



Análise do ciclo de vida da produção do butanol

MARTA FILIPA FERREIRA BRITO

Novembro de 2015

Análise do ciclo de vida da produção do butanol

Marta Filipa Ferreira Brito

Dissertação submetida para a obtenção do grau de Mestre em
Energias Sustentáveis

Instituto Superior de Engenharia do Porto
Departamento de Engenharia Mecânica

9 de novembro de 2015

Relatório da Unidade Curricular de Dissertação/Projeto/Estágio do 2º ano do Mestrado em
Energias Sustentáveis

Candidato: Marta Filipa Ferreira Brito N.º 1090291, 1090291@isep.ipp.pt

Orientação Científica: Dra. Florinda Figueiredo Martins, ffm@isep.ipp.pt

Mestrado em Engenharia Energias Sustentáveis
Departamento de Engenharia Mecânica



9 de novembro de 2015

■ *“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano”* - Isaac Newton

Agradecimentos

Não poderia deixar de agradecer a todos os que me ajudaram diretamente e indiretamente para a realização desta dissertação, com as suas dicas, com alguns conhecimentos científicos e ainda com a motivação que me transmitiram ao longo de todo este processo de modo a dar o meu melhor.

Agradeço especialmente a orientação científica realizada pela Dra. Florinda Figueiredo Martins por ter proporcionado as condições de modo a ser possível abordar esta temática como tema da minha dissertação, por todas as suas dicas e esclarecimentos. Quero ainda reconhecer a sua simpatia e a sua disponibilidade.

Muito obrigada

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar os impactos ambientais da produção do butanol considerando três processos produtivos: um que usa fontes fósseis e dois que usam fontes renováveis, nomeadamente palha de trigo e milho. Para o primeiro caso considerou-se o processo oxo e os restantes usaram o processo de produção ABE (acetona, butanol e etanol).

Na primeira etapa estudaram-se e descreveram-se os diferentes processos referidos. A análise do ciclo de vida foi depois aplicada efetuando as quatro fases nomeadamente definição do âmbito e objetivo, inventário, avaliação de impactos e interpretação dos resultados obtidos. O inventário foi efetuado tendo em conta a bibliografia existente sobre estes processos e com o auxílio da base de dados Ecoinvent Versão3 Database™. Na avaliação de impactos utilizou-se o método *Impact 2002 + (Endpoint)*. Concluiu-se que a produção do butanol pelo processo ABE utilizando o milho é a que apresenta maior impacto ambiental e a que produção do butanol pelo processo ABE usando a palha de trigo é a que apresenta um menor impacto ambiental, quando o processo de alocação foi efetuado tendo em conta as massas de todos os produtos produzidos em cada processo.

Foi efetuada uma análise de sensibilidade para a produção de butanol usando palha de trigo e milho relativa aos dados de menor qualidade. No processo da palha de trigo fez-se variar a quantidade de material enviado para a digestão anaeróbia e a quantidade de efluente produzida. No processo relativo ao milho apenas se fez variar a quantidade de efluente produzida. As variações tiveram um efeito pouco significativo (<1,3%) no impacto global.

Por fim, efetuou-se o cálculo dos impactos considerando uma alocação económica que foi executada tendo em conta os preços de venda para o ano 2013 na Europa, para os produtos produzidos pelos diferentes processos. Considerando o valor económico verificou-se um aumento do peso relativo ao butanol, o que fez aumentar significativamente o impacto ambiental. Isto deve-se em grande parte ao baixo valor económico dos gases formados nos processos de fermentação. Se na alocação por massa for retirada a massa destes gases os resultados obtidos são similares nos dois tipos de alocação.

Palavras-Chave

ABE, Butanol, Análise do ciclo de vida, Alocação económica, Análise de sensibilidade, Biocombustíveis.

Abstract

The goal of this work was to analyse and compare the environmental impact of three production methods of butanol. One of them using fossil fuels and the other two using renewable sources such as wheat straw and corn. The first one uses the oxo synthesis and the others use ABE (acetone, butanol and ethanol) fermentation.

First of all, the mentioned processes were studied and described. Then, the life cycle analysis was applied involving four steps: goal and scope definition, inventory analysis, impact assessment and interpretation. The inventory analysis was executed attending to existing studies regarding each process and the Ecoinvent version3 Database. To assess the impacts it was used the Impact 2002+ (endpoint) method. It was possible to conclude that the ABE fermentation using corn presents the highest environmental impact and the ABE fermentation using wheat straw is the one that presents the lowest environmental impact, when the allocation method was based on mass.

A sensitivity analysis was performed for the production of butanol using wheat straw and corn for the lower quality data. In the process using wheat straw it was analysed the variation of the material's amount sent for the anaerobic digestion and the amount of wastewater produced. In the process using corn it was analysed the variation of the amount of wastewater produced. The variations had no meaningful effect in the global impact (<1,3%). Finally the impacts were assessed using an allocation method based on the economic value of the products considering the selling prices for 2013 in Europe, for the products produced in the different processes. Considering the economic value, the relative weight of butanol raised which increased considerably the environmental impact value. This is due to the low economic value of the gases formed in the fermentation process. If the mass of these gases is not considered in the mass allocation method, the results obtained are similar in the two types of allocation.

Keywords

ABE, Butanol, Life cycle assessment, Sensitivity Analysis, Market Value, Biofuels.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. MOTIVAÇÃO DO PRESENTE TRABALHO	2
1.2. OBJETIVOS.....	5
1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE	5
2. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	7
2.1 ENQUADRAMENTO	7
2.2 ENQUADRAMENTO LEGAL.....	12
2.3 BIOCOMBUSTÍVEIS COMO ALTERNATIVA AOS COMBUSTÍVEIS TRADICIONAIS.....	16
2.4 CONSUMO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS	17
2.5 TIPOS DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	22
2.6 BUTANOL	26
3. ANÁLISE DO CICLO DE VIDA	31
4. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BUTANOL.....	37
4.1. PRODUÇÃO DE BUTANOL A PARTIR DE FONTES FÓSSEIS	37
4.2. PRODUÇÃO DE BUTANOL ATRAVÉS DE FONTES RENOVÁVEIS.....	37
4.2.1 TIPOS DE SUBSTRATOS PARA O PROCESSO ABE.....	39
4.2.2 MICRORGANISMOS UTILIZADOS.....	42
4.2.3 PROCESSOS DE FERMENTAÇÃO E MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO	42
4.2.4 LIMITAÇÕES DA FERMENTAÇÃO ABE.....	44
4.2.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BUTANOL USANDO PALHA DE TRIGO EM REATOR FECHADO	45
4.2.6 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BUTANOL, USANDO MILHO EM REATOR FECHADO	46
5. APLICAÇÃO DA ANÁLISE DO CICLO DE VIDA.....	49
5.1 OBJETIVO E DEFINIÇÃO DO ÂMBITO.....	49
5.2 ACV APLICADA À PRODUÇÃO DO BUTANOL UTILIZANDO FONTES FÓSSEIS.....	49
5.2.1 AVALIAÇÃO DE IMPACTES	49
5.2.2 INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS	50
5.3 ACV APLICADA À PRODUÇÃO DO BUTANOL UTILIZANDO PALHA DE TRIGO.....	50
5.3.1 INVENTÁRIO	50
5.3.2 AVALIAÇÃO DOS IMPACTES	51
5.3.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	53
5.3.4 ALOCAÇÃO ECONÓMICA.....	54
5.3.5 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	55

5.4 ACV APLICADA À PRODUÇÃO DO BUTANOL UTILIZANDO MILHO	56
5.4.1 INVENTÁRIO	56
5.4.2 AVALIAÇÃO DE IMPACTES	57
5.4.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	59
5.4.4 ALOCAÇÃO ECONÓMICA	60
5.4.5 INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS	61
5.5 COMPARAÇÃO E INTERPRETAÇÃO FINAL DOS RESULTADOS.....	62
6. CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS DOCUMENTAIS	66

Índice de Figuras

Figura 1- Estado do cumprimento do Protocolo de Quioto	8
Figura 2- Desvios de GEE no período 2008-2012.....	9
Figura 3- Balanço das emissões de GEE em Portugal.....	10
Figura 4- Emissões de GEE, considerando os dados de 1990 dados referência (1990=100).....	11
Figura 5- Gráfico da evolução dos consumos de biocombustíveis na Europa.....	18
Figura 6- Gráfico dos biocombustíveis consumidos.....	19
Figura 7- Mapa dos consumos de Biocombustível no setor do transporte na Europa	20
Figura 8- Escala temporal da produção do butanol	29
Figura 9- Produção o butanol pelo processo oxo.....	37
Figura 10- Processo de produção ABE em reator fechado e recuperação por pervaporação	45
Figura 11- Processo de produção ABE em reator fechado e recuperação por colunas de destilação	46
Figura 12- Esquema das entradas e saídas do processo (palha de trigo)	51
Figura 13- Contribuição dos processos na produção do butanol (palha de trigo).....	52
Figura 14- Contribuição de cada processo da produção de ABE para todas as subcategorias de impacte (palha de trigo)	53
Figura 15- Esquema das entradas e saídas do processo (milho).....	57
Figura 16- Contribuição dos processos na produção do butanol (milho)	58
Figura 17- Contribuição de cada processo da produção de ABE para todas as subcategorias de impacte (milho)	59

Índice de Tabelas

Tabela 1- Impactes ambientais, sociais e económicos dos biocombustíveis.	25
Tabela 2- Propriedades físicas e químicas do butanol.....	26
Tabela 3- Butanol.....	30
Tabela 4- Algumas vantagens e desvantagens da ACV.....	34
Tabela 5- Empresas que produzem butanol com matéria-prima renovável.....	39
Tabela 6- tipo de substratos e respetivos processos.....	41
Tabela 7- Impactes causados durante a produção do butanol.....	50
Tabela 8- categoria de dano.....	52
Tabela 9- Estudo de diferentes cenários (palha de trigo).....	54
Tabela 10- Quantificação das categorias de dano afetadas (palha de trigo).....	55
Tabela 11- Categorias de dano (milho).....	58
Tabela 12- Estudo dos diferentes cenários (milho).....	60
Tabela 13- Quantificação das categorias de dano afetadas (milho).....	60
Tabela 14- Comparação ACV da produção do butanol.....	62

Acrónimos

ABE	-	<i>Acetona-butanol-etanol</i>
ACV	-	<i>Análise do Ciclo de Vida</i>
CAC	-	<i>Comissão das Alterações Climáticas</i>
CELE	-	<i>Comércio Europeu de Licenças de Emissão</i>
CIEC	-	<i>Código dos Impostos Especiais sobre o Consumo</i>
CVO	-	<i>Compostos Voláteis Orgânicos</i>
DGEG	-	<i>Direção Geral de Energia e Geologia</i>
ENAAC	-	<i>Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas</i>
ENE	-	<i>Estratégia Nacional para a Energia</i>
ETAR	-	<i>Estação de Tratamento de Águas Residuais</i>
EUA	-	<i>Estados Unidos da América</i>
GEE	-	<i>Gases com Efeito de Estufa</i>
GPL	-	<i>Gases de Petróleo Liquefeito</i>
IPCC	-	<i>Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas</i>
ISO	-	<i>International Organization for Standardization</i>
ISP	-	<i>Imposto sobre os Produtos Petrolíferos e Energéticos</i>
LCA	-	<i>Life-cycle Analysis ou Life-cycle Assessment</i>
LCI	-	<i>Life-cycle Impact</i>
LNEG	-	<i>Laboratório Nacional de Energia e Geologia</i>
MMT	-	<i>Tricarbonilo Metilciclopentadienilo de Manganês</i>

- PIB - *Produto Interno Bruto*
- PNAC - *Programa Nacional para as Alterações Climáticas*
- PPD - *Pequenos Produtores Dedicados de Biocombustível*
- REPA - *Resource and Environmental Profile Analysis*
- SPOLD - *Sociedade para a Promoção do Desenvolvimento de Ciclo de Vida*
- TdB - *Títulos de biocombustíveis*
- UE - *União Europeia*
- USEPA - *U.S. Environmental Protection Agency*

1. Introdução

Todos os dias é necessária energia na realização das tarefas diárias, quer seja em casa ou no trabalho, bem como no desenvolvimento da economia nos sectores da indústria e dos serviços. Ao longo dos anos o tipo de energia e a forma como é usada tem sido alterada devido a diversos fatores, entre as quais a descoberta de novas fontes de energia, o desenvolvimento da tecnologia, a investigação interligada com o meio ambiente e o uso da energia, por questões económicas e ainda devido ao impacto do seu uso na qualidade de vida e no meio ambiente.

O fogo foi das primeiras fontes de energia a ser utilizada pelo homem[1]. Com a sua descoberta tornou-se possível a ingestão de alimentos confeccionados, em vez de ingerir apenas alimentos coletáveis e consumo de carne crua, a domesticação de animais selvagens e a possibilidade da fixação de grupos humanos conduzindo à destruição de áreas florestais em diversas zonas do globo de modo a tornar possível os espaços habitáveis. Assim começou a alteração do homem no ecossistema de modo a melhorar a sua qualidade de vida.

Outra fonte de energia utilizada desde a antiguidade provinha da força dos animais para realização de inúmeras tarefas na agricultura, construção e transporte de mercadorias e pessoas. Na era industrial as necessidades energéticas alteraram-se começando o Homem a recorrer a combustíveis fósseis¹, como o carvão, petróleo e gás natural (por ordem de utilização), diminuindo o consumo de energia proveniente da combustão da madeira[1].

Atualmente a produção de energia ainda se baseia principalmente na utilização de combustíveis fósseis, tendo surgido contudo uma preocupação mundial no desenvolvimento e implementação de fontes de energia alternativas que fossem tanto sustentáveis como amigas do ambiente.

Pode-se verificar a partir do balanço nacional das emissões de gases com efeito de estufa (GEE) que as atividades com maior relevância nesse aspeto para a economia nacional são, nomeadamente, o setor da energia, processos industriais, solventes e uso de outros produtos, agricultura, resíduos e outro tipo de atividades.

¹ Combustível fóssil deriva da decomposição da fração biodegradável e fossilização de organismos de origem vegetal e animal.

A comunidade e os Estados-Membros, de que Portugal faz parte, deverão procurar reduzir o consumo total de energia, incluindo no setor dos transportes, e aumentar a respetiva eficiência energética[2]. O setor da energia, que engloba as atividades de combustão e as emissões fugitivas de combustível vindo de produtos de petróleo e gás natural, possui as maiores emissões de GEE com 59,954 Mt CO₂e (megatoneladas equivalentes de dióxido de carbono) em 1990 e 80,920 Mt CO₂e em 2010 com medidas adicionais[2].

Segundo a Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG), o setor da eletricidade contribuiu para uma redução das emissões devido à crise instalada no país e devido a medidas de eficiência energética, inclusivamente nas chaminés das centrais térmicas que libertaram menos 33% de dióxido de carbono (CO₂) em 2012[3].

As emissões relativas à indústria também têm vindo a decrescer desde 2005, sendo que as emissões relativas ao uso da energia nas fábricas corresponderam a 7,4 Mt de CO₂ no ano de 2012, menos 30% em relação a 2005. Em 2005 as emissões eram de 10,6 Mt de CO₂, superiores às registadas no ano de 1990, que rondavam os 9,6 Mt de CO₂[3].

Atualmente têm sido criados novos combustíveis e alguns deles estão a ser aperfeiçoados de modo a tornarem-se rentáveis e competitivos com os tradicionais combustíveis fósseis de modo a fomentar o seu uso pelo consumidor, contribuindo para a redução da dependência dos combustíveis fósseis e das emissões de gases com efeito de estufa e sem provocar desequilíbrios sociais ou nos ecossistemas.

A produção de energia enfrenta um desafio, independentemente do tipo de energia, esta deve ser produzida de modo a criar os menores impactes negativos sem danificar o meio ambiente. Hoje em dia, tem-se investido em novas tecnologias e na investigação de modo a alcançar este objetivo, embora por enquanto ainda haja algumas dificuldades a ultrapassar, contudo a comunidade científica e outros agentes intervenientes continuam a trabalhar no sentido de o tornar possível.

1.1. Motivação do presente trabalho

Com o crescimento das cidades e a alteração dos hábitos da sociedade contemporânea a mobilidade tornou-se um tema fulcral. Para facilitar a deslocação das populações criaram-se automóveis e outros meios de transporte, podendo estes ser públicos ou privados, de modo a satisfazer as necessidades da sociedade, no entanto, a maioria deles utiliza combustíveis

fósseis para o seu funcionamento que levanta o problema dos impactes ambientais associados. Estes meios de transporte vieram substituir os antigos meios de transporte, uma vez que os meios de transporte anteriores, como andar a pé ou andar de cavalo, implicava demorar horas ou até mesmo dias para chegar ao destino.

Recentemente todos os meios de transporte necessitam de algum tipo de energia, de combustível, que poderá ser proveniente de diversas fontes. Quando os meios de transporte surgiram, as questões ambientais não eram uma preocupação mas o aumento da população, o desenvolvimento e a vulgarização desses meios de transporte tornaram essas questões fundamentais, sendo necessário avaliar os recursos disponíveis, a poluição causada, os efeitos na saúde, entre outras questões para além dos fatores económicos. Na realidade o setor dos transportes contribui de forma significativa para o consumo de energia e emissão de gases com efeito de estufa como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e do óxido nitroso (N_2O).

