



REVISÃO DE ESTUDOS DE AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA DA ROTA ETÍLICA E METÍLICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

Palavras-Chave: [[ACV]], [[biodiesel]], [[rota metílica]], [[rota etílica]], [[óleo residual de fritura]]

Autoras:

Juliana Machado Diegas [Faculdade de Tecnologia – FT Unicamp]

Prof.^a Dr.^a Marcela Cravo Ferreira [Faculdade de Tecnologia – FT Unicamp]

INTRODUÇÃO

A matriz energética de diversos países está associada a queima de substâncias fósseis, como o petróleo, gás natural e carvão. Mas ao passo que geram energia, produzem substâncias nocivas à saúde humana e ambiental (ORLANDIN, 2013). Por outro lado, os biocombustíveis como biodiesel vêm ganhando espaço e confiabilidade frente a sua progressiva contribuição na matriz energética brasileira, por ser um combustível biodegradável, proveniente de diferentes tipos de matérias-primas, como óleo vegetal, gordura animal e óleos residuais, menos tóxico, com baixos teores de enxofre, menores emissões de carbono e material particulado, tornando-o uma alternativa viável frente ao uso de combustíveis fósseis. Além de apresentar vantagens em questão as suas propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel, possibilitando misturas binárias, sem adaptações nos motores convencionais (OLIVEIRA, 2020).

Ao considerarmos toda a cadeia produtiva, desde a extração até o transporte, com o intuito de identificar os potenciais danos ambientais desse biocombustível, pode-se notar o uso de elevadas quantidades de combustíveis fósseis nos insumos e o balanço desfavorável de carbono incorrido com a mudança do uso do solo. Contudo, para mitigar os impactos gerados na produção, faz-se necessário o uso de insumos considerados resíduos, como o óleo residual de fritura (ORF) (OLIVEIRA, 2020). O uso desses insumos considerados resíduos, são uma alternativa promissora, pois também evitam o descarte inadequado nas redes de esgoto e contaminação dos corpos hídricos.

O biodiesel é produzido através do processo de transesterificação, que consiste na conversão do óleo em ésteres de ácidos graxos, resultando em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (glicerina), através da reação entre o óleo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de um catalisador alcalino, ácido ou enzimático (KNOTHE et. al., 2006). As diferentes rotas tecnológicas em função do álcool utilizado são denominadas metílica e etílica, esta primeira produzida a partir de fontes fósseis, sendo mais utilizada na produção convencional por apresentar baixo custo e devido às suas características físico-químicas. Por outro lado, o etanol é resultante de fontes renováveis, mas ao considerarmos a etapa de produção agrícola os impactos são elevados e chegam a ser os principais limitantes de seu uso. Além de sua reação ser mais lenta e haver maiores dificuldades na separação das fases do processo e obstáculos na recuperação dos produtos (ALTAMIRANO, 2013).

A fim de analisar as vantagens e desvantagens da conversão de ORF em biodiesel, considerando as diferentes rotas tecnológicas e catalíticas, alcalina e enzimática, foi realizada uma revisão bibliográfica de estudos que utilizaram a abordagem metodológica de Análise de Ciclo de Vida, com o intuito de analisar o desempenho ambiental detalhado através da divisão das diferentes etapas, sendo: coleta de ORF e transporte, pré-tratamento e a reação de transesterificação.

METODOLOGIA

Foi realizada a revisão bibliográfica de diferentes literaturas com o uso de palavras chaves em inglês como: *frying oil, cooking oil, alkaline, enzymatic, methylic, life cycle analysis, life cycle assessment, FAME* e português como: ACV, biodiesel, rota metílica ou etílica, óleo residual de fritura, referente a temática de Análise de Ciclo de Vida de ORF, publicadas nas diversas bases de dados científicas, como Scielo e Science Direct, considerando as diferentes contribuições das etapas do processo produtivo do biodiesel em ORF, com o objetivo de analisar o desempenho ambiental das diferentes rotas metílica e etílica, e catalíticas, alcalina e enzimática. Segundo os requisitos técnicos da norma ABNT ISO 14044:2009 visando obter uma avaliação de potenciais impactos ambientais e da saúde humana, associados a todas as entradas e saídas do sistema através da Avaliação de Impactos do Ciclo de Vida (AICV), foram utilizadas as seguintes categorias: Aquecimento Global (AG), Depleção da Camada de Ozônio (DCO), Oxidação Fotoquímica (OF),

Acidificação Terrestre (AT), Eutrofização (Eut), Toxicidade Humana (TH), Ecotoxicidade Marinha e de Água Doce (Ecotox), Depleção de Recursos Fósseis (DRF) e Esgotamento Abiótico (EA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cenários considerados para a revisão bibliográfica deste estudo incluíram transesterificação via rota metílica e etílica, com catalisadores alcalinos ou enzimáticos para a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura. Alguns estudos também realizaram comparação com óleo de soja, sendo que os cenários que utilizam o óleo de soja, metanol e catálise alcalina, que é a rota mais utilizada no Brasil atualmente, foram os que geraram maiores impactos ambientais, decorrente da utilização de combustíveis fósseis e o consumo de gás natural na produção de metanol.

