A avaliação quantitativa foi realizada apenas para os quatro processos cujos dados em escala industrial estavam disponíveis. Assim, considerando-se plantas com uma capacidade de produção de 8000 t/ano de biodiesel, calcularam-se a geração de resíduos, o consumo energético e as emissões de CO_2 . Nas plantas industriais foram incluídas a reciclagem do metanol e a neutralização dos catalisadores ácido e básico, dois fatores que resultaram em alterações nas conclusões obtidas a partir da avaliação teórica.

Assim, quanto à geração de resíduos, o processo supercrítico apresentou melhor resultado, enquanto o processo homogêneo ácido permaneceu como mais poluente. Entende-se que o bom resultado do processo supercrítico deve-se ao fato de que, na ausência de catalisador, a recuperação de metanol é facilitada e pode-se reciclá-lo quase completamente.

No critério Consumo Energético, já se esperava que o processo supercrítico apresentasse um resultado ruim, ou seja, uma elevada demanda de energia, já que, por definição, esse processo dá-se em condições severas de temperatura e pressão. O melhor resultado nesse critério, isto é, o processo com menor consumo de energia foi o processo heterogêneo ácido. Isso se deve ao fato de além de operar em temperatura menor, a separação nesse processo é facilitada por se utilizar catalisador em fase sólida, o que implica em menor esforço energético para purificar o produto final em coluna de destilação.

Finalmente, quanto às emissões de gás carbônico, os resultados obtidos seguem o mesmo comportamento que a demanda por energia na forma de vapor, afinal partiu-se da hipótese de que as emissões eram todas oriundas da queima de gás natural em caldeiras para a geração de vapor de aquecimento. Assim, o processo que mais libera

CO₂ é o processo supercrítico e o processo que menos libera é o processo heterogêneo ácido.

Dispondo dos resultados dessas três avaliações, cada uma com específicos erros acumulados e delimitações, para concluir sobre o processo com melhor resultado nessa análise ambiental, optou-se por utilizar um método multicritério de auxílio à tomada de decisão, através da atribuição de notas e pesos, a fim de obter uma nota global para cada processo.

Em uma primeira etapa de avaliação global, considerando-se a avaliação qualitativa e a avaliação teórica dos coeficientes verdes, foram atribuídas notas a todos os seis processos. Nessa etapa, o processo enzimático com etanol apresentou a melhor nota, o que significa que, considerando-se a aplicação dos conceitos de Química Verde e Engenharia Verde (aspectos qualitativos), além de valores de Utilização Atômica, Fator E e Quociente Ambiental (aspectos teóricos de impacto ambiental), esse é o processo que melhor substitui o processo tradicional de produção de biodiesel.

De acordo com a segunda etapa da avaliação global, em que foram incluídos os resultados da avaliação quantitativa (ou seja, considerando-se apenas os quatro processos cujos dados em escala industrial estavam disponíveis), o processo com melhor nota final foi o processo de catálise heterogênea com SnO como catalisador ácido.

Assim, a análise ambiental desenvolvida nesse trabalho permite concluir que os processos que melhor substituem a tradicional rota de produção de biodiesel, considerando-se critérios de impacto ambiental, são as vias de catálise heterogênea ácida empregando SnO e a biocatálise empregando etanol. Observou-se também que os demais processos alternativos não apresentaram um desempenho nos critérios abordados nessa análise que justifique sua escolha.

A análise ambiental desenvolvida nesse trabalho indica ainda que precisam ser desenvolvidos estudos em escala industrial e em regime contínuo sobre a aplicação de biocatálise e etanol na produção de biodiesel a fim de comparar quantitativamente esse

processo ao de catálise heterogênea ácida, em aspectos tanto financeiros, quanto ambientais.

Deve-se ressaltar que trabalhos anteriores já haviam demonstrado que o processo heterogêneo com SnO como catalisador ácido apresenta vantagens econômicas, como maior preço de venda do produto final, menor investimento inicial e melhor taxa de retorno, quando comparado com alguns dos processos aqui avaliados (à exceção dos processos enzimáticos, não incluídos em avaliações financeiras devido ao custo elevado da enzima). A análise desenvolvida nesse trabalho permitiu concluir que o menor impacto ambiental desse processo também representa uma vantagem ecológica.

Dessa forma, propõe-se que seja aprofundada a pesquisa sobre catálise heterogênea para a produção de biodiesel e que mais estudos sobre a aplicação dessa tecnologia em escala industrial sejam realizados, explorando-se outros catalisadores.

Pode-se também concluir desse trabalho a importância da incorporação de conceitos de desenvolvimento de produtos e processos limpos para a sustentabilidade na indústria do biodiesel. Assim, propõe-se que, em pesquisas futuras, tanto na academia, quanto na indústria, os princípios de Química Verde e Engenharia Verde sejam levados em conta, a fim de que sejam desenvolvidas tecnologias verdadeiramente limpas e verdes de produção de biocombustíveis.

Por fim, acredita-se que o aperfeiçoamento de ferramentas de análise ambiental deva ser continuado, e que tal análise deva ser incluída em avaliações econômicas.