Apesar das alterações que foram efetuadas ao longo dos anos, por exemplo nos automóveis, usando tecnologias que permitem a redução do consumo de combustível e das emissões poluentes é necessário continuar a procurar alternativas mais sustentáveis para este setor. Em 1970, foi comprovada a contaminação da população com chumbo (Pb) existente na gasolina. Foi provado cientificamente que o Pb é prejudicial para a saúde humana independentemente da dose administrada, tendo consequências mais graves em embriões e em crianças[4]. A comercialização da gasolina com Pb nos postos de abastecimento é proibida em Portugal desde 1 de Julho de 1999[5]. O Pb contamina o ar, as poeiras, o solo, a água potável e as culturas alimentares, provocando problemas de saúde[6]. Atualmente nos postos de abastecimento de combustíveis é disponibilizado um aditivo substituto do Pb, o Tricarbonilo Metilciclopentadienilo de Manganês (MMT), cuja utilização tinha em 2011 o teor limite de 6 mg de manganês por litro, sendo que a partir de 2014 o teor limite baixou para as 2 mg L⁻¹[5].

Não só é importante perceber as consequências da utilização da energia mas também a forma como a energia é fornecida e se esta é exportada ou importada. A União Europeia (UE) apresenta uma elevada dependência energética o que levanta alguns problemas a nível da segurança no fornecimento de energia. Para resolver este problema e outros, nomeadamente o da poluição causada pela utilização de combustíveis fósseis e o da emissão de gases com

efeito de estufa, a UE alterou a sua política de energia estabelecendo metas e criando incentivos para a incorporação de biocombustíveis nos combustíveis tradicionais.

A comunicação da Comissão de 10 de Janeiro de 2007- “Roteiro das Energias Renováveis no século XXI: Construir um futuro mais sustentável”, evidenciou que 20% para a quota global de energia proveniente de fontes renováveis e 10% da quota para a energia proveniente de fontes renováveis nos transportes seriam objetivos adequados e passíveis de serem alcançados[7].

Nessa medida a diretiva 2009/28/CE de 23 de abril de 2009 preconizou o estabelecimento de objetivos nacionais obrigatórios consentâneos com o objetivo global de 20% de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia para 2020. Para Portugal o objetivo nacional estabelecido é de 31%. Relativamente ao setor dos transportes considerou que o objetivo de 10% para as energias provenientes de fontes renováveis no setor dos transportes para 2020 fosse fixado de igual forma para todos os Estados Membros, para assegurar a coerência nas especificações do combustível[7].

Desta forma, é necessário realizar investimentos no setor das energias renováveis de modo a reduzir a dependência das importações dos combustíveis fósseis e fomentar o uso de tecnologia energética mais avançada.

Outro eixo da atuação é a eficiência energética. A diretiva 2012/27/UE de 25 de Outubro de 2012 relativa à eficiência energética preconiza o objetivo de economizar 20% do consumo de energia primária da União até 2020, em relação às projeções o que permite diminuir as importações de energia e as emissões de gases com efeito de estufa, o que ajudará ao cumprimento dos compromissos internacionais assumidos[8].

Relativamente às emissões de gases com efeito de estufa a meta estabelecida para 2020 pela UE é de menos 20% de GEE relativamente a 1990. Num contexto internacional, pós primeiro período do protocolo de Quioto, poderá ir até menos 30% relativamente aos níveis de 1990.

Tal como referido anteriormente o setor dos transportes contribuiu de forma significativa para o consumo de energia e para a emissão de gases com efeito de estufa. De forma a reduzir as emissões de gases com efeito de estufa a legislação nacional estabeleceu que até 31 de Dezembro de 2020 é necessário reduzir de forma gradual até 10% as emissões de GEE, ao longo do ciclo de vida, por unidade de energia de combustível e de energia elétrica fornecida,

em comparação com as emissões médias registadas na UE em 2010, provenientes de combustíveis fósseis[5].

Dado que a utilização de combustíveis fósseis conduz a elevados impactes ambientais, provocando a emissão de gases com efeito de estufa e de outros poluentes, é importante promover a redução do seu consumo e a utilização de combustíveis mais sustentáveis, em particular no setor dos transportes.

1.2. Objetivos

Pretende-se determinar os impactes ambientais da produção de butanol, para dois processos que usam fontes renováveis, usando a metodologia de ciclo de vida através do método *Impact 2002 + (Endpoint)*. Os impactes determinados serão comparados com os impactes associados à produção do 1-butanol a partir de fontes fósseis. Na determinação dos impactes serão usadas a alocação mássica e a económica e os resultados comparados.

Será realizada ainda uma análise de sensibilidade para os dois processos de produção do butanol de forma a determinar o efeito da variação de algumas grandezas no impacte.

1.3. Organização da tese

A tese é apresentada em três partes fundamentais, os processos para a produção do butanol, a avaliação do impacte ambiental e as respetivas conclusões obtidas através da análise dos resultados.

No primeiro capítulo é efetuado um enquadramento do trabalho a desenvolver e são indicados os objetivos do trabalho. Adicionalmente é feita a descrição da organização da dissertação.

O segundo capítulo aborda a temática dos biocombustíveis, onde é salientada a importância dos combustíveis na sociedade contemporânea, a utilização de biocombustíveis como alternativa aos tradicionais combustíveis, o consumo de biocombustíveis, os diferentes tipos de biocombustíveis existentes e informações sobre um biocombustível específico, o butanol.

No terceiro capítulo é explicada a metodologia da análise do ciclo de vida e alguns métodos existentes para realizar a análise, aborda os métodos de alocação possíveis para a execução da análise do ciclo de vida, e ainda a importância da execução da análise de sensibilidade.

No quarto capítulo são descritos os diferentes métodos de produção do butanol, nomeadamente a produção a partir de fontes não renováveis e renováveis.

No quinto capítulo é aplicada a metodologia da análise do ciclo de vida aos diferentes processos de produção do butanol, explicitando o objetivo e definição do âmbito, o inventário, a avaliação de impactos ambientais correspondentes, é executada a alocação económica e a análise de sensibilidade. Por fim, é efetuada a interpretação dos resultados obtidos.

Para finalizar são apresentadas as principais conclusões deste relatório no sexto capítulo.

2. Biocombustíveis

2.1 Enquadramento

No final do século XX a sociedade despertou para o interesse pelo meio ambiente, pelas emissões de gases que potenciavam o efeito de estufa e pelas alterações climáticas, consequência de cada uma das suas ações realizadas no seu dia-a-dia e em diversos setores como a indústria, a agricultura e nas habitações, devido à utilização exaustiva de combustíveis de origem fóssil. A década de 1990 foi a mais quente, desde que existem registos[9].

No ano de 1992 na Cimeira da Terra, Conferência das Nações Unidas, foi criada a Convenção Quadro das Nações Unidas para as Alterações Climáticas, para a qual contribuiu o trabalho desenvolvido pelo Painel Intergovernamental para as alterações climáticas (IPCC)[10]. O objetivo dessa convenção era evitar a ocorrência de interferências antropogénicas perigosas no sistema climático, preconizando que as emissões de gases com efeito de estufa voltassem aos valores registados em 1990. Nesta convenção participaram mais de 160 governos[11].

Nos últimos anos todos os Estados Membros da EU tem sido incentivados a investir cada vez mais nas energias renováveis e a diminuir os seus consumos de energia e as emissões de GEE. Foram criadas iniciativas e metas para todos os Estados-Membros de modo a consciencializar as populações e a indústria, a preservar as matérias-primas e a tomar decisões mais sustentáveis de forma a não prejudicar as gerações futuras.

Em 1995 os países compreenderam que existe um impacto significativo das ações antropogénicas no clima global e que as ações entretanto implementadas não eram suficientes. Desde 1997 tem sido adotado o protocolo de Quioto.

O Protocolo de Quioto (PQ) foi adotado no Japão em 1997, sendo um acordo que comprometia os países do hemisfério Norte a reduzir as emissões de gases de estufa. O PQ tornou operacional e deu eficácia jurídica aos objetivos impostos na Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas, através do estabelecimento de compromissos quantificados de limitação ou redução dos seis principais GEE (CO₂, CH₄, N₂O, hidrofluorcarbonetos (HFCs), perfluorcarbonetos (PFCs), hexafluoreto de enxofre (SF₆)), de modo a reduzir as emissões de GEE em 5% abaixo dos níveis registados em 1990, durante o período de 2008 até 2012[12][10].

O aumento da utilização da energia produzida a partir de fontes de energia renováveis é essencial para o cumprimento do protocolo de Quioto.

Com a retificação do Protocolo de Quioto em 2001, a União Europeia ficou com uma meta única de -8%, a qual foi distribuída através de metas específicas para cada Estado Membro. No quadro da UE e das obrigações decorrentes do PQ, Portugal deveria limitar o aumento das suas emissões em 27% em comparação com os dados registados em 1990[2]. Portugal obteve 19%, em que não foi descontado o efeito da absorção de CO₂ por parte das florestas[3].

A figura 1 demonstra o estado do cumprimento do PQ em Portugal no período de 2008 até 2012, apresentando o montante de emissões atribuídas em Mt CO₂e, a Estimativa Nacional das Emissões de GEE expresso em Mt CO₂e para cada ano.

A quantidade atribuída para cada ano é um valor constante de 76,39 Mt CO₂e, para o período 2008-2012, como ilustra a figura 1. Portugal conseguiu obter emissões GEE abaixo do valor limite, como se pode concluir ao comparar as quantidades atribuídas com as estimativas nacionais das emissões, exceto no ano de 2008 em que a estimativa nacional excedeu a quantidade atribuída.

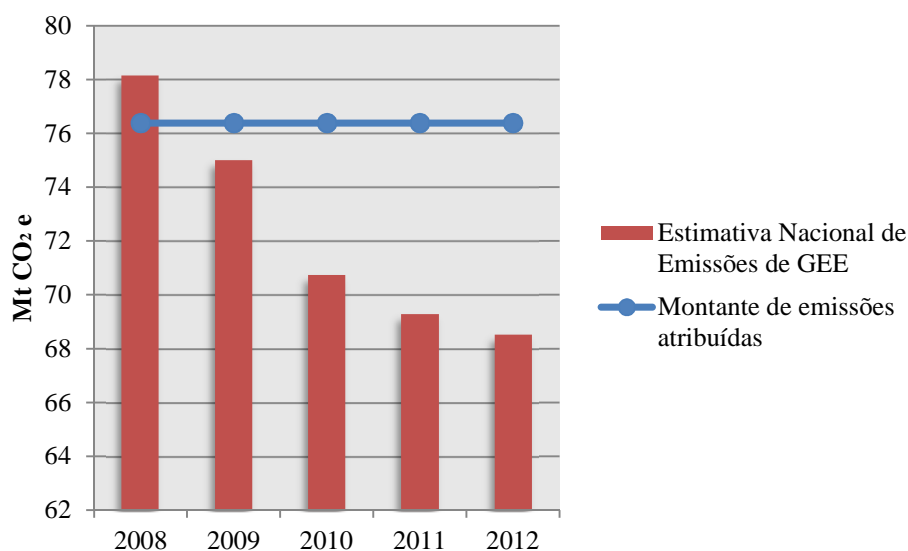


Figura 1- Estado do cumprimento do Protocolo de Quioto[13]

Existe um outro método para verificar o cumprimento do Protocolo através da contabilização dos desvios. Os Desvios são calculados como a diferença da estimativa nacional de emissões de GEE (incluindo a componente sumidouros de carbono) e a quantidade atribuída, expresso em Mt CO₂e. Se a diferença obtida for dividida pela quantidade atribuída obtém-se o desvio

relativo expresso em percentagem. Desde 2009 que os desvios são negativos, o que indica que foi cumprido o PQ. Os valores dos desvios e do Fundo Português de Carbono, desde de 2008 até 2012, são apresentados na figura 2.

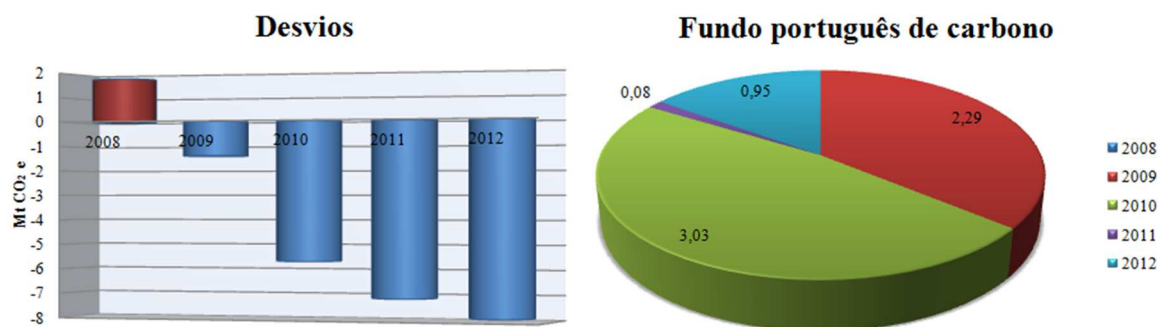


Figura 2- Desvios de GEE no período 2008-2012[13]

Também é possível calcular o indicador do cumprimento de Quioto, ou desvio face à meta nacional (ICQ) que pode ser apresentado em Mt CO₂e ou em percentagem, sendo calculado de acordo com as expressões (1) e (2) respetivamente [13]:

$$ICQ = \sum_{i=1}^N E - \sum_{i=1}^N Q - \sum_{i=1}^N FCP. \quad (1)$$

$$ICQ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^N E - \sum_{i=1}^N Q - \sum_{i=1}^N FCP}{\sum_{i=1}^N Q} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

E - Estimativa de emissões de gases com efeito de estufa

Q- Quantidade atribuída

FPC - Fundo Português de Carbono

N - número de anos do período

Se o indicador apresentar valores positivos significa que corresponde a um défice do cumprimento dos objetivos nacionais, sendo necessário reduzir as emissões. Em 2008 o indicador era de 2,3%, entre os anos 2009 até 2012 o défice permaneceu negativo e passou de -1,26% para -6,96% [13].

Ao analisar a figura 3 é possível identificar o objetivo da legislação europeia e da portuguesa, em reduzir as emissões nas atividades da indústria da energia e dos transportes uma vez que possuem os valores mais elevados de emissões de CO₂. Com os dados existentes na figura,

é perceptível verificar que para Portugal, os setores que provocam maior impacto nas emissões totais quer no ano 1990, ano 2010 e 2011, são:

- Setor da indústria da energia;
- Setor dos transportes, que engloba a aviação, setor Rodoviário, setor ferroviário, e setor marítimo.

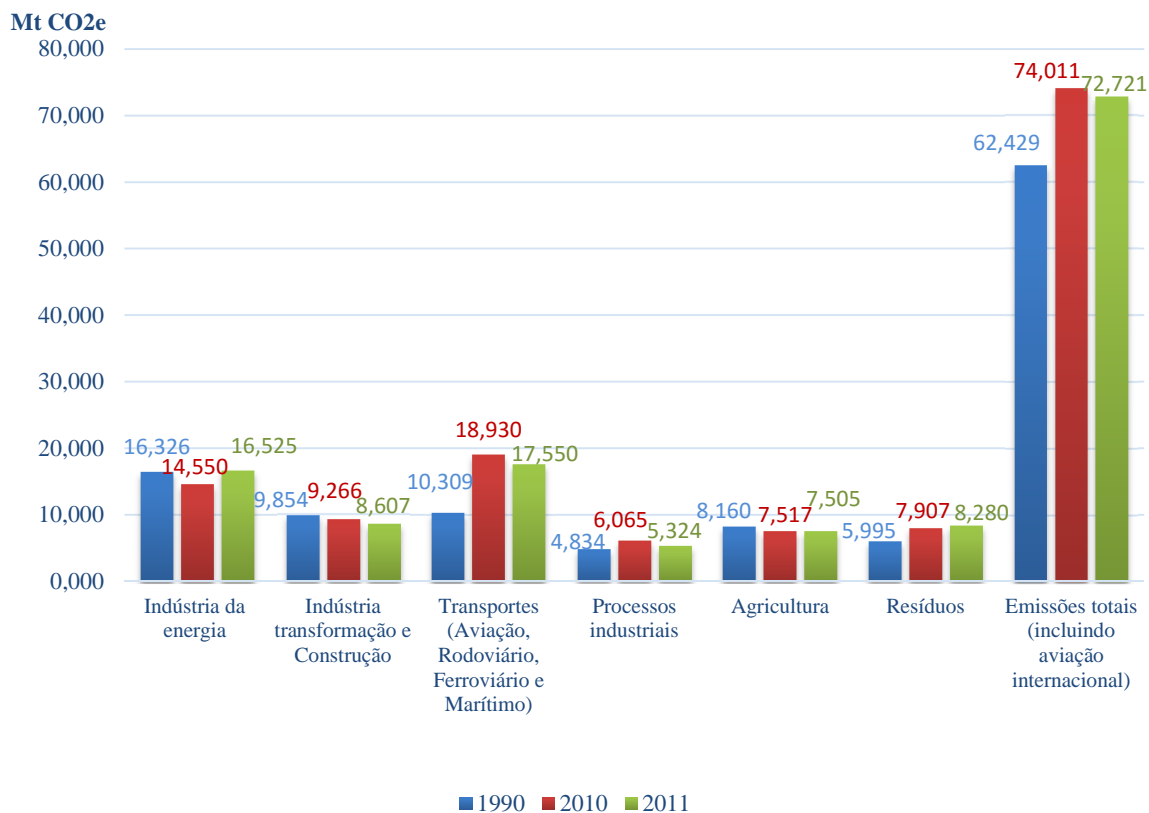


Figura 3- Balanço das emissões de GEE em Portugal[14]

A figura 4 demonstra a evolução das emissões de GEE, para Portugal e para a UE com 28 estados membros, concluindo que as emissões médias da UE são inferiores às registadas em Portugal. Portugal poderia aumentar as suas emissões até 27%, que corresponde à linha da Meta Portuguesa para 2012, entre 1999 e 2008, os consumos foram superiores a esse valor.