Os impactos encontrados para o processo catalisado por enzima, foram menores tanto para o óleo de soja bruto, como para o ORF, havendo quedas expressivas em AT, Ecotox, AG, DCO, OF e EA, demonstrando que mesmo a catalise convencional alcalina, possui vantagens econômicas, usualmente são necessários equipamentos para purificação e neutralização da corrente alcalina. Enquanto a enzima, é mais tolerante a presença de água no óleo, evitando a saponificação indesejada. Além da recuperação do catalisador ser mais fácil, não havendo necessidade de neutralizá-la, resultando em um menor consumo de energia e materiais (FERNANDEZ et al, 2017).

Os estudos de Tsoutsos et al. (2016), Souza et al. (2012) e Mello et al. (2017) consideraram irrelevantes as contribuições da etapa de coleta com relação aos demais impactos, porém segundo Zhao et al. (2021), Fernandez et al. (2017), Sajid et al. (2016) e Oliveira (2020) esse subsistema pode contribuir nos danos relacionados a diferentes categorias de impacto. Por essa etapa necessitar de insumos provenientes de fontes fósseis, produzem emissões de NOx, SO₂ e particulados, podendo aumentar gradativamente em razão das distâncias variáveis dos locais de coleta e destino, gerando impactos nas categorias MC, OF, DCO, Ecotox e DRF.

O biodiesel convencional usualmente tem impactos mais expressivos em MC, formação de material particulado, OF, TH e esgotamento de água, ao ser comparado com o diesel fóssil. Dentre todas as etapas a transesterificação é responsável pelas maiores contribuições na maioria dos impactos em todos os estágios do ciclo de vida, mostrado também por Tsoutsos et al. (2016), seguido das etapas de coleta, pré-tratamento e transporte. Embora o impacto da mudança climática do biodiesel seja 160% maior do que o do diesel fóssil, ao considerarmos a combustão, o biodiesel é considerado neutro em carbono. Com redução das emissões de cerca de 48% para CO, 47% para material particulado e 67% para HCs em comparação ao diesel.

As etapas agrícolas para a produção de etanol dos diferentes cenários analisados por Fernandez et al. (2017), Sajid et al. (2016), Souza et al. (2012) e Olivera (2020) foram os que mais impactaram, devido ao uso de fertilizantes fosfatos, pesticidas, amônia, ureia e vinhaça nas etapas de cultivo e colheita, bem como a emissão de substâncias como etileno, óxidos e dióxidos de nitrogênio, contribuindo para o aumento da Ecotox, AT, Eut, TH e OF, com porcentagens de 84%, 88%, 96%, 97% e 99,5%, respectivamente. Em contrapartida, o estudo de Mello et al. (2017) para a categoria MC, afirma que a cultura de cana-de-açúcar contribui para o sequestro de CO₂ da atmosfera, considerando que as quantidades absorvidas são maiores do que a soma das emissões em todos os subsistemas.

Segundo Zhao et al. (2021) e Tsoutsos et al. (2016) a etapa de transesterificação desempenha um papel significativo na contribuição em diferentes categorias de impactos para todos os estágios do ciclo de vida, se repetindo para o biodiesel de ORF, podendo ser responsável por contribuições significativas em OF, AT, TH, Eut.

Segundo Oliveira (2020) o subsistema “produção de metanol” as contribuições foram de 43% para mudanças climáticas, em concordância com o estudo de Mello et al. (2017). Segundo Mello et al. (2017) a rota metílica apresenta valores maiores ou iguais para todas as categorias de impacto ambiental analisadas em comparação com a etílica, exceto para potencial de formação fotoquímica de ozônio. Isso se deve ao metanol, é responsável por um aumento no uso de energia não renovável e na emissão de gases ácidos. Visto que pelo etanol ser de origem renovável, possibilita grande absorção de CO₂, diminuindo consideravelmente os efeitos na categoria MC. Dessa forma, a escolha do etanol é considerada mais sustentável, apesar do etanol não ser a solução perfeita, pois o potencial de OF compensa grande parte dos impactos ambientais causados pela rota metílica-alcalina (Mello et al. 2017).