REFERÊNCIAS

ABREU, F.R.; ALVES, M.B.; MACEDO, C.C.S.; ZARA, L.F.; SUAREZ, P.A.Z. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, p. 263–267, 2005

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Norma Biodiesel Resolução N^o 7, 20/3/2008. Diário Oficial da União, Brasil, 2008.

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE. Tabela de valores de Poder Calorífico Inferior, de Factor de Emissão e Factor de Oxidação de CO₂ utilizados no Inventário Nacional de Gases com Efeito de Estufa publicado em 2008. Disponível em: <http://www.apambiente.pt/Instrumentos/CELE/MonitorEmis/Documents/tab_val_PCI_FE_FO.pdf> Acesso em 31/10/2009.

ANASTAS, P. T.; ZIMMERMAN, J. B. Design through the 12 principles of Green Engineering. **Sustainability, Science & Engineering**, 2003.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. Green chemistry: theory and practice. **Oxford University Press**; p. 2, 1998.

ASTM INTERNATIONAL. Biodiesel Standard ASTM D6751, EUA, 2002.

BARNA, L. **Outils d'analyse environnementale de produits et procédés**. Institut National des Sciences Appliquées. Toulouse, 2008.

BARNA, L.; ALFENORE, S. **Ecoprocédés**. Institut National des Sciences Appliquées. Toulouse, 2008.

BRANCO, A. R.; SILVA, R.; MOURA, L. T.; VASCONCELOS, A.; BRASIL, A. M.; FARIAS T. L. Análise Energética e Ambiental da Introdução de Biocombustíveis em Frotas Urbanas. In: CONGRESO PANAMERICANO DE INGENIERÍA DE TRÁFICO Y TRANSPORTE, 14, Las Palmas de Gran Canaria, 2006.

COSTA FILHO, E. H. **Estudo da produção enzimática de biodiesel utilizando óleo residual e etanol**. 2008. 97 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DALLA-VECCHIA, R.; NASCIMENTO, M. G.; SOLDI, V. Aplicações sintéticas de lipases imobilizadas em polímeros. **Química Nova**, v. 27, p. 623-630, 2004.

DU, W.; XU, Y.; LIU, D.; ZENG, J. Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 30, p. 125-129, 2004.

EUROPEAN STANDARD ORGANIZATION. Biodiesel Standard EN 14214, 2003.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable-oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, p. 1638–1643, 1984.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4.ed. São Paulo: Atlas, 2002. ISBN 85-224-3169-8.

GOFF, M. J.; BAUER, N. S.; LOPES, S.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G.J.; Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 81, p. 415–420, 2004.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Processing Technology**, 2009.

JUN-LI, C.; TROST, B. M. Green chemistry for chemical synthesis. **Proceedings of The National Academy of Sciences**, v. 105, p. 13197 – 13202, 2008.

KINAST, J. A.; TYSON, K. S.; Final report NREL. **Golden**, CO, v. 1, p. 53, 2003.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology** 91, 289–295, 2004.

MA, F.R.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 740-748, 2008.

MENDONÇA, R. M. L. **Avaliação do Ciclo de Vida do Carbono na Queima de Biodiesel à Base de Óleo de Soja**. 2007. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION. NFPA 704: Standard system for the identification of the hazards of materials for emergency response. Disponível em: <<http://www.nfpa.org/aboutthecodes/AboutTheCodes.asp?DocNum=704>> Acesso em: 31/10/2009.

NOVOZYMES. **Descrição Novozym 435**. Disponível em: <<http://www.novozymes.com/en/MainStructure/ProductsAndSolutions/Biocatalysis/Commercial+products/Novozym+435/Novozym+435>> Acesso em 08/11/2009.

SCHUMACHER, L. G.; MARSHALL, W.; KRAHL, J.; WETHERELL, W. B.; GRABOWSKI, M. S. Biodiesel emissions data from Series 60 DDC engines. **Transactions of the ASAE** v. 44, p. 1465–1468, 2001

SHELDON, R. A. The E factor. **Chem. Ind.** v. 903 1992

SHELDON, R. A. **Atom Utilisation, E factors and the catalytic solution**. C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie/Chemistry, v. 3, p. 541-551, 2000.

TROST, B. M. The Atom Economy: A search for synthetic efficiency. **Science**, v. 254, p. 1471–1477, 1991.

WANG, Y.; WU, H.; ZONG, M. H. Improvement of biodiesel production by lipozyme TLIM-catalyzed methanolysis using response surface methodology and acyl migration enhancer, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7232–7237, 2008.

WARABI, Y., KUSDIANA, D., SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 283–287, 2004.

WARNER, J. C.; CANNON, A. S.; DYE, K. M. Green Chemistry. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 24, p. 775-799, 2004.

WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6587–6601, 2008.

WOODHOUSE, E. J.; BREYMAN, S. Green chemistry as social movement? **Science Technology Human Values**, v. 30, p. 199, 2009.

ZHANG, Y., DUBE, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1–16, 2003.