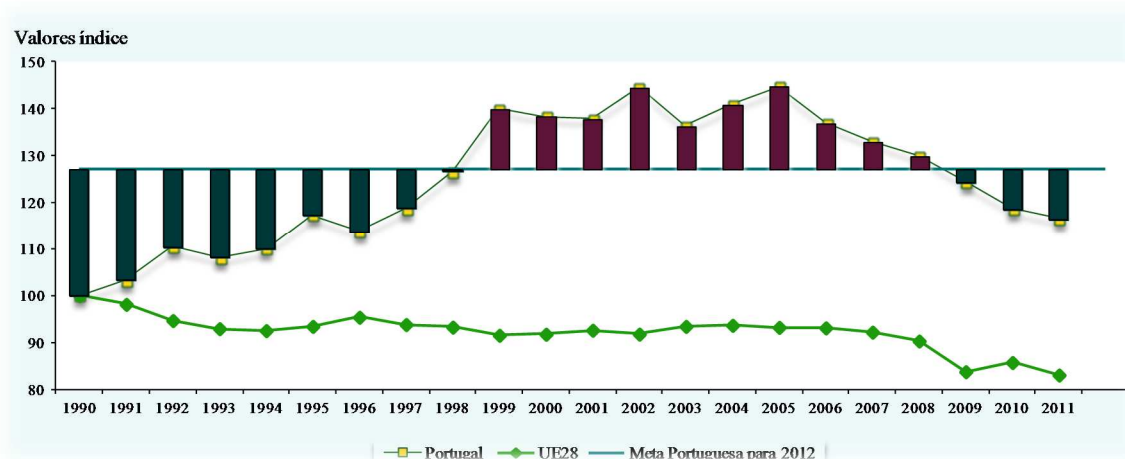


Figura 4- Emissões de GEE, considerando os dados de 1990 dados referência (1990=100)[14]

Durante os anos de 2006 e 2012, existiu uma trajetória decrescente. Em 2012 as emissões de GEE cresceram de 14,9% em relação às emissões registadas em 1990, permanecendo abaixo da meta dos 27% para o ano 2012, estabelecido pelo PQ, ou seja cumpriu com a meta estabelecida[14].

Na UE, constituída por 28 membros, houve uma diminuição das emissões em relação a 1990, tendo-se registado um valor 17,9% abaixo do nível de 1990 em 2012[14].

No ano de 2011, o setor dos transportes em Portugal teve um peso maior nas emissões de GEE representando 24,1%, enquanto na UE o setor foi responsável por 19,6% do total de emissões GEE. Na UE o setor da energia foi responsável por 30,0% das emissões, enquanto em Portugal foi de 22,7%. No ano de 2012 o CO₂ foi o principal responsável, representando 70% das emissões[14].

Para a UE ser sustentável necessita de fazer uma utilização racional de energia de elevada eficiência, apostar em energias renováveis e em novas tecnologias, quer no setor empresarial quer no quotidiano da sociedade.

A interligação entre países facilita a integração de eletricidade produzida a partir de fontes renováveis, para além de proporcionar maior variedade de energia, podendo reduzir os custos neste setor, encorajar a concorrência de modo a reduzir preços e apoiar o desenvolvimento das redes de distribuição[7].

A incorporação de medidas de utilização racional de energia faz com que se consuma menos energia logo origina menores emissões de CO₂, uma vez que grande parte da energia é

proveniente de fontes fósseis. Para que estas medidas sejam implementadas, foram definidas metas para os Estados-Membros de modo a reduzir o seu consumo de energia e as emissões de GEE de forma progressiva.

2.2 Enquadramento legal

O decreto-lei n.º117/2010 de 25 de Outubro de 2010 estabelece os critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e de biolíquidos e os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para o período de 2011 a 2020, de acordo com as Diretivas n.º2009/28/CE de 23 de Abril de 2009 e a Diretiva 2009/30/CE de 23 de Abril de 2009[15]. Este decreto é aplicável para os produtores de biocombustíveis e biolíquidos e comercializadores de combustíveis, líquidos ou gasosos, utilizados nos transportes terrestres. Este decreto-lei foi, no entanto, alterado pelo Decreto-Lei n.º6/2012 de 17 de Janeiro no que concerne aos limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos 2011 a 2020.

O decreto-lei n.º142/2010 de 31 de Dezembro de 2010 define o biocombustível como um combustível utilizado para os transportes, que pode apresentar-se no estado líquido ou gasoso, sendo este produzido a partir de biomassa[5].

Para 2020 existem três objetivos fundamentais para serem cumpridos pela UE, como reduzir 20% das GEE em comparação com os registos de 1990, aumentar o consumo de energia renovável em 20% e ainda aumentar a sua eficiência energética em 20%[16]. A UE está disposta a passar de 20% para os 30%, na redução das emissões de GEE, se os países desenvolvidos e em desenvolvimento se comprometerem a realizar um esforço global nas suas emissões.

O pacote Energia-Clima da UE que estabelece as metas referidas anteriormente, também designado por estratégia “20-20-20”, é um conjunto de documentos legislativos que tem como objetivo assegurar que União Europeia atinga os seus objetivos para 2020, relativamente ao clima e à energia. Este pacote aborda as políticas energéticas e climáticas, tornando possível o combate contra as mudanças climáticas, o aumento da segurança energética na UE e o fortalecimento da competitividade proporcionando ao mesmo tempo novos postos de trabalho.

O pacote da Energia-Clima possui quatro medidas essenciais[16]:

- Reforma do Sistema de Comércio de Emissões da UE: esta reforma é fundamental para reduzir as emissões de gases de modo a que até 2020 as emissões sejam de 21% abaixo dos valores registados em 2005;
- A decisão sobre a partilha do esforço, em setores não cobertos pelo comércio das emissões[17]: esta medida é importante uma vez que cerca de 60% das emissões totais da UE são de setores não abrangidos pela Reforma do Sistema de Comércio e Emissões, como é o caso da habitação, agricultura, resíduos e transporte.
- Metas nacionais para as energias renováveis até 2020: são realizadas de acordo com a Diretiva Energias Renováveis (Diretiva 2009/28/CE de 23 de Abril de 2009. As metas para os Estados-Membros, de modo a aumentar a produção de energia a partir de fontes renováveis, variam de 10% (para Malta) a 49% (para a Suécia). Estas metas irão ajudar a atingir as metas estabelecidas para as energias renováveis globalmente (20%) e para o setor dos transportes (10%) e ainda contribuir para a redução das emissões de GEE e da dependência energética externa da UE.
- Captação e armazenamento do Carbono: Será realizada de acordo com a diretiva (2009/31/CE de 23 de abril de 2009) que cria um quadro jurídico para a captação e armazenamento do carbono, em que este é captado nos processos industriais e armazenado em formações geológicas subterrâneas. Esta diretiva abrange o armazenamento de CO₂ em formações geológicas e estabelece requisitos que se aplicam a toda a vida útil dos locais de armazenamento.

O pacote Energia-Clima não aborda diretamente a questão da eficiência energética. Recorrendo ao Plano de eficiência Energética 2011 e à Diretiva Eficiência Energética, foi realizado, em Março de 2011, um roteiro para uma economia baixo carbono que seja competitiva em 2050 e que estabeleça uma trajetória para atingir uma redução muito maior de GEE, 80-95% em 2050, face aos níveis de 1990[18]. Estas reduções serão realizadas no setor da energia, indústria, transportes, construção e agricultura.

Para que a temperatura do planeta estabilize a 2°C abaixo da temperatura média pré-industrial, é preciso reduzir significativamente as emissões de CO₂ e outros GEE até 2050, tendo como referência os dados de 1990[18]. Os países da UE deverão reduzir cerca de 80 a 95% até 2050. Até 2050 possuem etapas intermédias que impõe a redução de 25% até 2020, redução de 40% até 2030 e redução de 60% até 2040[18].

Este esforço deveria ser acompanhado por todas as economias principais de modo a evitar o aquecimento global e a atingir a meta dos 2°C. A nível nacional foi elaborado o Roteiro

Nacional de Baixo Carbono que está alinhado com os objetivos da UE para este domínio. Para complementar as medidas estipuladas para a redução dos GEE e para aumentar o consumo de energias renováveis, a nível nacional, foram criadas regras com os requisitos mínimos, para a utilização de energia provenientes de fontes renováveis, em edifícios novos e renovados, proporcionando um aumento na utilização da energia de origem renovável[7].

O governo Português criou em 2010, a Estratégia Nacional para a Energia, também conhecido como ENE 2020, que foi definida de acordo com a Resolução do Conselho de Ministros n.º29/2010 de 15 de Abril de 2010, para aumentar a competitividade, o crescimento e a independência energética e financeira, e ainda assegurar a segurança de abastecimento. O ENE 2020 possui os seguintes objetivos, que deverão ser cumpridos até ao ano de 2020[19]:

- Redução da dependência energética do país para com os países exportadores de petróleo, em 74%, de modo a torná-lo mais independente dos combustíveis fósseis;
- Garantir o cumprimento dos compromissos estipulados pelas diretivas europeias relacionadas com o combate às alterações climáticas, em que Portugal deverá ter 60% da eletricidade produzida por fontes renováveis e que 31% do consumo energia final seja proveniente de fontes renováveis e ainda reduzir os consumos finais de energia em 20%. Estas estratégias estão discriminadas no pacote Energia-Clima 20-20-20;
- Reduzir em 25% o saldo importador energético com a energia produzida com fontes endógenas;
- Criar novos postos de trabalho e consolidar um *cluster* energético no setor das energias renováveis em Portugal, fazendo crescer o impacto no Produto Interno Bruto (PIB) para 1,7% até 2020;
- Desenvolver um *cluster* industrial ligado à eficiência energética;
- Promover o desenvolvimento sustentável de modo a proporcionar o cumprimento das metas de redução das emissões assumidas por Portugal no quadro Europeu.

A ENE 20 possui dez medidas para melhorar a economia portuguesa e criar novos postos de trabalho, apostar na investigação e desenvolvimento tecnológico e ainda aumentar a eficiência energética. Com o incentivo da utilização de tecnologias mais eficientes durante o processo da produção, transporte e consumo da energia, faz diminuir o desperdício e promovem-se comportamentos mais sustentáveis e responsáveis.

A ENE 2020 contempla cinco eixos [20]:

- Agenda para a competitividade e crescimento e a independência energética e financeira;
- Aposta nas energias renováveis;
- Promoção da eficiência energética;
- Garantia da segurança de abastecimento;
- Sustentabilidade económica e ambiental.

Estes aspetos contribuem para reforçar a segurança do abastecimento energético e para cumprir os compromissos estipulados no âmbito da União Europeia decorrentes do PQ e para o Cumprimento do Plano de Ação para as Energias Renováveis e do Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC).

O PNAC é um instrumento importante para a definição da estratégia para o cumprimento dos compromissos da limitação das emissões de GEE para Portugal[2]. O PNAC de 2006 caracteriza a evolução das emissões de GEE perante os cenários de conjuntura macroeconómica e identifica as políticas e medidas nos setores relevantes para o efeito, e ainda impõe medidas de referência e medidas adicionais.

Posteriormente foi criado o PNAC 2020, um novo plano relativo às alterações climáticas durante 2013 até 2020, dando resposta à limitação de emissões para os setores não abrangidos pelo Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE). Este plano pretende reforçar medidas, políticas e instrumentos estabelecidos pelo PNAC 2006[21].

O PNAC 2020 identifica as políticas, medidas e instrumentos que os setores podem usar, o financiamento e o método de monitorização e controlo, tendo em conta a limitação de emissões para setores não abrangidos pelo CELE[21]. Este plano é elaborado tendo em conta a Resolução do Conselho de Ministros n.º93/2010 de 26 de Novembro[21].

Para auxiliar o PNAC 2020, foi elaborado um Roteiro Nacional de Baixo Carbono, conhecido como RNBC, define as políticas e as metas a atingir de modo a controlar as emissões de GEE até 2050. Este novo Roteiro torna exequível a redução de custos energéticos e promove a sustentabilidade na redução de GEE e promove o aumento da eficiência energética, a utilização de fontes renováveis e gestão eficiente dos recursos e a realização de investimentos associados à economia de baixo carbono, com a finalidade da

sustentabilidade, eficiência e competitividade. O Roteiro Nacional de Baixo Carbono faz uma previsão global das emissões de GEE para os anos 2020, 2030, 2040 e 2050[21].

É importante referir o papel desempenhado pela Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas (EN AAC). A EN AAC resultou de um processo de análise e de consulta interministerial, conduzido pela Comissão para as Alterações Climáticas (CAC), tendo sido adotada com a Resolução de Conselho de Ministros n.º24/2010 de 1 de Abril de 2010. A EN AAC possui uma estrutura flexível e dinâmica, permitindo a rentabilização de recursos, criando e reforçando parcerias[22].

Esta estratégia tem como objetivo informar, sensibilizar, divulgar e participar, identificar e definir prioridades e aplicar medidas (são monitorizadas e controladas), e ainda cooperar a nível internacional. A EN AAC intervêm nos setores de ordenamento do território, recursos hídricos, segurança, saúde humana, energia e indústria, biodiversidade, zonas costeiras, agricultura, florestas e pescas e ainda no turismo[22]. Pelo facto de esta estratégia identificar medidas de adaptação de cada setor, não significa que não contempla as relações existentes entre setores, uma vez que estão todos interligados.

Relativamente às metodologias utilizadas pela EN AAC, estas são definidas tendo em conta cenários climáticos e socioeconómicos, de modo a antecipar um conjunto de possíveis impactes no futuro identificando eventuais oportunidades. A resposta às alterações climáticas consiste num processo iterativo de gestão do risco, que contempla a adaptação e a mitigação², tendo em conta os prejuízos, benefícios, sustentabilidade, equidade e a atitude perante o risco[22].

2.3 Biocombustíveis como alternativa aos combustíveis tradicionais

Nos últimos 10 anos a UE proporcionou incentivos para a produção de biocombustível, de modo a fomentar a utilização de biocombustíveis em vez de combustíveis de origem fóssil, de forma a reduzir os consumos de combustíveis fósseis.

A incorporação dos biocombustíveis nos transportes ajudará a atingir a meta estabelecida para Portugal de 31% do consumo final de energia com origem renovável, o que contribuirá para a redução das emissões de GEE[15]. É importante a existência de diversificação na

² Estas medidas têm como objetivo eliminar ou reduzir significativamente o risco, potenciar os benefícios, reduzir ou mitigar as consequências de fenómenos provocados devido às alterações climáticas.

origem da energia primária e para a redução da dependência energética externa em relação aos produtos derivados do petróleo, de forma a cumprir os objetivos discriminados na ENE 2020.

Os biocombustíveis podem ser obtidos por diversas matérias-primas, entre as quais óleos usados, gorduras de animais, alimentos, vegetação e microrganismos. Ao utilizar milho ou outro tipo de matéria-prima que possa ser considerado alimento, isso pode ocasionar impactos negativos a nível social devido ao aumento do preço provocado pela sua procura. Para além disso necessita de um elevado espaço para satisfazer as necessidades de produção, ou seja o espaço deverá ser desflorestado para as plantações originando impactos nefastos para o ambiente porque ao destruir um espaço florestal pode-se contribuir para o aumento das concentrações de dióxido de carbono e de outros gases. Desta forma a UE cria incentivos de forma a se produzir biocombustível, que não provoque conflitos sobre os terrenos/culturas a serem utilizados para a produção de energia em vez de serem utilizados para a alimentação, e que seja o mais sustentável possível.

A legislação portuguesa incentiva a existência de Pequenos Produtores Dedicados (PPD) de biocombustível, uma vez que estão isentos de impostos sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP), como é descrito no Código dos Impostos Especiais sobre o Consumo (CIEC)[23].

A incorporação de biocombustíveis possui inúmeras vantagens e algumas adversidades, mas pode contribuir para uma melhor qualidade de vida em comparação com as energias não renováveis apesar de atualmente ainda ser necessário desenvolver novas tecnologias de modo a melhorar os processos e por sua vez diminuir os custos de produção. A legislação para os biocombustíveis é relevante para a redução de GEE para a atmosfera, como é o caso do CO₂. Evita ainda a rejeição de óleos alimentares e de gorduras de animais para as águas residuais, sendo estes aproveitados para produção de energia, constituindo uma alternativa mais sustentável.

2.4 Consumo dos biocombustíveis

A produção de biocombustíveis tem sofrido um aumento devido aos incentivos criados nesse setor e devido às oscilações do preço de barril do petróleo. É de salientar que a produção de

biocombustíveis origina postos de trabalho no país, consegue proporcionar valores competitivos com os preços de petróleo, uma vez que o petróleo é importado para o nosso país e sofre variações de preço ao longo dos tempos.

Os biocombustíveis podem ser comercializados puros ou em mistura com os combustíveis fósseis. Os produtores de biocombustíveis podem vender biocombustível no estado puro, para a utilização em frotas de transporte de passageiros ou mercadorias[15].

Na Figura 5 são apresentados os consumos de biocombustíveis para toda a União Europeia, em tonelada equivalente de petróleo (tep), desde de 2002 até 2013. Os consumos aumentaram lentamente entre 2002 até 2004. O aumento do preço do barril de petróleo em 2004 originou maior procura de biocombustíveis. Os preços do barril do petróleo continuaram a subir de uma forma brusca até ao ano de 2012, originando grandes consumos de biocombustíveis durante esse período.