Tabela 1. Estudos selecionados sobre a Análise de ciclo de vida de biodiesel de ORF

Autor e ano	Tipo de óleo	Catalisador	Tipo de Álcool	Metodologia	Categorias de Impacto	Limites do Sistema	Resultados
Fernandez et al. (2017)	Caso 1 e 2: Óleo de soja bruto Caso 3: Óleo residual de fritura	Caso 1: alcalino (NaOH) Caso 2 e 3: Lipase imobilizada de Candida antarctica	Metanol	CML	Depleção Abiótica, Aquecimento Global, Depleção da camada de ozônio, Toxicidade humana, Ecotoxicidade de água doce e marinha, Ecotoxicidade terrestre, Oxidação fotoquímica, Acidificação e Eutrofização.	Casos 1 e 2: produção de soja, cultivo e colheita das lavouras, extração de sementes de soja e transesterificação Caso 3: coleta de ORF, transporte, pré-tratamento e transesterificação.	Para todas as categorias analisadas, os impactos encontrados para o processo catalisado por enzima, foi menor tanto para o óleo de soja bruto, como para o ORF, em comparação com o processo de transesterificação alcalina, obtendo menor consumo de energia. Além disso, o uso do ORF pode reduzir os impactos provenientes da etapa agrícola do óleo de soja bruto.
Zhao et al. (2021)	Óleo residual de fritura	Alcalino (NaOH)	Metanol	ReCiPe 2016	Mudança climática, depleção da camada de ozônio, esgotamento de combustíveis fósseis e de recursos minerais, toxicidade humana, radiação ionizante, formação de material particulado, oxidação fotoquímica e esgotamento de água.	Coleta de ORF, pré-tratamento, transesterificação de biodiesel e transporte de biodiesel comercial.	Comparou ORF em relação aos impactos causados pelo diesel fóssil, apresentando impactos menos expressivos em depleção da camada de ozônio, radiação ionizante, esgotamento dos recursos minerais e de combustíveis fósseis. No entanto, o biodiesel convencional usualmente tem impactos mais expressivos em MC, formação de material particulado, OF, TH e esgotamento de água. Dentre todas as etapas a transesterificação é responsável pelas maiores contribuições na maioria dos impactos em todos os estágios do ciclo de vida, se repetindo para o biodiesel de ORF. Embora o impacto da mudança climática do biodiesel seja 160% maior do que o do diesel fóssil, ao considerarmos a combustão, o biodiesel é considerado neutro em carbono.
Sajid et al. (2016)	Caso 1: biodiesel a partir do óleo de Jatropha e Caso 2: biodiesel a partir de ORF.	Alcalino (NaOH)	Metanol	IMPACT 2002+	Saúde humana, qualidade do ecossistema, recursos e mudanças climáticas.	Caso 1: cultivo e colheita de Jatropha, transporte e extração de sementes de Jatropha e transesterificação. Caso 2: Coleta de ORF, transporte, pré-tratamento e transesterificação.	Encontrou menores contribuições nos impactos provenientes de biodiesel de ORF em sete categorias analisadas, exceto para depleção da camada de ozônio e uso de energias não renováveis, visto que o processo de produção de ORF consome mais energia e produtos químicos, podendo ser as possíveis razões para esses comportamentos.
Souza et al. (2012)	Óleo residual de fritura	Alcalino (NaOH)	Etanol	Ecoinvent v2.2	Potencial de Aquecimento Global a 100 anos, Ecotoxicidade Terrestre, Acidificação, Toxicidade Humana, Eutrofização, Oxidação Fotoquímica e Depleção Abiótica.	Analizou os impactos do biodiesel produzido com etanol e transesterificação alcalina, desde a coleta do ORF até o uso do biodiesel como B100 em veículos movidos a diesel.	Os resultados demonstraram que a combustão do biodiesel e a produção de etanol foram responsáveis em seis das sete categorias analisadas, com contribuições de 94% e 46% dos impactos totais, respectivamente. O segundo devido a queima da cana de açúcar, que por sua vez seria reduzida em 92% o impacto da produção de etanol sobre o potencial de aquecimento global, enquanto no geral cairia 19,5% se a queima fosse totalmente eliminada do processo. Dessa forma, atualmente podemos considerar essa queda, pois grande parte das culturas são colhidas através do uso de maquinários altamente sofisticados.
Oliveira (2020)	Óleo Residual de Fritura	Cenário 1: Alcalino (NaOH) Cenário 2: Alcalino (metilato de sódio) Cenário 3: enzima lipase e ácido cítrico	Tranesterificação no Cenário 1: Etanol Cenário 2: metanol e Hidroesterificação no cenário 3: metanol	CML 2001	Toxicidade Humana, Mudança Climática; Depleção da camada de ozônio; Acidificação Terrestre, Eutrofização, Ecotoxicidade Marinha, Formação Fotoquímica de Oxidantes e Depleção de Recursos Fósseis.	Para os cenários considerados, foram: armazenamento, pré-tratamento, transesterificação, produção de catalisador, produção de álcool, produção de insumos industriais e produção de vapor.	As maiores contribuições são oriundas do primeiro cenário, com maiores impactos nas categorias toxicidade humana, mudanças climáticas, acidificação terrestre, eutrofização, formação fotoquímica de oxidantes e depleção de recursos fósseis. Os impactos estão relacionados majoritariamente a etapa agrícola das culturas da cana de açúcar, a perda de carbono decorrente do uso e ocupação do solo, pelos processos produtivos do etanol, assim como o uso de energias e materiais, e emissões. Também contribuíram a quantidade de fertilizantes minerais e pesticidas, quantidade de vinhaça oriunda do processo de destilação e os impactos incorridos nas etapas de coleta e pré-tratamento decorrente da produção de petróleo e de polietileno. Na categoria de Depleção da Camada de Ozônio os impactos são principalmente oriundos dos vazamentos nos gasodutos utilizados para transportar gás natural. Com relação a categoria ecotoxicidade marinha, os impactos são decorrentes do gás natural não processado na extração, eletricidade de alta tensão utilizada na produção do metilato de sódio e do processo

							produtivo do ácido fosfórico. A terceira categoria de maior impacto, depleção de recursos, decorrem principalmente das atividades de produção de petróleo, polietileno e gás natural.
Tsoutsos et al. (2016)	Óleo Residual de Fritura	Revisão de estudos com Transesterificação catalisada por homogeneidade (KOH, NaOH e ácidos), catálise heterogênea, e enzimas e supercrítico metanol.	Revisão de estudos com os dois cenários, porém etanol só é usado na etapa na catalise supercrítica.	-	Depleção Abiótico, Potencial de aquecimento global, Destruição da Camada de Ozônio, Toxicidade humana, Ecotoxicidade Aquática em Água Doce e Marinha, Ecotoxicidade terrestre, Oxidação fotoquímica, Acidificação e Eutrofização.	Coleta de ORF, pré-tratamento, transporte e transesterificação.	Os catalisadores básicos oferecem vantagens econômicas comparadas com as enzimas, porém as enzimas são tolerantes na presença de água, evitando a saponificação dos ácidos graxos livres (FFA). As etapas de coleta e transporte tem contribuições irrelevantes para os impactos gerais. As etapas de pré-tratamento e transesterificação são as etapas com maiores impactos, entre 10% e 90%. A transesterificação foi responsável pelas maiores contribuições em OF, AT, TH, Eut.
Mello et al. (2017)	Óleo de Soja	Alcalino (NaOH) e enzimático (lipases)	Metanol e Etanol	Foi calculado um indicador de impacto global (“soma dos produtos entre cada fator e seu fator de relevância normalizado”).	Uso de Energia Não Renovável, Geração de Efluentes Líquidos e Resíduos Sólidos, Potencial de Efeito Estufa, Potencial de Destruição da Camada de Ozônio, Potencial de Formação Fotoquímica de Ozônio e Potencial de Acidificação.	Produção de óleo de soja, produção de etanol anidro ou produção de metanol, produção de soda cáustica e produção de biodiesel.	Os resultados da análise das diferentes rotas utilizadas metilica-alcalina e etilica-enzimática, indicaram a segunda rota apresenta benefícios ambientais claros, ao compararmos com a primeira. Foi possível perceber que a rota metilica-alcalina apresentou maiores ou iguais contribuições em todas as categorias de impactos ao compararmos com a rota etilica, exceto para potencial de formação fotoquímica de ozônio (FFO), que pode ser um problema, visto que essa categoria compensa grande parte dos impactos ambientais causados pela tecnologia alcalina. Para DRF, a contribuição da rota etilica é decorrente do uso de combustíveis fósseis na produção de soja, enquanto a metilica os impactos são pelo consumo de gás natural na produção de metanol. Ambas as rotas geram resíduos sólidos e efluentes líquidos, com maiores contribuições na fase agrícola devido ao uso de fertilizantes. Para ambas as rotas, a quantidade de carbono sequestrado é maior do que a emitida, a rota etilica apresenta valor negativo nas duas etapas agrícolas, soja e cana-de-açúcar. Por outro lado, no subsistema de produção de metanol todos os estágios emitem CO ₂ , com contribuições em MC e DCO. Para (AT), os maiores contribuintes são: produção de óleo de soja, extração e aplicação de fertilizantes nas culturas. Na rota etilica, o impacto provém do cultivo da cana, enquanto na rota metilica, é decorrente da produção de metanol, sendo considerada mais prejudicial para a categoria do que o impacto provindo da rota etilica.