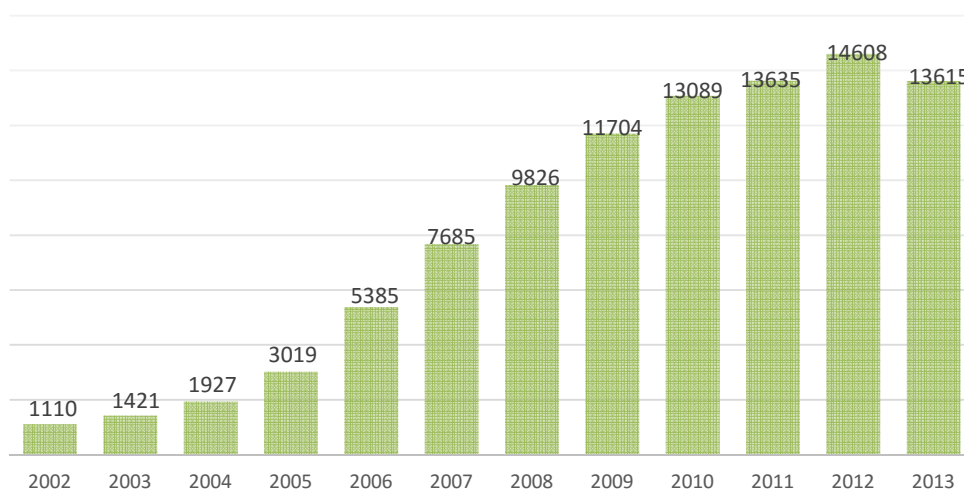


Figura 5- Gráfico da evolução dos consumos de biocombustíveis na Europa[24]

Existem diversos tipos de biocombustíveis, no entanto o biocombustível mais produzido e consumido é o biodiesel, tal como apresentado na figura 6 que apresenta dados referentes à UE em 2013. Nessa figura verifica-se que o biodiesel corresponde a 79,0% do total de biocombustível, seguindo-se o bioetanol com 19,9% e os restantes 1.1% englobam o Biogás e outro tipo de combustíveis como é o caso do Butanol.

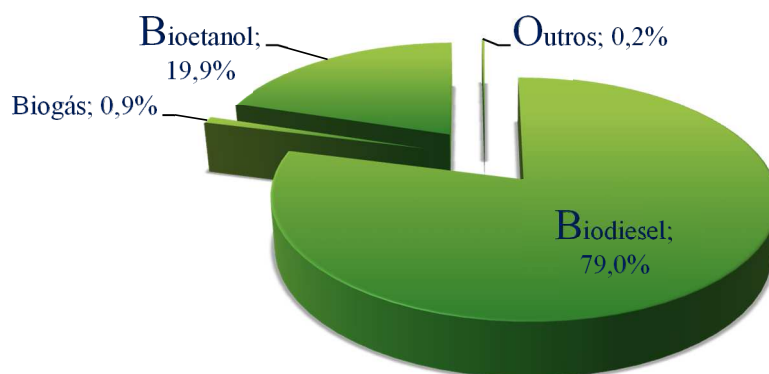


Figura 6- Gráfico dos biocombustíveis consumidos[24]

É importante a produção de biocombustível desde que seja executada de uma forma sustentável. O Decreto-Lei n.º6/2012 de 17 de Janeiro de 2012 define metas de incorporação de biocombustíveis. Essas metas variam ao longo dos anos aumentando a injeção de biocombustível em derivados de petróleo, desde o ano de 2011 até ao ano 2020, sendo expectável que seja executada da seguinte forma[25]:

- No ano 2011 e 2012 deve existir 5,0% de biocombustível;
- No ano 2013 e 2014 deve existir 5,5% de biocombustível;
- No ano 2015 e 2016 deve existir 7,5% de biocombustível;
- No ano 2017 e 2018 deve existir 9,0% de biocombustível;
- No ano 2019 e 2020 deve existir 10,0% de biocombustível.

As exceções às metas de incorporação dizem respeito ao gás de petróleo liquefeito (GPL) e ao gás natural.

Na figura 7 são apresentados os consumos totais de biocombustível no setor dos transportes na Europa (13615,4 ktep), existindo países com consumos mais elevados do que outros, devido aos incentivos que são criados em cada país e aos seus hábitos de consumo.

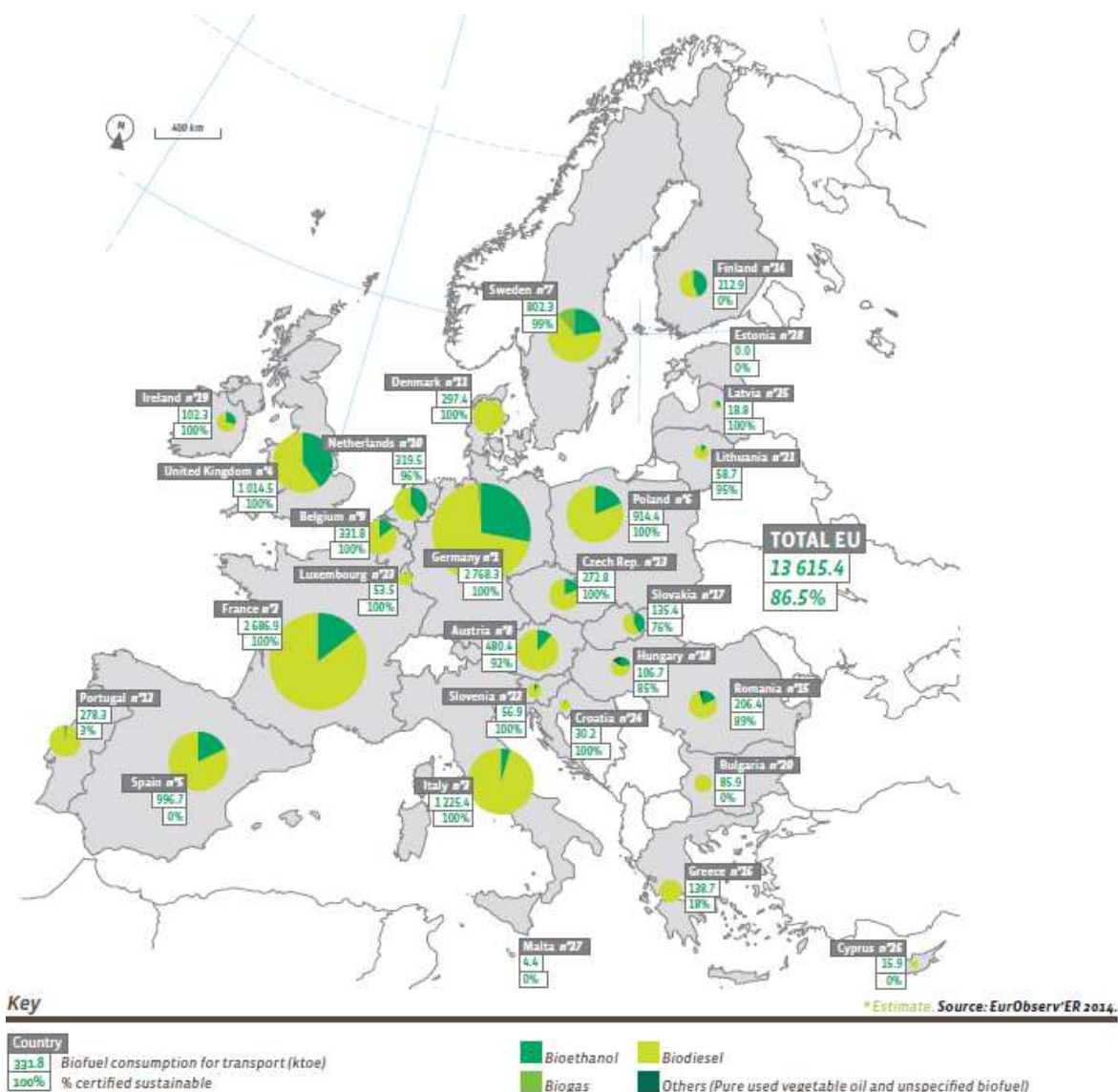


Figura 7- Mapa dos consumos de Biocombustível no setor do transporte na Europa[24]

Ao analisar os dados existentes no mapa verifica-se que em todos os países se consome biodiesel, mas com percentagens diferentes, com a exceção da Estónia que não consome. A Bulgária, Malta, Chipre, Grécia e a Dinamarca apenas consomem biodiesel enquanto a Alemanha, Suíça, Roménia e Hungria consomem três ou mais tipos de combustíveis. Os restantes países consomem apenas biodiesel e bioetanol.

Mais importante que o consumo de biocombustíveis é o consumo de sustentabilidade. Pelo facto de um país consumir biocombustíveis não garante que estes sejam sustentáveis, como é o caso de Espanha, Finlândia e Chipre[24].

Foi necessário estabelecer critérios de sustentabilidade na produção de biocombustíveis e de biolíquidos³, com o objetivo de salvaguardar espaços ricos em biodiversidade, espaços protegidos ou para a proteção de espécies que sejam consideradas ameaçadas ou em vias de extinção[7].

De acordo com o decreto-lei n.º117/2010 de 25 de Outubro de 2010, o biocombustível e o biolíquido não é sustentável se for proveniente de matérias-primas provenientes de terrenos ricos em biodiversidade ou produzidos com matérias-primas provenientes de terrenos com elevado teor de carbono[15].

Para além de serem um biocombustível devem contribuir para a redução das emissões de GEE. Segundo este critério os biocombustíveis e biolíquidos são considerados sustentáveis quando a redução mínima de emissões de gases com efeito de estufa resultantes da sua utilização, em comparação com o combustível que visam substituir corresponde a [15]:

- 35% Até 31 de Dezembro de 2016;
- 50% Para os provenientes de instalações que entrem em funcionamento após 1 de Janeiro de 2011;
- 50% A partir 1 de Janeiro de 2017;
- 60% A partir de 1 de Janeiro de 2018 para os biocombustíveis provenientes de instalações cuja produção tenha iniciado a 1 de Janeiro de 2017.

Compete ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) a coordenação do processo de verificação do cumprimento dos critérios de sustentabilidade dos lotes de biocombustíveis e biolíquidos consumidos de acordo com os critérios estabelecidos pelo decreto-lei 117/2010 de 25 de Outubro de 2010. O LNEG possui uma base de dados com as entidades produtoras e incorporadoras de biocombustíveis e de biolíquidos e informações sobre as matérias-primas e a origem das matérias-primas utilizadas pelas entidades produtoras.

O LNEG ou uma entidade competente para o efeito, realizam inspeções necessárias às instalações de produção de biocombustível e biolíquidos, e posteriormente emitem o certificado, como comprovativo do cumprimento dos critérios[15].

³ De acordo com o decreto-lei n.º117/2010 de 25 de Outubro de 2010, um biolíquido, é um combustível líquido, produzido através da biomassa, com fins energéticos, para a produção de eletricidade, aquecimento e arrefecimento, não sendo este destinado para o setor dos transportes[15].

A DGEG é a entidade competente pela supervisão dos procedimentos efetuados pela entidade coordenadora da verificação dos critérios de sustentabilidade[26].

2.5 Tipos de biocombustíveis

A escassez do petróleo, o aumento do preço do barril de petróleo e os novos métodos de prospeção do petróleo que são cada vez mais dispendiosos, visto que estão a explorar locais em que o fluido é de difícil acesso, uma vez que permanece a grandes profundidades ou em locais cada vez mais recônditos, proporciona um aumento da procura de alternativas aos combustíveis fósseis.

Para combater este problema, foram criados combustíveis provenientes de matérias-primas mais sustentáveis, que podem apresentar no estado líquido ou gasoso, e muitas vezes classificados como de primeira geração, segunda geração e terceira geração. A primeira geração engloba a produção de bioetanol e de biodiesel, que são obtidos com produtos alimentares como a soja, beterraba e cereais. Esta categoria também engloba a produção de óleo vegetal que pode ser utilizado no estado puro em determinadas máquinas[24]. A produção do biogás (aparece ocasionalmente na forma de biometano) baseia-se em processos de digestão anaeróbia, sendo o biogás posteriormente purificado. Este combustível tem a particularidade de poder ser obtido quer pelos resíduos da fermentação quer por produtos alimentares.

A segunda geração retrata um setor vocacionado para a energia que não usa produtos alimentares. Estes conseguem obter bons rendimentos e são mais ecológicos no que diz respeito às emissões de gases que provocam efeito de estufa, porque conseguem utilizar a lignocelulose, que está presente nas plantas. Pode-se utilizar matérias em estado bruto como é o caso de paus, resíduos agrícolas ou florestais resultantes das podas, ou até de plantas que obtêm um crescimento rápido, como é o exemplo da *miscanthus*[24]. Estes são capazes de produzir álcoois e bioetanol, e alguns poderão permitir obter biodiesel.

A terceira geração inclui a produção de combustível com algas cujos óleos podem ser transformados em biodiesel e em outros combustíveis. Atualmente não existe tecnologia que consiga competir com as restantes gerações referenciadas.

Em Portugal, está estabelecido pelo decreto-lei n.º 142/2010 de 31 de dezembro de 2010, que a gasolina deverá conter um teor máximo de oxigénio (O₂) de 2,7% m.m⁻¹ e um teor

máximo de etanol⁴ de 5% v.v⁻¹ (até 2013), enquanto o gasóleo não possui um teor máximo para o etanol[5]. O decreto-lei n.º142/2010 de 31 de Dezembro de 2010 impõe valores de tensão de vapor (expresso em kPa) consoante o teor de bioetanol existente na composição da gasolina.

Como foi retratado anteriormente, o biodiesel é o combustível líquido mais consumido na Europa, podendo ser obtido através de óleos alimentares (podem ser os óleos alimentares usados das habitações ou de espaços comerciais) ou óleos de plantas, como as sementes de soja ou óleo de palma, e ainda as gorduras de animais. É usado em equipamentos a *diesel* e é usualmente misturado com o *diesel*.

Entre as alternativas de novas fontes energéticas sustentáveis desenvolvidas nos últimos anos, a biomassa tem-se destacado das restantes, prometendo eficiência energética de forma renovável, sustentável e ecológica, quando gerida de forma sustentável ao longo do tempo. A sua utilização na produção energética pode obter um balanço de emissões de CO₂ praticamente nulo, dependendo do método de produção utilizado, reduzindo a poluição atmosférica, nos solos, nos cursos e reservas de água, prevenindo também riscos ambientais, como incêndios florestais.

De acordo com o decreto-lei n.º 117/2010 de 25 de Outubro de 2010 a biomassa é uma fração biodegradável, quer de produtos, resíduos ou detritos de origem biológica (podem ser provenientes da agricultura, incluindo substâncias de origem animal e vegetal, da exploração florestal e de indústrias). Podem ser incorporadas as substâncias resultantes da pesca, agricultura e fração biodegradável existente nos resíduos industriais e urbanos. A finalidade da biomassa neste caso é a produção de energia[15].

A biomassa permite obter energia que pode ser utilizada para gerar calor, eletricidade ou servir de combustível para veículos. Existem instalações que geram eletricidade com relva, madeira ou por outro tipo de matéria-prima.

Atualmente existe um enorme interesse em desenvolver novos métodos para produzir etanol através da biomassa com elevado conteúdo de celulose. Este etanol pode ser produzido de uma forma abundante com matéria de baixa qualidade como é o caso das aparas de madeira, relva, resíduos de colheita e resíduos municipais[27].

⁴ Se a gasolina for constituída com mais de 5% v.v⁻¹ de etanol, na sua composição, deverá ter uma notificação no equipamento de abastecimento a retratar o teor de etanol existente [5].

O metano (CH_4) pode surgir por decomposição de lixo orgânico, digestão de animais, digestão de lamas existentes nas Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) e de processos industriais, da digestão de resíduos da pecuária e na extração de combustíveis minerais (principalmente o petróleo). Pode também surgir de forma natural como, por exemplo, durante as erupções dos vulcões[28].

O metano é um gás incolor e inodoro, a sua solubilidade é reduzida em contacto com a água, mas forma misturas explosivas com o ar. Este gás faz parte do grupo dos GEE tendo um impacto cerca de 20 vezes superior em comparação com o CO_2 [29].

A utilização de materiais agrícolas, como o estrume, o chorume e outros resíduos de origem animal e orgânica, para a produção de biogás tem vantagens ambientais significativas, devido ao seu elevado potencial de redução das emissões de gases com efeito de estufa. Permitem produzir calor, eletricidade e biocombustíveis. As centrais de biogás dado o seu carácter descentralizado e devido à facilidade de investimento, podem contribuir para um desenvolvimento sustentável, nas zonas rurais, contribuindo para a criação de outros rendimentos para os agricultores[7].

Como foi referido anteriormente, a matéria orgânica pode ser transformada de modo a produzir CH_4 . O biogás (mistura de metano e dióxido de carbono e pequenas quantidades de outros gases) utilizado como fonte de energia depois de purificado para obter o metano, torna-se um substituto do gás natural. O gás natural possui vários componentes, sendo o CH_4 o componente com maior teor na sua composição, podendo atingir valores médios de 90,0% [30].

As microalgas destacam-se como uma alternativa valiosa para a próxima geração de biocombustíveis, uma vez que têm a capacidade de duplicar a sua biomassa várias vezes por dia e são capazes de produzir pelo menos 15 vezes mais óleo por hectare do que outras fontes de biomassa[27]. Além disso, as microalgas apresentam produtividades muito superiores às das culturas convencionais, pois não são sazonais, podem ser colhidas todos os dias e ocupam relativamente pouco espaço.

As culturas de microalgas conseguem obter biocombustível de diversos tipos como butanol, etanol, biodiesel e hidrogénio (H_2). Para a obtenção deste tipo de mistura são utilizadas variadas espécies, visto que uma alga pode potenciar a produção de um tipo de combustíveis ou mais.

A produção das microalgas possui uma pegada ecológica baixa porque conseguem reduzir, através da fotossíntese desenvolvida nestas, o CO₂ em excesso existente na atmosfera, e devolve-lhe o oxigénio (O₂), por isso as microalgas são usadas também para o abatimento das emissões de CO₂, ajudando assim a reduzir o grave problema do efeito estufa[31].

Uma das desvantagens é o custo de produção ainda ser elevado em comparação com outro tipo de técnicas. Para além disso a obtenção de óleos apresenta impactes ambientais devido ao consumo de energia durante, por exemplo, os processos de extração.

Os biocombustíveis, como o biodiesel, substituto do *diesel* ou gasóleo, ou o bioetanol, alternativo à gasolina, podem ser produzidos de várias fontes de biomassa. Por definição, o bioetanol é um etanol produzido a partir da biomassa e, ou de uma fração biodegradável de resíduos. Nos Estados Unidos da América é obtido a partir do milho (amido do milho) e é misturado com a gasolina. No Brasil é tipicamente produzido com cana-de-açúcar e é misturado com a gasolina[34].

Existem inúmeros debates na sociedade sobre “comida versus combustível” e biodiversidade e culturas para alimentação e energia, pelo que na tabela 1, são apresentados alguns dos impactes negativos e positivos no ponto de vista ambiental, social e económico dos biocombustíveis.

Tabela 1- Impactes ambientais, sociais e económicos dos biocombustíveis[5][32][33]

Âmbito	Impactes positivos	Impactes negativos
Ambiental	<ul style="list-style-type: none"> • O consumo do biodiesel gera baixos índices de poluição em comparação com o gasóleo; • Substitui o gasóleo nos motores sem necessidade de ajustes; • O biodiesel pode ser consumido puro ou em mistura com outro combustível; • A quantidade de energia existente num litro de biodiesel é semelhante ao do gasóleo; • Na queima do biodiesel, ocorre a combustão completa, sendo necessário menor teor de oxigénio em comparação com o gasóleo tradicional; • Existem plantas que possuem capacidade para captar o carbono (C) existente no ar, durante o processo de fotossíntese. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se o consumo mundial for em larga escala, serão necessárias plantações em grandes áreas agrícolas para os biocombustíveis de primeira geração; • Deve existir um bom ordenamento do território para evitar um elevado grau de desmatamento de florestas para a plantação de culturas para a produção de biocombustíveis; • No Brasil e na Ásia, os óleos de soja e palma, são fontes potencialmente importantes para a produção de biodiesel, no entanto as suas culturas estão invadindo florestas tropicais, podendo alterar a biodiversidade local.

Social e económico	<ul style="list-style-type: none"> • Gera emprego nas zonas rurais; • Os grãos oleaginosos podem ser utilizados para a produção de biocombustíveis e de biolíquidos; • Torna os países menos dependentes dos produtores de petróleo; • Pode ser produzido em larga escala e o custo de produção pode ser mais baixo do que os derivados de petróleo, dependendo da tecnologia. 	<ul style="list-style-type: none"> • Com a utilização de matéria-prima alimentar para a produção do biodiesel, existe a possibilidade do aumento no preço dos produtos derivados deste tipo de matéria-prima ou que os utilizam em alguma fase de produção. Exemplos: leite de soja, óleos, carne, rações para animais entre outros; • A glicerina, produzida como subproduto dos biocombustíveis, poderá não ser suficiente para entrar no mercado com preços competitivos, uma vez que a sua quantidade é diminuta em relação ao biodiesel, para além de conter impurezas.
---------------------------	--	--

2.6 Butanol

O butanol é um álcool cuja fórmula química é representada da seguinte forma $C_4H_{10}O$, possui quatro isómeros estruturais o n-butanol, isobutanol, terc-butanol e sec-butanol.

O n-butanol pode ser utilizado como solvente para tintas e vernizes, para produzir acrilato de butila, vulgarmente utilizado em emulsões e polímeros existentes nas tintas usadas na construção civil. O isobutanol pode ser usado para a preparação de plastificantes, agentes de flotação e ainda para a produção de acetato de isobutila que pode ser usado como agente flavorizante. Quer o isobutanol, n-butanol, terc-butanol e sec-butanol podem ser usados como solventes[35].

Este álcool (n-butanol) tem sido sugerido como um potencial combustível substituto da gasolina e do gasóleo, uma vez que este é compatível com qualquer tipo de gasolina, podendo ainda substituir o etanol e obtém melhores características que este [36]. Na tabela 2 são apresentadas as propriedades físicas e químicas deste composto.

O butanol pode ser produzido através de matérias-primas mais sustentáveis que o biodiesel[37]. O butanol, tal como o etanol pode ser incorporado à gasolina e ao gasóleo, tendo o butanol um conteúdo energético ($29MJ.L^{-1}$) superior ao conteúdo energético do etanol ($16MJ.L^{-1}$)[38].

Tabela 2- Propriedades físicas e químicas do butanol[39]

Propriedades	Descrição
Designações possíveis	1-Butanol, propil carbinol, butanol, álcool n-butílico
Fórmula química	C ₄ H ₁₀ O
Fórmula empírica	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH
Massa Molecular	74,12 g.mol ⁻¹
Reatividade	Pode reagir se aquecido ou misturado com água, mas não têm uma reação violenta.
Prevenção de fogo ou de explosão	Sensibilidade à eletricidade estática. Não pode entrar em contacto com a chama, superfícies aquecidas ou fontes de ignição.
Meio de extinção	Extintor de pó químico, espuma ou dióxido de carbono. O pulverizador de água pode ser usado para manter recipientes expostos ao fogo a baixas temperaturas.
Perigos especiais da mistura/substância	É um combustível; Se permanecer no estado gasoso, os seus vapores são mais densos que o ar fazendo com que permaneçam mais próximos do solo; No caso de aquecimento, pode formar misturas explosivas com o ar; Em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos.
Precauções no manuseamento	Deve ser manuseado com hotte.
Possibilidade de reações perigosas	<u>Risco de inflamação ou formação de gases inflamáveis com:</u> oxidantes fortes e óxido de crómio (VI) <u>Ocorrência de reações exotérmicas com:</u> metais alcalinos, metais alcalinoterrosos, alumínio, redutores fortes e cloretos ácidos.
Estado	Líquido
Aparência	Solução límpida e incolor
Odor	Odor intenso e suavemente alcoólico
pH	7 (a 70 g.L ⁻¹ , 20°C)
Densidade	0,81 g.cm ⁻³ a 20°C
Densidade relativa do vapor	2,6 a 20°C
Viscosidade, dinâmico	2,95 mPa.s ⁻¹ a 20°C
Hidrossolubilidade	77g.L ⁻¹ a 20°C
Ponto de ebulição	116-118°C a 101,3Pa
Ponto de fusão	-89°C
Ponto de inflamação	34°C

Pressão de vapor (mm Hg)	5 a 20°C
--------------------------	----------

O butanol começou a ser produzido a partir de 1862, de acordo com os dados existentes na figura 8, e ao longo dos tempos a sua produção sofreu alterações devido à evolução da ciência e por motivos económicos.

A produção do butanol a nível comercial iniciou-se na primeira e na segunda guerra mundial pelo processo de fermentação em que as suas matérias-primas eram o milho e o melão[40]. O butanol foi produzido com este tipo de materiais em vários países como Estados Unidos da América, Reino Unido, China, Rússia, África do Sul e Índia.

No decorrer da segunda guerra mundial este álcool era produzido com a *Clostridium acetobutylicum*, uma vez que era mais económico do que produzir com matérias-primas petroquímicas[41].

Na década de 50, ocorreram problemas relacionados com a fiabilidade do processo fermentativo e com o aumento do custo dos melões, o que contribuiu para a diminuição da produção do biobutanol[35]. Nesta década, foram introduzidos produtos sintéticos de forma gradual devido à ascensão da indústria petroquímica, sendo mais rentável obter o butanol a partir de derivados do petróleo.

Desde a década de 1990, os custos do petróleo foram aumentando ao longo dos anos, o que proporcionou o interesse dos investigadores em melhorar a fermentação ABE, com a implementação de novas técnicas de engenharia genética, incorporação de reatores mais produtivos e ainda novas tecnologias para a extração do solvente do meio fermentativo, e o uso de novas estirpes de bactérias como *Clostridium beijerinckii* BA101, que demonstraram eficiência na conversão de amido em acetona e butanol[35].

Reapareceu, portanto, novamente o interesse pelo biobutanol, que poderá ser utilizado na indústria no processo de produção de lacas e de esmaltes e ainda como combustível. Este combustível possui características similares à da gasolina, tornando-o mais apelativo para a sua utilização em comparação com outros biocombustíveis.

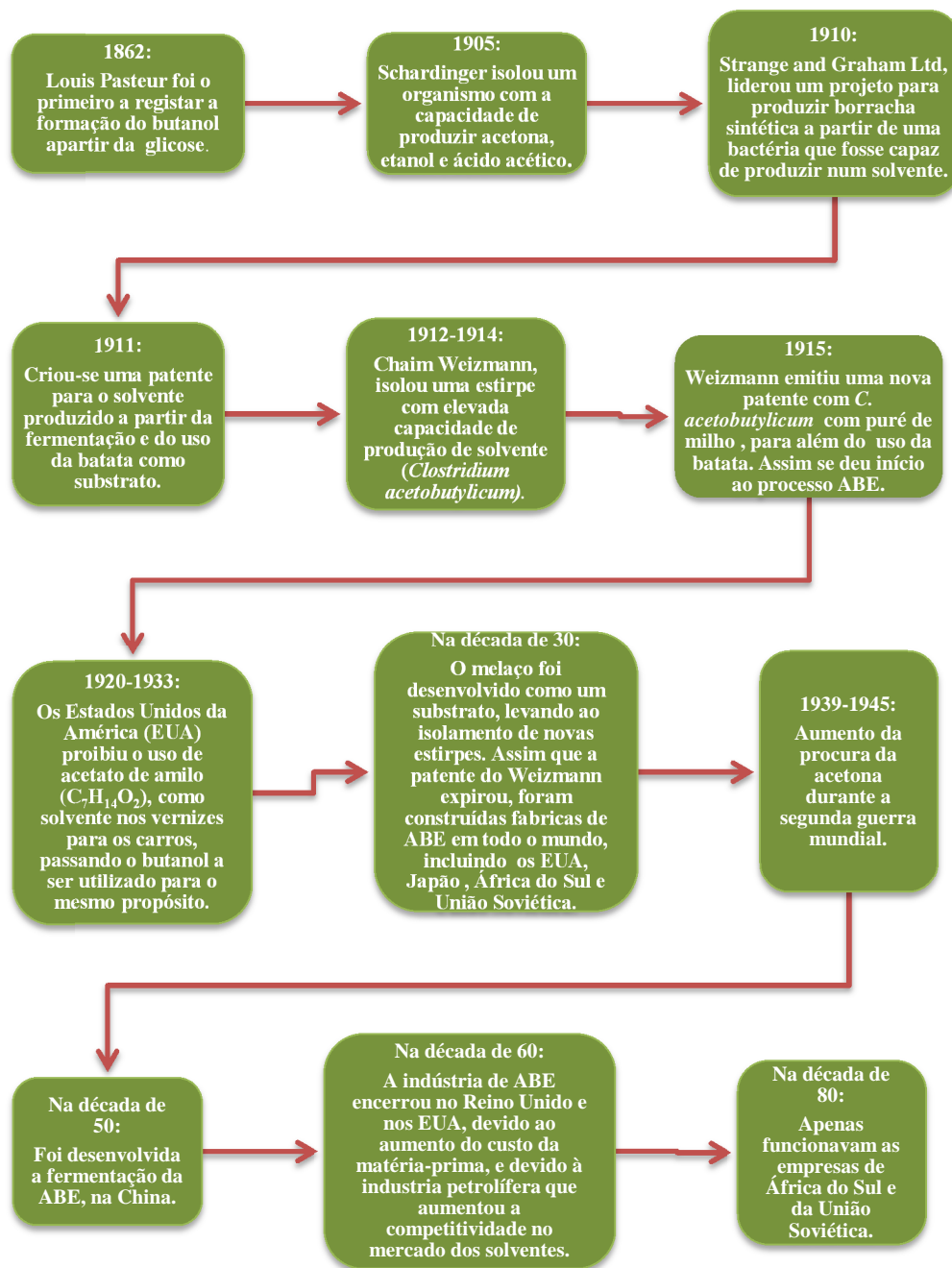


Figura 8- Escala temporal da produção do butanol[42]

O butanol pode ser obtido através de um processo fermentativo que origina o ABE (Acetona, Butanol e Etanol), em que decorre um processo fermentativo de hidratos de carbono através do uso de bactérias como por exemplo com a bactéria *C. acetobutylicum* que obtém como produtos principalmente acetona e n-butanol. Atualmente o butanol é obtido por um processo sintético conhecido como a hidroformilação, ou vulgarmente conhecido como oxo e envolve a reação de olefina (por exemplo: propileno, com monóxido de carbono e H_2 para produzir um aldeído). Este processo pode ser adaptado para a produção de isobutiraldeído e n-butiraldeído, que são em seguida transformados em isobutanol e n-butanol.

Na tabela 3, estão descritas algumas características essenciais que podem ser interpretadas como vantagens e desvantagens deste combustível em relação a todos os outros.

Tabela 3- Butanol[43]

Características	Descrição
Densidade	Entre 10% a 20% mais baixa que a da gasolina.
Custos de produção	O seu processo é muito dispendioso em comparação com os processos petrolíferos para a produção do butanol.
Segurança do Processo	Seguro, podendo ser produzido em pequena escala usando grande diversidade de matérias-primas.
Emissões de gases que provocam efeito de estufa	Baixas emissões, uma vez que as matérias-primas utilizadas têm a capacidade de reter o dióxido de carbono.

3. Análise do ciclo de vida

A análise de ciclo de vida é uma metodologia que visa determinar os impactos ambientais de um produto ou de um serviço, considerado todo o seu ciclo de vida, desde da extração das matérias-primas até ao momento em que se torna num resíduo.

O ciclo de vida inicia-se com a contabilização de todos os processos necessários desde a aquisição da matéria-prima em estado puro, ou seja desde do momento em que as matérias-primas são extraídas, e todos os processos que decorrem daí até à sua transformação. Após a execução do produto é necessário contabilizar como é realizada a distribuição até que o produto chega ao consumidor final. É essencial entender como é que o produto é utilizado, se necessita de outros recursos como consumo de água ou de energia enquanto é utilizado de modo a decifrar quais são os impactos no decorrer da sua utilização. Nem todos os produtos têm a capacidade de ser reutilizados, mas caso sejam isso também deve ser contabilizado. Este ciclo só termina quando o produto se torna um resíduo e é descartado, podendo ser colocado num aterro, incinerado, ser totalmente reciclável ou parcialmente reciclável.

Este instrumento não é de cariz obrigatório e a sua aplicação engloba as seguintes etapas:

- Objetivos e definição do âmbito;
- Análise do inventário das emissões, recursos utilizados no produto/serviço;
- Avaliação dos impactos;
- Interpretação.

Na definição do âmbito deve-se descrever o objetivo e utilização da ACV (análise de ciclo de vida), definir os limites do sistema de modo a estipular as fronteiras do sistema a estudar, definir a unidade funcional, descrever as funções e fluxos existentes, considerar a qualidade dos dados obtidos e definir os parâmetros de avaliação.

Na etapa análise do inventário identifica-se e quantifica-se a energia, água e outros materiais utilizados e todas as emissões provocadas no decorrer do processo, quer sejam efluentes líquidos, sólidos ou gasosos.

A avaliação de impactos envolve várias etapas nomeadamente:

- Seleção das categorias de impacto, indicadores e modelos de caracterização;

- Classificação: as diferentes substâncias/compostos inventariados são colocados em cada categoria;
- Caracterização: o cálculo do indicador para cada categoria;
- Normalização: cálculo da magnitude do indicador relativamente a um valor de referência;
- Agregação: as várias categorias poderão ser agrupadas tendo em conta, por exemplo, o tipo de dano causado quer seja na saúde humana, ecossistema, entre outros;
- Ponderação: atribuição de um determinado peso a cada uma das categorias ou grupo de categorias mediante a importância de cada uma delas.

A avaliação de impactes pode ser executada com inúmeros métodos, consoante o que pretende analisar mas deve estar de acordo com o que foi estabelecido no objetivo. O método escolhido deve ser o mais apropriado, e este pode avaliar diferentes categorias de impactes.

Na base de dados do Ecoinvent Versão3 database™ estão presentes inúmeros métodos tais como:

- CML 2001;
- *Cumulative energy demand*;
- *Eco-indicator 99*;
- *Ecological footprint*;
- *Ecological scarcity 1997, Ecological scarcity 2006 e Ecological scarcity 2013*;
- *Ecosystem damage potencial*;
- EDIP e EDIP 2003;
- EPS 2000;
- *Impact 2002+ (Endpoint) e Impact 2002+ (Midpoint)*;
- *IPCC 2001, IPCC 2007 e IPCC 2013*;
- *ReCipe Endpoint e ReCipe Midpoint*;
- *Selected Life-cycle Impact (LCI) results e Selected LCI results additional*;
- TRACI;
- USEtox.

Os métodos mais utilizados na UE são o CML 2001, *Ecological scarcity 2013*, EDIP 2003, EPD 2013, EPS 2000, *ReCipe e ILCD 2011 Midpoint+*[44].

De acordo com a ISO 14042, os resultados obtidos no LCI (*Life Cycle Inventory*) são classificados de acordo com as categorias de impacto e cada uma tem um indicador de categoria. Esse indicador pode ser alocado a qualquer ponto entre os resultados da LCI e as categorias *endpoint* (onde o efeito ambiental ocorre) na cadeia causa-efeito. Dentro deste enquadramento foram desenvolvidos dois tipos de métodos. Os métodos mais clássicos para contabilizar os impactos, como é o caso dos métodos CML e EDIP, restringem a modelação quantitativa a fases iniciais da cadeia causa-efeito para limitar as incertezas e agrupam os resultados da LCI em categorias *midpoint*. As categorias *midpoint* podem ser categorias como alterações climáticas, ecotoxicidade aquática entre outras[45].