CONCLUSÃO

Os estudos revelaram que os cenários que envolvem óleo de soja, metanol e catalisadores alcalinos, que são usualmente utilizados, resultaram nas maiores contribuições nas diferentes categorias de impacto, sendo decorrentes do uso de insumos agrícolas na etapa de plantio, uso de combustíveis fósseis e consumo de gás natural na produção de metanol. Por outro lado, a transesterificação enzimática revelou menores impactos tanto para o óleo de soja bruto quanto para o óleo residual de fritura, havendo quedas expressivas em seis categorias de impacto, além de benefícios econômicos, pois não há necessidade de purificação, neutralização e o catalisador é de fácil recuperação.

As etapas de transesterificação e a coleta de ORF possuem pontos de atenção. No primeiro caso, em ambas as rotas tecnológicas os impactos decorrentes da transesterificação precisam ser observados pois podem vir a contribuir expressivamente em algumas categorias. Para o segundo caso, embora alguns estudos considerem esta etapa irrelevante, ela pode gerar impactos ambientais significativos decorrentes do uso de insumos fósseis e emissão de poluentes.

O grande problema da rota etílica recai sobre a fase agrícola, principalmente durante o cultivo da cana-de-açúcar, responsável pelos maiores impactos atribuídos devido ao uso de fertilizantes fosfatos, pesticidas, amônia, ureia e produção de vinhaça. Apesar do etanol ser um combustível renovável, sua cadeia demanda o uso de insumos provenientes de fontes fósseis. No entanto, a rota etílica apresenta valor negativo de sequestro de carbono nas etapas de produção de soja, bem como na produção de cana-de-açúcar. Por outro lado, o grande fardo da rota metílica recai sobre o processo de produção de metanol, pois as emissões estão presentes em todas as etapas do sistema.

Dessa forma, ao considerarmos os diversos cenários para a produção de biodiesel, por meio de diferentes rotas de transesterificação e catalisadores, tais impactos fizeram com que no cenário geral a rota etílica-enzimática obtivesse desempenho ambiental superior à rota metílica-alcalina, demonstrando ser uma alternativa mais sustentável. No entanto, é fundamental continuar aprimorando as tecnologias e práticas, para garantir uma produção de biodiesel com menores impactos ambientais e economicamente viável.

BIBLIOGRAFIA

- ALTAMIRANO, C. A. A.. *Análise de ciclo de vida do biodiesel de soja: uma Comparação entre as rotas metílica e etílica*. 2013. Tese de Doutorado. Master Thesis, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.
- DE MELLO, M. C. S. et al. Life cycle assessment of biodiesel produced by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes. *Fuel*, v. 208, p. 329-336, 2017.
- FERNANDEZ, I. A. P. et al. LCA studies comparing alkaline and immobilized enzyme catalyst processes for biodiesel production under Brazilian conditions. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 119, p. 117-127, 2017.
- KNOTHE, G. et al. *Manual de biodiesel*. 2006.
- OLIVEIRA, F. C. *Comparação de impactos ambientais do biodiesel produzido a partir do óleo residual de fritura via rotas etílica e metílica*. 2020. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ORLANDIN, F. et al. *Avaliação do ciclo de vida de unidade produtora de biodiesel a partir de óleo de fritura*. 2013.
- SAJID, Z. et al. Process simulation and life cycle analysis of biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 85, p. 945-952, 2016.
- SOUZA, D. P. et al. Environmental and socioeconomic analysis of producing biodiesel from used cooking oil in Rio de Janeiro: the case of the Copacabana district. *Journal of Industrial Ecology*, v. 16, n. 4, p. 655-664, 2012.
- TSOUTSOS, T. D. et al. The Used Cooking Oil-to-biodiesel chain in Europe assessment of best practices and environmental performance. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 54, p. 74-83, 2016.
- ZHAO, Y. et al. Converting waste cooking oil to biodiesel in China: Environmental impacts and economic feasibility. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 140, p. 110661, 2021.