Os outros métodos podem ser orientados para contabilizar os danos como o *Eco-indicator 99* ou o EPS e tentam modelar a cadeia causa-efeito até ao *endpoint* ou dano, podendo apresentar elevada incerteza[45].

O método *Impact 2002+* resulta da implementação de uma abordagem combinada ponto médio (*midpoint*) /dano (*endpoint*) ligando os dados de LCI a doze categorias de ponto médio agrupadas em quatro categorias de dano. Essas categorias de dano são saúde humana, qualidade do ecossistema, alterações climáticas e recursos. Os impactos contabilizados, de acordo com o método *Impact 2002+* (*Endpoint*), contabiliza as seguintes subcategorias para as categorias referidas anteriormente:

- Alterações climáticas;
- Qualidade do ecossistema (oxidação fotoquímica, ecotoxicidade aquática, ecotoxicidade terrestre, ocupação da terra, acidificação e nutrição terrestre);
- Saúde humana (oxidação fotoquímica, efeitos respiratórios (inorgânicos), toxicidade humana, radiação ionizante, depleção da camada de ozono);
- Recursos (extração mineral, energia não renovável).

Para finalizar realiza-se a interpretação dos resultados obtidos durante todo o processo. A utilização deste instrumento apresenta vantagens e desvantagens que podem ser consultadas na tabela 4.

Tabela 4- Algumas vantagens e desvantagens da ACV[46]

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Conhecimento das diferentes etapas a que o produto é sujeito. • Ajuda a compreender quais são os impactes ambientais. • Quantificação dos impactes ambientais dos produtos. • Melhora a compreensão das cadeias de abastecimento e da utilização e do fim de vida dos produtos • Identificação de oportunidades para melhorias ambientais nos produtos (redução de impactes negativos e custos) • Utilizado na estratégia de <i>Marketing</i> de forma a demonstrar ao consumidor a preocupação com o meio ambiente, e pode ser uma base de apoio para empresas que tenham políticas ecológicas. • É um instrumento que permite tomar decisões mais informadas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificuldade em obter informação pertinente e clara sobre o ciclo de vida. • A realização da ACV pormenorizada e completa de acordo com as normas ISO torna-se num processo moroso, dispendioso principalmente se for necessário abranger um amplo conjunto de produtos. • Só é possível comparar ACV entre produtos se utilizarem os mesmos objetivos, métodos e tipo de dados. • O ACV não pode ser utilizado em contextos onde existam limites legislativos, uma vez que não contabiliza a exposição a substâncias contaminantes associadas a emissões específicas num determinado momento e local. • Focam-se no desempenho ambiental do produto, não é obrigado a comparar os impactes sociais e económicos.

O método de alocação a utilizar na análise de ciclo de vida é um aspeto importante nesta metodologia. A alocação pode ser feita através da contabilização da massa, volume, energia e do valor económico. Os métodos de alocação mais utilizados são do tipo massa e valor económico.

O método alocação das massas consiste em avaliar o seu produto consoante a sua massa que pode ser expressa com várias unidades mas vulgarmente é expressa em kg ou em toneladas. A alocação que contabiliza o volume ou a energia é semelhante à alocação anterior em que a única diferença é a propriedade utilizada, sendo normalmente expressa em m³ e kWh, respetivamente.

Relativamente à alocação económica esta é realizada tendo em conta os preços exercidos pelo mercado num determinado espaço de tempo e local em que está a decorrer o estudo,

pode ser expresso em \$ ou o € consoante a moeda utilizada no país onde está implementada a instalação. Os dados obtidos devem ser de um período relativamente comprido, como um período equivalente ao ano fiscal, para atenuar comportamentos anormais que poderão ocorrer devido a paragens ou perturbações na produção[44].

Uma desvantagem deste método é que é influenciada pelo preço do mercado o que não acontece com os outros tipos de alocação visto que estes são realizados tendo em conta as características da instalação.

Após a realização da alocação pode-se realizar uma análise de sensibilidade alterando as variáveis de entrada no sistema para analisar as suas repercussões na saída do processo. [47].

4. Processos de produção do butanol

4.1. Produção de butanol a partir de fontes fósseis

Atualmente o butanol é maioritariamente produzido a partir do processo oxo[35]. O processo descrito na figura 9 decorrendo a partir da hidroformilação do propileno, podendo decorrer numa instalação de grande escala, em que o catalisador mais utilizado é o cobalto[48]. O processo oxo é uma reação entre a olefina, monóxido de carbono (CO) e H_2 , que decorre na presença de um catalisador que pode ser ródio ou cobalto originando aldeídos. Os aldeídos obtidos são depois transformados em álcoois.

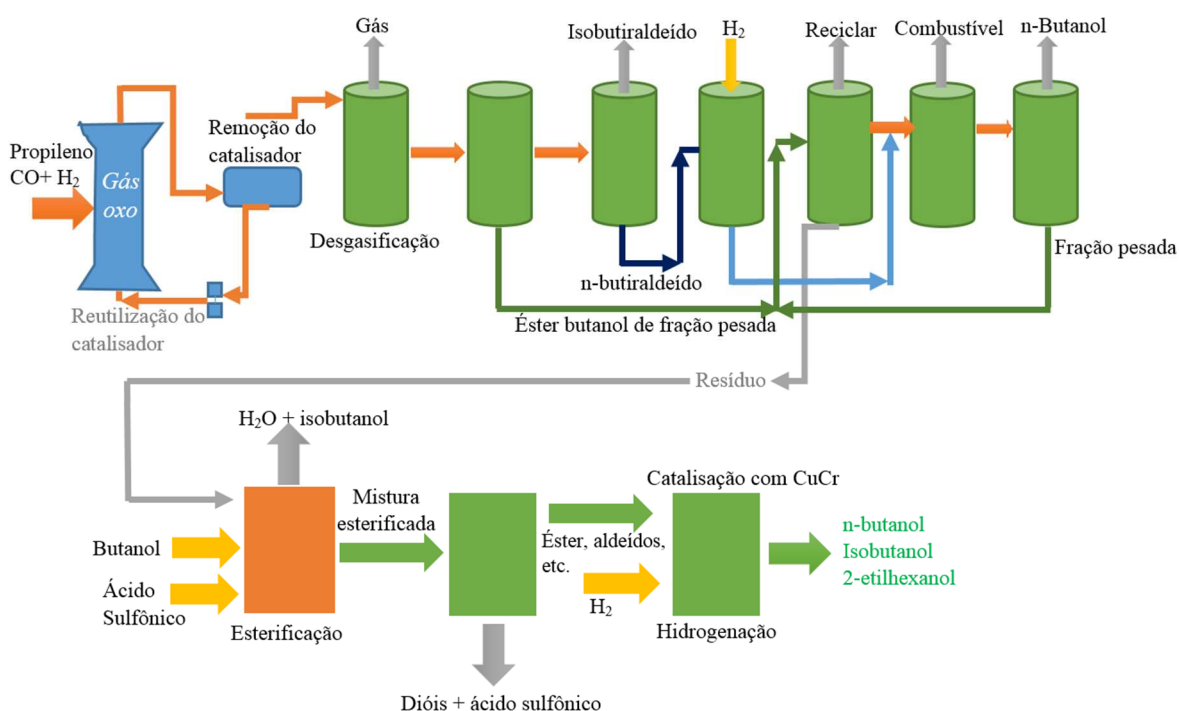


Figura 9- Produção o butanol pelo processo oxo[48]

4.2. Produção de butanol através de fontes renováveis

Os principais processos para a produção de biobutanol são a fermentação, processo alcoolquímico e o processo termoquímico. A fermentação para converter os carboidratos é efetuada quer por fermentação direta dos açúcares ou após etapas prévias como, por exemplo, a hidrólise, dependendo da matéria-prima usada. Este processo é o mais estudado com o objetivo de aperfeiçoar os seus processos, de modo a melhorar os valores de produtividade e a torna-lo economicamente viável[35].

O processo alcoolquímico é utilizado para obter etanol com a fermentação realizada a partir das leveduras. Após a fermentação o etanol será convertido em butanol através da síntese de Guerbet em que o álcool alifático primário é convertido num dímero, perdendo uma molécula de água. Todo o processo decorre a altas temperaturas e com auxílio de catalisadores. Existe ainda o processo termoquímico que inclui a pirólise e a gaseificação da biomassa para a obtenção de vários produtos incluindo o butanol.

O processo que está a suscitar mais interesse é o fermentativo uma vez que pode-se utilizar biomassa de origem vegetal, mas necessita do pré-tratamento para libertar a celulose, lenhina e hemicelulose existente na matéria-prima[35]. A celulose e a hemicelulose podem ser convertidas em açúcares, em hexoses e pentoses respetivamente, através da hidrólise que pode ser ácida ou enzimática, que posteriormente são convertidos em butanol, pela fermentação ABE.

O butanol pode ser produzido a partir de fontes renováveis com produtos de baixo custo provenientes de culturas açucareiras, como sorgo sacarino e açúcar de beterraba, de relva (tipicamente utilizam a *Switchgrass* e *miscanthus*) e ainda através de resíduos da agricultura tais como a palha de milho e bagaço[38].

Os processos baseados na fermentação estão dependentes de aspetos fundamentais como tipo, custo e disponibilidade da biomassa, microrganismos utilizados, técnicas e tipo de reator e técnicas para recuperar e purificar o(s) produto(s). Os fenómenos inibitórios que ocorrem durante a fermentação são também aspetos importantes a considerar.

Na tabela 5 estão representadas algumas empresas existentes por todo o mundo que produzem butanol utilizando fontes renováveis.

Tabela 5- Empresas que produzem butanol com matéria-prima renovável[49]

Empresa	Produtos produzidos	Matéria-prima utilizada e estirpe utilizada
China		
Cathay Industrial Biotechnology Co.,	Etanol, butanol, químicos e biomateriais	Milho e Estirpes geneticamente modificadas
Laithe Rockley Bio-Chemicals	Acetona, butanol e etanol	Resíduos da agricultura do milho
França		
Metabolic Explorer	Butanol, 1,2-propanediol e 1,3-propanediol	Amido, açúcar, suco da cana-de-açúcar, melão e hemicelulose e pela modificação genética de microrganismos.
Suíça		
Butalco GmbH	Etanol e butanol	Lignocelulose e pela modificação genética da estirpe <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .
Reino Unido		
Green Biologics	Butanol	Madeira e resíduos florestais, palha de milho, bagaço, podem utilizar os açúcares provenientes do sorgo sacarino ou da beterraba. Utilizam culturas de <i>Clostridia</i> e termófilos.
Estados Unidos da América		
Butamax™ Advanced Biofuel LLC	Butanol	Açúcar, amido e lignocelulose e utilizam microrganismos modificados.
Cobalt Technologies	Butanol	Lignocelulose proveniente da floresta, resíduos da agricultura e de culturas, e utilizam microrganismos modificados.
Eastman Chemical Company	Eastman™ n-butanol	Não divulgam a matéria-prima utilizada.

4.2.1 Tipos de substratos para o processo ABE

A produção de ABE segundo o tipo de substrato divide-se em três categorias nomeadamente açúcar, amido, e lignocelulose. A lignocelulose pode ser proveniente da agricultura, como o bagaço, palha de arroz, espigas de milho vazias, cacho de palma vazio e da fibra de palma pressionada[50][51].

A fermentação do substrato é um fator importante no custo de produção no processo ABE, podendo contribuir para 63% dos custos totais[52]. O milho, o melão e permeado de soro

são os substratos mais utilizados na produção de butanol à escala industrial. O milho contém cerca de 71,1% de amido que é facilmente hidrolisado pelas culturas[51]. O milho germinado contém óleo que representa cerca de 4,3%, constituindo um subproduto do processo. Para ser obtido, o milho necessita de ser imerso, passar por processos de esmerilhamento, sendo posteriormente peneirado e centrifugado. Contudo, o milho é também usado na alimentação o que pode causar alguns problemas sociais.

O preço do substrato não é a principal causa dos custos elevados, mas a baixa eficiência da *Clostridium. sp* para converter substrato em ABE. No entanto, os custos podem ser reduzidos se o substrato utilizado for proveniente de resíduos da agricultura ou se o consumo do substrato for diminuído através da otimização das condições de fermentação[52]. O melaço é mais fácil de trabalhar e de transformar em comparação com o milho. Este substrato contém cerca de 50% de sucrose que pode ser hidrolisada por culturas no decorrer da fermentação para produzir o butanol[51].

Permeado de soro é um subproduto dos lacticínios, que no passado foi considerado como um resíduo, mas como na sua constituição existe cerca de 44g.kg⁻¹ a 50g.kg⁻¹ de lactose, isso torna possível a sua utilização no processo de fermentação uma vez que é uma fonte de carbono[51]. Para a produção de butanol a concentração do substrato não deve ser superior a 60 g.L⁻¹ devido aos produtos tóxicos gerados. Este substrato para produzir butanol através da fermentação necessita da estirpe *Clostridium acetobutylicum*, mas também é possível produzir com *Clostridium acetobutylicum* P262 e com *Clostridium beijerinckii* BA101.

Uma desvantagem deste tipo de substratos (milho, melaço e o permeado de soro) é o seu custo elevado, pelo que é necessário encontrar outras alternativas. Sabe-se que as culturas que produzem butanol têm a capacidade de utilizar carboidratos como a sucrose, glucose, frutose, manose, lactose, dextrina, amido, pentoses (xilose e arabinose) e inulina, tornando possível a utilização de resíduos agrícolas.

Melaço de soja é um subproduto do processamento da soja contém cerca de 746 g.kg⁻¹ de carboidratos em que apenas 434 g.kg⁻¹ pode ser fermentado[51]. Os açúcares existentes no melaço possíveis para fermentar são a glucose, sucrose, frutose e galactose.

Resíduos agrícolas são vulgarmente os resíduos de milho ou milho contaminado, resíduos da indústria ligada a frutos como maçãs ou peras. Existem outros tipos de resíduos que

podem ser utilizados como as hastes de milho, palha de trigo, cascas de arroz e outros tipos de gramíneas[51].

As batatas e resíduos da batata são matéria-prima económica, mas apresentam alguns problemas de viscosidade. Independentemente de serem hidrolisadas ou não, podem ser utilizadas as estirpes de *Clostridium acetobutylicum* ou *Clostridium beijerinckii* para produzir butanol. Para uma concentração de amido de 45-48g.L⁻¹, em que a batata não passa pelo processo de hidrólise, foi possível produzir cerca de 12 g.L⁻¹ de ABE[51]. Se a batata for hidrolisada com α -amílase e amiloglucosidase podem-se obter valores de 11,4 e 10,4 de ABE, respetivamente, após a fermentação, significando a obtenção de teores superiores de ABE se a batata não for sujeita à hidrólise[51].

Uma das formas para melhorar o processo de produção deste álcool é pela alteração genética da *Clostridia* de modo a utilizar vários substratos e para reduzir a necessidade de executar um pré-tratamento[52].

Na tabela 6 são indicados os tipos de substratos mencionados anteriormente e os processos necessários consoante o tipo de substrato.

Tabela 6- tipo de substratos e respetivos processos[51]

Substrato	Processo
Milho	Moagem seca Moagem húmida: deve ser maceração, moagem, peneiração e centrifugação.
Melaço	Diluição e remoção de sedimentos por centrifugação.
Permeado de soro	Para fermentação tipo <i>batch</i> não é necessário qualquer tipo de processamento adicional. Para a fermentação integrada é necessário controlar a concentração da lactose por osmose inversa.
Melaço de soja	Diluição, remoção de sedimentos e adição de fontes de carbono adicionais
Topinambo	Cozedura, moagem, remoção de sedimentos, hidrólise com inulinase e diluição.
Fibra de milho	Explosão a vapor, hidrólise enzimática ou com ácidos e possível remoção de inibidores.
Batata	Cozedura, moagem, remoção de sedimentos e diluição.
Biomassa proveniente da agricultura	Explosão a vapor, hidrólise com ácidos diluídos ou método enzimático.
Dióxido de Carbono	Devido à baixa taxa de dissolução em meio aquoso, a velocidade de reação deve ser baixa.

Grãos secos (subproduto da destilação do álcool) (DDGS)	Explosão a vapor e hidrólise com ácidos ou com enzimas.
---	---

4.2.2 Microrganismos utilizados

As estirpes mais utilizadas para a produção ABE são *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium aurantibutyricum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium cadavaris*, *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium chauvoei*, *Clostridium felsineum*, *Clostridium pasteurianum*, *Clostridium puniceum*, *Clostridium roseum*, *Clostridium saccharobutylicum*, *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*, *Clostridium septicum*, *Clostridium sporogenes*, e *Clostridium tetanomorphum*[49].

As estirpes mais importantes na produção de butanol em processos ABE são *Clostridium acetobutylicum* e *Clostridium beijerinckii*, porque tem a capacidade para utilizar a hexose e pentose, provenientes de resíduos de lignocelulose após a realização do pré-tratamento e da hidrólise[38]. Existem outras estirpes como a *Clostridium sp* que provocam a degradação da celulose por um processo anaeróbio, ou seja possuem a capacidade de converter biomassa em acetona, butanol e etanol em condições anaeróbias[38].

A produção de butanol através de microrganismos tem suscitado interesse, para além da bactéria *Clostridium*, existe a possibilidade de o produzir com o auxílio da *Escherichia coli*. A *E. coli* é uma boa candidata para a produção de butanol devido ao seu genoma, possui um elevado crescimento e existe grande documentação sobre o metabolismo associado a esta bactéria.

4.2.3 Processos de fermentação e métodos de recuperação

A fermentação pode ser efetuada de três formas, a fermentação em *fed-batch*, fermentação em *batch* e a fermentação em contínuo. A fermentação em *fed-batch* é utilizada em processos em que os teores elevados de substrato são tóxicos para as culturas, deste modo coloca-se inicialmente pouca quantidade de substrato no equipamento onde se processa a fermentação. À medida que o substrato vai sendo utilizado adiciona-se aos poucos mais substrato mantendo a concentração de substrato abaixo do nível tóxico para a cultura[35]. Neste processo o volume aumenta ao longo do tempo. A cultura é recolhida quando o volume no reator atinge os 75%[51]. Pode ser extraída a quantidade de solvente produzida ao longo do processo. Uma vez que o butanol é tóxico para a *Clostridium acetobutylicum* e para a

Clostridium beijerinckii esta técnica só pode ser usada se forem aplicadas as novas técnicas de recuperação do produto, permitindo a separação simultânea dos produtos[51].

A fermentação tipo *batch* é o processo mais utilizado e mais estudado para a produção de butanol. A eficiência desta fermentação depende do tipo de carboidratos usados, desta forma os substratos mais utilizados são o melaço, milho ou glicose proveniente do milho[51]. A destilação tem sido o método escolhido para recuperar o butanol, no entanto, têm sido investigadas recentemente novas técnicas de forma proceder à recuperação económica do butanol.

A fermentação contínua tem suscitado interesse para ser utilizada na produção do butanol, uma vez que é utilizada para melhorar a produtividade do reator. Atualmente este processo não é praticado à escala industrial devido ao seu nível de complexidade para a obtenção do butanol e flutuação da produção de solventes[51]. A fermentação contínua com um único reator pode obter elevada produtividade mas a concentração do produto é baixa quando comparado com a que se obtém no reator *batch*. Também tem sido investigada a possibilidade de sistemas com vários reatores de forma a reduzir as flutuações e aumentar a concentração de produto[35].

As técnicas de recuperação dos produtos que podem ser utilizadas são a destilação, a pervaporação, extração por gás (*gas-stripping*) ou extração líquido-líquido.

A destilação envolve um consumo intensivo de energia porque as concentrações de butanol são geralmente baixas. Se a concentração de butanol puder ser aumentada isso conduz a menores consumos de energia.

O método de recuperação por pervaporação é usado para remoção seletiva dos solventes através do uso de uma membrana, podendo ser líquida ou sólida[35]. Esta técnica pode ser utilizada na fermentação tipo *batch* e *fed-batch*[51].

Gas stripping é uma técnica simples para recuperar butanol, acetona e etanol e consiste na passagem de uma corrente gasosa (N_2 ou gases da fermentação (CO_2 e H_2)) através da mistura fermentativa. Esta corrente gasosa com os solventes passa depois num condensador onde são recuperados os solventes por condensação.

Na extração líquido-líquido é usado um solvente para remover o butanol, acetona e etanol, sendo depois a sua recuperação realizada, por exemplo, por destilação.

Outras técnicas têm sido investigadas, como a adsorção, osmose inversa entre outras.

4.2.4 Limitações da fermentação ABE

Nos materiais celulósicos o processo inicia-se pelo pré-tratamento da biomassa, seguido da hidrólise com produção de açúcares simples. Os processos de pré-tratamento podem ser físicos, químicos e/ou biológicos. Por exemplo, a hidrólise da lignocelulose com uma enzima é limitada pela presença de lenhina que inibe a realização da hidrólise da celulose sendo possível contornar este facto com a remoção da lenhina ou deslignificação com pré-tratamentos, ácidos, alcalinos e termoquímicos[50]. A deslignificação pode ter implicações no crescimento e na produção do butanol se no processo for utilizado a *Clostridia*.

Um dos substratos utilizados é a palha de trigo no processo ABE com a estirpe *Clostridium acetobutylicum* sendo necessário realizar um pré-tratamento alcalino e posteriormente a hidrólise da celulose. Com esta matéria-prima também se pode produzir o butanol com a utilização da *Clostridium beijerinckii* BA101 em que a matéria-prima deve ser pré-tratada com ácido sulfúrico diluído, seguida da hidrólise da celulose a glicose. É necessário fazer explosão de vapor para a hemicelulose se dissolver e aumentar a eficácia da hidrólise da celulose[38].

Durante a hidrólise formam-se muitas vezes compostos como o furfural que têm um papel inibitório no processo. Por exemplo, é expectável a presença de hidroximetilfurfural, furfural e de compostos fenólicos durante a hidrólise com a *Juniperus. virginiana* L. Como se referiu anteriormente a sua presença provoca inconvenientes para o processo, pelo que é necessário executar a remoção desses compostos, especialmente os compostos fenólicos. Esta desintoxicação pode ser executada através de carvão ativado e resinas de permuta iónica, entre outros métodos[40].

Durante o processo ABE são libertados alguns compostos, entre os quais os próprios produtos, que podem funcionar como inibidores da fermentação, afetando a sua eficácia. Para diminuir o efeito dos compostos inibidores durante a fermentação do ABE, existem técnicas como, por exemplo, *gas stripping*, para absorver o butanol durante o processo e alteração genética das estirpes existentes na classe *Clostridia* de modo a tolerar elevadas quantidades de butanol [53].

4.2.5 Processo de produção do butanol usando palha de trigo em reator fechado

A figura 10 representa um processo de produção do butanol em que o substrato utilizado é a palha de trigo que irá sofrer processos de moagem, pré-tratamento e hidrólise para ser possível a sua fermentação. Após a sua fermentação, o fluido irá passar por um processo de pervaporação de modo a recuperar os solventes (ABE), sendo estes depois separados e purificados através de colunas de destilação.

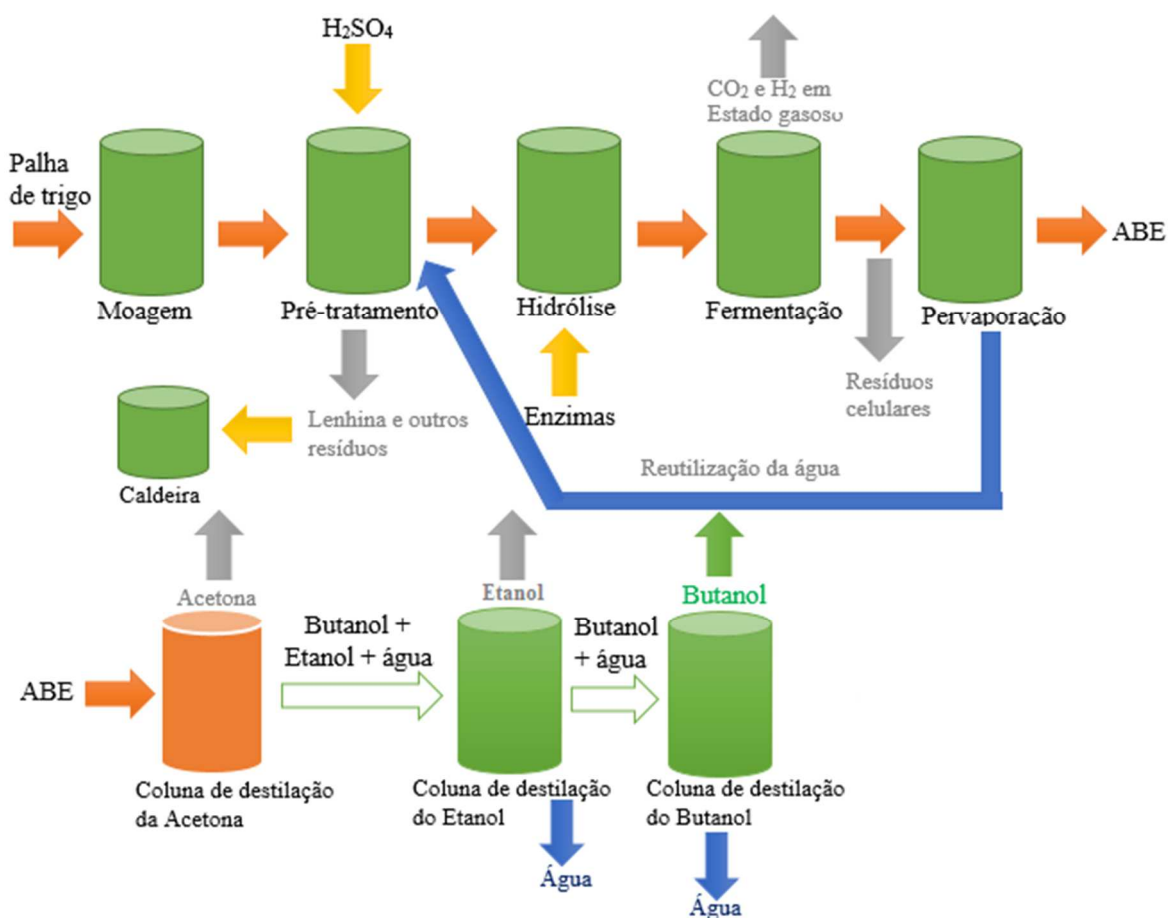


Figura 10- Processo de produção ABE em reator fechado e recuperação por pervaporação [54]

Na primeira etapa a palha de trigo é moída e de seguida sofre um processo de pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído (H_2SO_4) a $121^\circ C$ durante uma hora.

A mistura sofre um arrefecimento, passando para os $45^\circ C$, ajustando-se o pH a 5 com uma solução de NaOH, sendo posteriormente hidrolisada durante 72 horas, a uma temperatura de $45^\circ C$ através da utilização de enzimas. A mistura é depois arrefecida a uma temperatura de

35°C e o pH é ajustado para os 6,8 com o hidróxido de sódio (NaOH) de modo a iniciar a fermentação com a *Clostridium beijerinckii* P260.

A fermentação terá a duração de 42h até à sua conclusão, sendo executada num reator fechado, com capacidade para produzir 25g.L⁻¹ de ABE. No decorrer da fermentação são produzidos CO₂ e H₂.

O ABE é removido por pervaporação, separando depois o butanol, o etanol e a acetona por destilação.

4.2.6 Processo de produção do butanol, usando milho em reator fechado

A figura 11 representa um processo de produção do butanol em que o substrato utilizado é milho que irá sofrer processos de moagem, peneiração e centrifugação. Após a sua fermentação, o fluído resultante irá passar por um processo de centrifugação de modo a separar a matéria sólida existente e recuperar os solventes (ABE), sendo estes depois separados e purificados através de colunas de destilação.

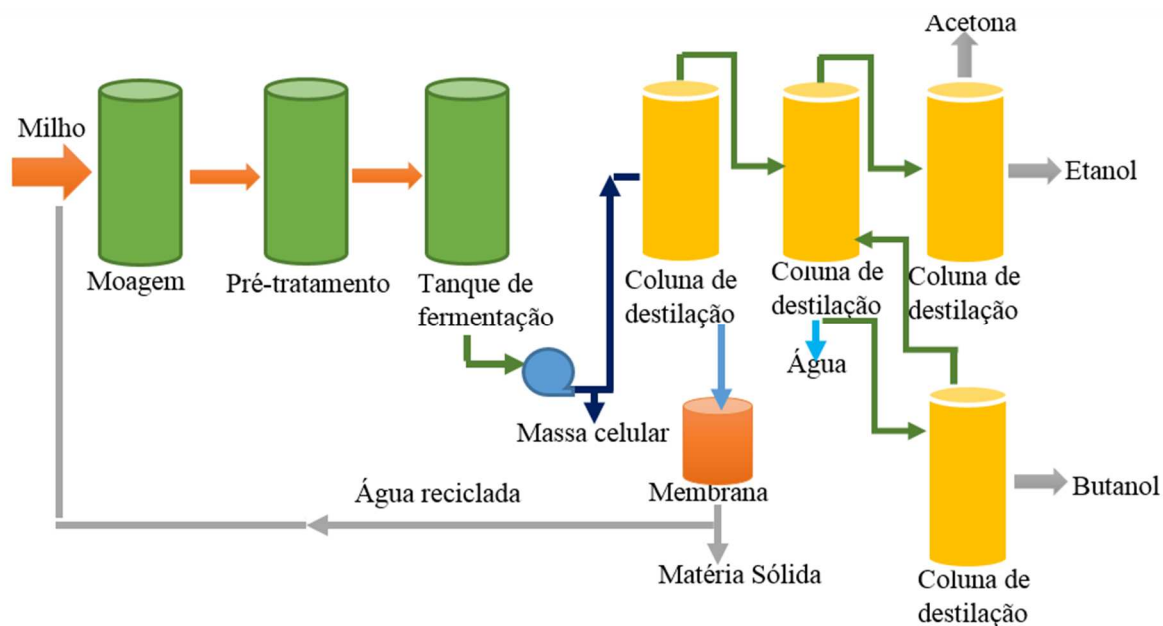


Figura 11- Processo de produção ABE em reator fechado e recuperação por colunas de destilação[55]

O processo inicia com a entrada do milho na instalação. O milho deve ser demolido antes de sofrer uma primeira moagem. Após a primeira moagem volta a passar por novo processo de moagem de modo a ficar reduzido em partículas mais pequenas. Quando o milho é moído liberta um óleo que é necessário remover através do método de flutuação. Em seguida o milho deve ser peneirado para remover vestígios de fibra.

O milho passa por um processo de centrifugação permitindo a libertação do glúten. Após a passagem por todas estas etapas o milho torna-se apto para passar para a etapa da fermentação.

A fermentação tem a duração de 72 horas que inclui o enchimento do reator, o esvaziamento e ainda a sua lavagem. Não é necessária agitação e a espécie usada foi a *Clostridium beijerinckii* BA101. No final do processo de fermentação os produtos são acetona (5g/L), butanol (21g/L), etanol (0,5g/L), ácido acético (0,2g/L), ácido butírico (0,3g/L) e massa celular (3g/L).

Depois da remoção da massa celular o líquido passa para as colunas de destilação onde são separados os diferentes compostos, água, acetona, etanol e butanol.

5. Aplicação da análise do ciclo de vida

5.1 Objetivo e definição do âmbito

A análise de ciclo de vida tem como objetivo avaliar e comparar os impactos ambientais da produção do butanol, considerando três processos produtivos: um que usa fontes fósseis e dois que usam fontes renováveis, nomeadamente palha de trigo e milho. Para o primeiro caso considerou-se o processo oxo e os restantes usaram o processo de produção ABE (acetona, butanol e etanol), com os substratos anteriormente mencionados. A unidade funcional considerada é a produção de 1kg de butanol. A ACV inclui todas as matérias-primas e a produção de butanol (excetuando emissões fugitivas) e não inclui a construção, a distribuição e a utilização.

Sempre que foram utilizados processos da base de dados Ecoinvent Database usaram-se processos relativos à zona da Europa.

5.2 ACV aplicada à produção do butanol utilizando fontes fósseis

O principal objetivo desta análise é avaliar os impactos associados à produção do butanol pelo processo oxo ou hidroformilação. Na reação oxo olefinas reagem com o monóxido de carbono e o hidrogénio para formar aldeídos, na presença de catalisadores. Os aldeídos obtidos são depois transformados em álcoois.

5.2.1 Avaliação de impactos

Neste caso efetuou-se a avaliação tendo em conta os dados existentes na base de dados utilizada (Ecoinvent Database™) para o 1-butanol produzido através de fontes não renováveis. A unidade funcional vai ser, portanto, um 1 kg de butanol.

Na tabela 7 são quantificados em pontos os impactos existentes para cada uma das categorias de dano (alterações climáticas, qualidade do ecossistema, saúde humana e recursos) e os valores em percentagem de modo a ter uma maior perceção de qual das categorias de dano é a mais afetada.

Tabela 7- Impactes causados durante a produção do butanol

<i>Categoria de dano</i>	<i>1 kg de Butanol</i>	<i>%</i>
<i>Alterações climáticas</i>	2,48x10 ⁻⁰⁴	23,54
<i>Qualidade do ecossistema</i>	4,17x10 ⁻⁰⁵	3,97
<i>Saúde Humana</i>	1,93x10 ⁻⁰⁴	18,31
<i>Recursos</i>	5,70x10 ⁻⁰⁴	54,18
Total	1,05x10 ⁻⁰³	100,00

5.2.2 Interpretação de resultados

Ao analisar os dados obtidos torna-se perceptível que a categoria de dano que possui maiores impactes é dos recursos, correspondente a 54,18% do total de impactes sendo o valor correspondente a 1,05x10⁻⁰³ pontos. A categoria de dano com menor impacte é qualidade do ecossistema.

5.3 ACV aplicada à produção do butanol utilizando palha de trigo

O principal objetivo desta análise é compreender os impactes provocados no decorrer na produção do butanol, desde do momento em que entra a matéria-prima no processo (palha de trigo) até à saída dos produtos (butanol, acetona, etanol, metano, dióxido de carbono e hidrogénio). O processo em estudo é uma instalação existente nos Estados Unidos da América com capacidade máxima de 150000000 kg butanol/ano e que consegue produzir 147603597 kg de butanol/ano[54]. A unidade funcional vai ser, portanto, um kg de butanol.

5.3.1 Inventário

Este processo foi exposto no capítulo 3 e os principais dados relativos a este processo foram recolhidos na bibliografia[54]. Considerou-se que a massa celular proveniente do processo de fermentação foi encaminhada para uma unidade de digestão anaeróbia para produção de biogás[56].

O artigo consultado sobre o processo em estudo não fornecia todos os dados necessários pelo que foi necessário recorrer a outros artigos, nomeadamente para estimar a quantidade de dióxido de carbono, hidrogénio e de metano[57][58]. Foram contabilizados todos os consumos e todas as emissões ao longo do processo ABE que engloba o consumo da eletricidade, consumo de palha de trigo, consumo do H₂SO₄, consumo do NaOH, produção de vapor, consumo de água e produção de águas residuais. Para além da saída do produto

pretendido, butanol, foram consideradas a produção de acetona, etanol, dióxido de carbono e hidrogénio, e de metano. Não foi considerada a quantidade de enzimas uma vez que representavam uma percentagem muito baixa (<1%). Considerou-se que a água para este processo não era proveniente da rede mas de um furo. Para o processo da digestão anaeróbia utilizaram-se os dados da Ecoinvent Database™.

Na figura 12 estão representadas as entradas e saídas do processo de fermentação ABE em estudo e contabiliza os valores de massa expressos em quilogramas com exceção da eletricidade.

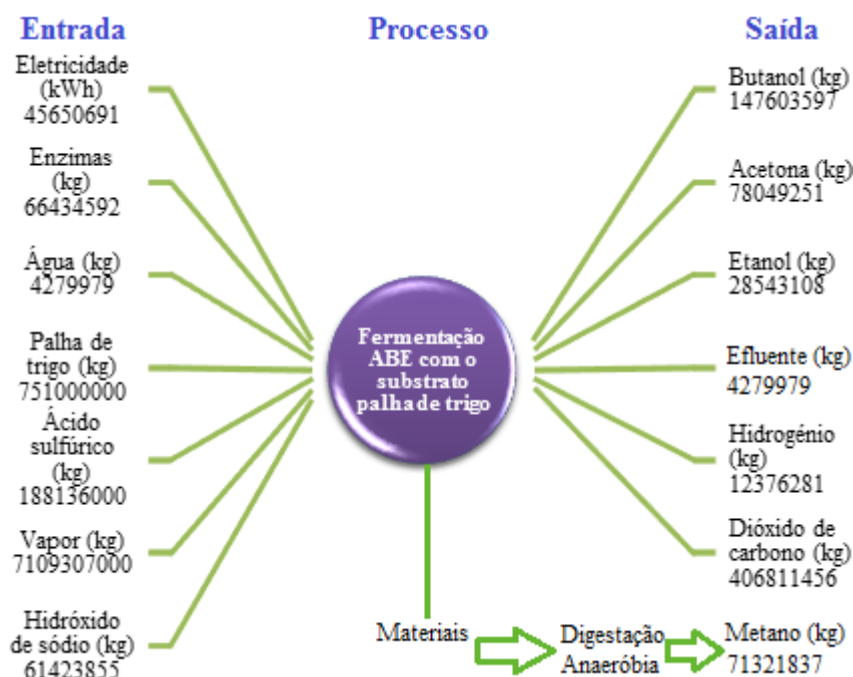


Figura 12- Esquema das entradas e saídas do processo (palha de trigo)[54]

5.3.2 Avaliação dos Impactes

Para cada uma das entradas e saídas foram calculados os indicadores para todas as categorias de dano (alterações climáticas, qualidade do ecossistema, saúde humana e recursos), considerando os processos envolvidos. Posteriormente considerou-se um processo de alocação pelos diferentes produtos considerando a massa. Para conhecer os impactes alocados a cada produto, ou seja para o butanol, acetona, etanol, dióxido de carbono e hidrogénio e metano é necessário conhecer a quantidade de produtos obtida no final do processo (744705529 kg) sendo que que 19,82%, 10,48%, 3,83%, 56,29% e 9,58% correspondem ao butanol, acetona, etanol, gases e metano respetivamente. Para conhecer os

impactes provocados em cada categoria de impacte na produção de butanol efetuou-se o cálculo seguinte:

$$\text{impactes na categoria} \times \text{percentagem mássica de butanol.} \quad (3)$$

Na tabela 8 apresentam-se os impactes existentes na produção de um quilograma de butanol para cada categoria de dano e demonstra qual é a categoria com mais impactes e menos impactes. As categorias de dano com impacte ambiental mais elevado são os recursos e as alterações climáticas.

Tabela 8- categoria de dano

<i>Categoria de dano</i>	<i>1 kg de butanol</i>	<i>%</i>
<i>Alterações climáticas</i>	$2,41 \times 10^{-04}$	30,07
<i>Qualidade do ecossistema</i>	$9,76 \times 10^{-05}$	12,18
<i>Saúde Humana</i>	$1,67 \times 10^{-04}$	20,90
<i>Recursos</i>	$2,95 \times 10^{-04}$	36,85
<i>Total</i>	$8,01 \times 10^{-04}$	100,00

Na figura 13 é possível verificar que os processos que mais contribuem para o impacto ambiental são a produção de vapor (74,47%) e a produção de palha de trigo (14,60%).

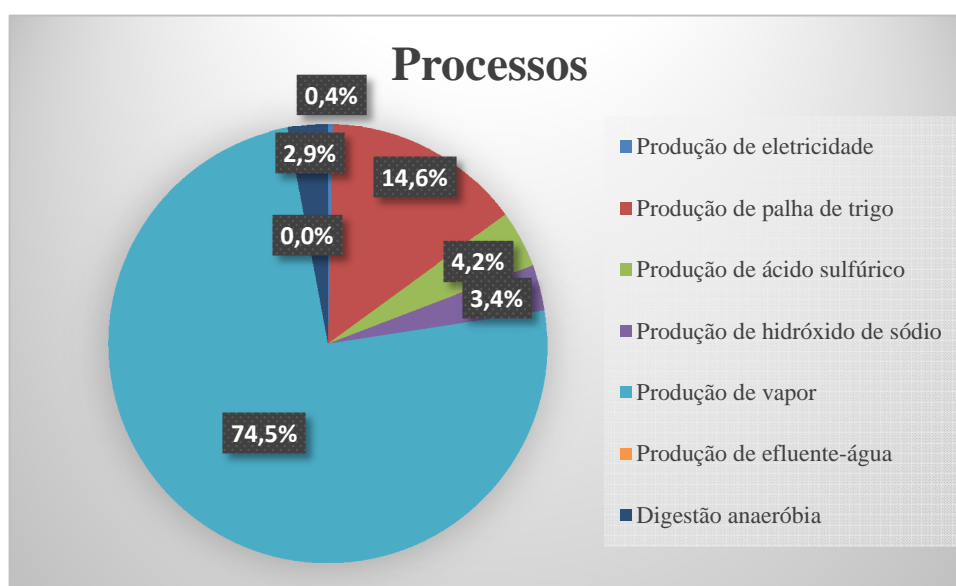


Figura 13-Contribuição dos processos na produção do butanol (palha de trigo).

Na figura 14 mostra-se a contribuição de cada processo da produção de ABE para todas as subcategorias de impacte. A produção de palha contribui significativamente na categoria qualidade do ecossistema, uma vez que provoca impacte nas subcategorias ecotoxicidade terrestre e ocupação territorial. Ao analisar a figura é possível notar que a produção de vapor contribui significativamente para as categorias de alterações climáticas e recursos, e na

subcategoria depleção da camada de ozono, uma vez que são utilizadas fontes de energia não renováveis.

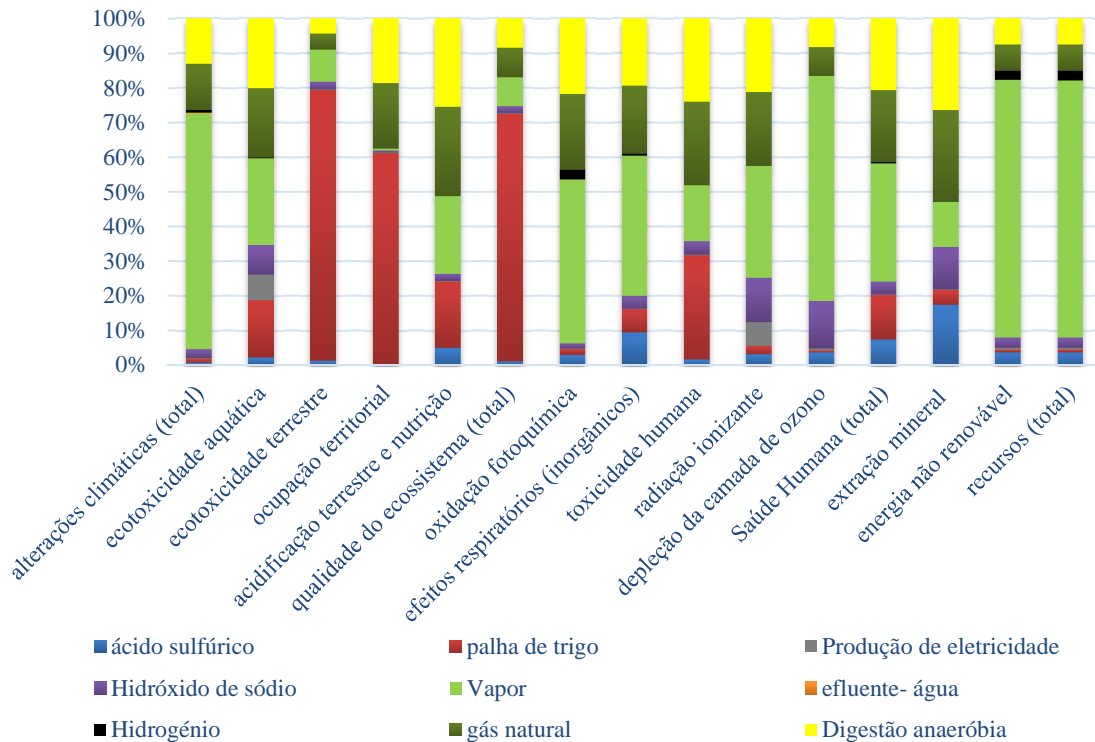


Figura 14- Contribuição de cada processo da produção de ABE para todas as subcategorias de impacto (palha de trigo)

Se a corrente de hidrogénio e dióxido de carbono for excluída, a quantidade de produto final é de $3,3 \times 10^{+8}$ kg, que engloba o butanol, acetona, etanol e metano, corresponde a 45,34%, 23,98%, 8,77% e 21,91%. Os impactes registados foram de $1,83 \times 10^{-3}$ pontos para produzir um quilograma de butanol, ou seja aumentaram os impactes, em 128,46% em comparação com os dados obtidos na tabela 8, uma vez que a percentagem correspondente ao butanol aumentou em comparação com os dados referidos anteriormente.

5.3.3 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade foi executada de modo a gerar quatro cenários diferentes de modo a comparar com o cenário inicial como demonstra a tabela 9. Os cenários retratam variações em dois fluxos que são a variação da quantidade de efluente produzida e ainda a quantidade de materiais que irão sofrer digestão anaeróbia.

No cenário inicial considerou-se que a massa que iria para digestão anaeróbia seria cerca de 35% da massa inicial de palha de acordo com bibliografia consultada, e considerou-se ainda que a água que sairia do processo seria igual à quantidade que entraria no processo[55].

Após proceder à avaliação de impactes para estes quatro cenários foi possível concluir que a variação do primeiro fluxo altera de forma pouco significativa o valor do impacte ambiental global, uma vez que as variações são inferiores a 1%. A variação do segundo fluxo (águas residuais) praticamente não altera o impacte uma vez que o impacte devido a este fluxo é demasiado baixo para influenciar o valor total de impacte.

Tabela 9- Estudo de diferentes cenários (palha de trigo)

Setores	Cenário inicial	Digestão anaeróbia (25%)	Digestão anaeróbia (45%)	Efluente – água (25%)	Efluente – água (50%)
Eletricidade	$3,00 \times 10^{-06}$	$3,00 \times 10^{-06}$	$3,00 \times 10^{-06}$	$3,00 \times 10^{-06}$	$3,00 \times 10^{-06}$
Palha de trigo	$1,17 \times 10^{-04}$	$1,17 \times 10^{-04}$	$1,17 \times 10^{-04}$	$1,17 \times 10^{-04}$	$1,17 \times 10^{-04}$
Ácido sulfúrico	$3,37 \times 10^{-05}$	$3,37 \times 10^{-05}$	$3,37 \times 10^{-05}$	$3,37 \times 10^{-05}$	$3,37 \times 10^{-05}$
Hidróxido de sódio	$2,72 \times 10^{-05}$	$2,72 \times 10^{-05}$	$2,72 \times 10^{-05}$	$2,72 \times 10^{-05}$	$2,72 \times 10^{-05}$
Vapor	$5,96 \times 10^{-04}$	$5,96 \times 10^{-04}$	$5,96 \times 10^{-04}$	$5,96 \times 10^{-04}$	$5,96 \times 10^{-04}$
Efluente (água)	$6,77 \times 10^{-08}$	$6,77 \times 10^{-08}$	$6,77 \times 10^{-08}$	$1,69 \times 10^{-08}$	$3,39 \times 10^{-08}$
Digestão anaeróbia	$2,36 \times 10^{-05}$	$1,69 \times 10^{-05}$	$3,03 \times 10^{-05}$	$2,36 \times 10^{-05}$	$2,36 \times 10^{-05}$
Total	$8,01 \times 10^{-04}$	$7,94 \times 10^{-04}$	$8,08 \times 10^{-04}$	$8,01 \times 10^{-04}$	$8,01 \times 10^{-04}$

5.3.4 Alocação económica

A alocação económica foi executada para cada categoria de dano, tendo em conta os preços de venda para o ano de 2013 na Europa para os seguintes produtos: o butanol[59], acetona[60], etanol[61], metano[62] e dos gases. Os gases são constituídos por hidrogénio e dióxido de carbono e vendidos em conjunto, o seu preço de venda foi obtido através de consulta de bibliografia[57].

Foi atribuído um peso económico aos produtos, tendo em consideração a quantidade produzida e os preços de venda, obtendo um total de $3,91 \times 10^{+08}$ € em que ao butanol, acetona, etanol, gases (hidrogénio e dióxido de carbono) e metano correspondem respetivamente a 44,34%, 19,95%, 3,65%, 22,89% e 9,17%.

De acordo com a tabela 10 é possível concluir que a utilização da alocação económica contribuiu para um aumento significativo dos impactes associados à produção de butanol em comparação com o método da alocação das massas, cerca de 123,47%.

Tabela 10- Quantificação das categorias de dano afetadas (palha de trigo)

<i>Categoria de dano</i>	<i>1 kg de butanol</i>
<i>Alterações climáticas</i>	5.39x10 ⁻⁰⁴
<i>Qualidade do ecossistema</i>	2.18x10 ⁻⁰⁴
<i>Saúde Humana</i>	3.74x10 ⁻⁰⁴
<i>Recursos</i>	6.60x10 ⁻⁰⁴
<i>Total</i>	1.79x10 ⁻⁰³

5.3.5 Interpretação dos resultados obtidos

Com a análise da avaliação realizada as categorias de dano com maior valor para o impacte são as alterações climáticas correspondente a 30,1% e a categoria recursos com 36,8% num total de 8,01x10⁻⁰⁴ pontos por quilograma de butanol obtido, considerando uma alocação usando a massa.

Neste caso os processos que provocam mais impactes são a produção de vapor e a produção da palha de trigo.

A produção de vapor contribui significativamente para nas categorias alterações climáticas e recursos, uma vez que são utilizadas fontes de energia não renováveis, e ainda na subcategoria depleção da camada de ozono.

A produção de palha contribui significativamente para as subcategorias ecotoxicidade terrestre e ocupação territorial, existentes na categoria qualidade do ecossistema.

Com a análise de sensibilidade é possível verificar que variar a quantidade de efluente gerado não altera o valor impacte ambiental por kg butanol, enquanto a digestão anaeróbia altera esse valor, contudo a variação provocada é muito pequena (<1%).

A utilização da alocação económica contribuiu para um aumento significativo dos impactes associados à produção de butanol (123,47%), relativamente à alocação mássica decorrente do maior peso económico da produção de butanol face aos outros produtos (44,34%).

Se a corrente de hidrogénio e dióxido de carbono for excluída da alocação mássica, deixando de ser considerada um produto, o resultado obtido para o impacto global da produção de butanol é similar ao da alocação económica.

5.4 ACV aplicada à produção do butanol utilizando milho

O principal objetivo desta análise é compreender os impactos provocados no decorrer na produção do butanol, desde do momento em que o milho entra na instalação até à saída dos produtos (butanol, acetona, etanol, dióxido de carbono e hidrogénio e metano). O processo em estudo é uma instalação existente nos Estados Unidos da América com produtividades de ABE de $0,38 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e consegue produzir $1,22 \times 10^{+08}$ kg de butanol [55]. Considerou-se que a massa celular proveniente do processo de fermentação foi encaminhada para uma unidade de digestão anaeróbia para produção de biogás[56]. A unidade funcional vai ser, portanto, um kg de butanol.

5.4.1 Inventário

Este processo foi exposto no capítulo 3 e os principais dados relativos a este processo foram recolhidos na bibliografia [55]. O milho utilizado na instalação seria milho orgânico uma vez que no ano de 2000 este tipo de milho era vulgarmente utilizado em comparação com o milho da produção integrada[63].

O artigo consultado sobre o processo em estudo fornecia a quantidade de gases produzida mas não quantificava a quantidade respondente ao dióxido de carbono nem ao hidrogénio, para tal foi necessário recorrer a outros artigos, nomeadamente para estimar as quantidades respetivas de dióxido de carbono e hidrogénio[57]. Foram contabilizados todos os consumos e todas as emissões ao longo do processo ABE que engloba o consumo da eletricidade, consumo de milho orgânico, produção de vapor, consumo de água e as águas residuais geradas. Para além da saída do produto pretendido, o butanol, foram consideradas a produção de acetona, etanol, dióxido de carbono e hidrogénio, óleo e metano.

Na figura 15 estão representadas as entradas e saídas do processo em estudo expressos em quilogramas com exceção da eletricidade.

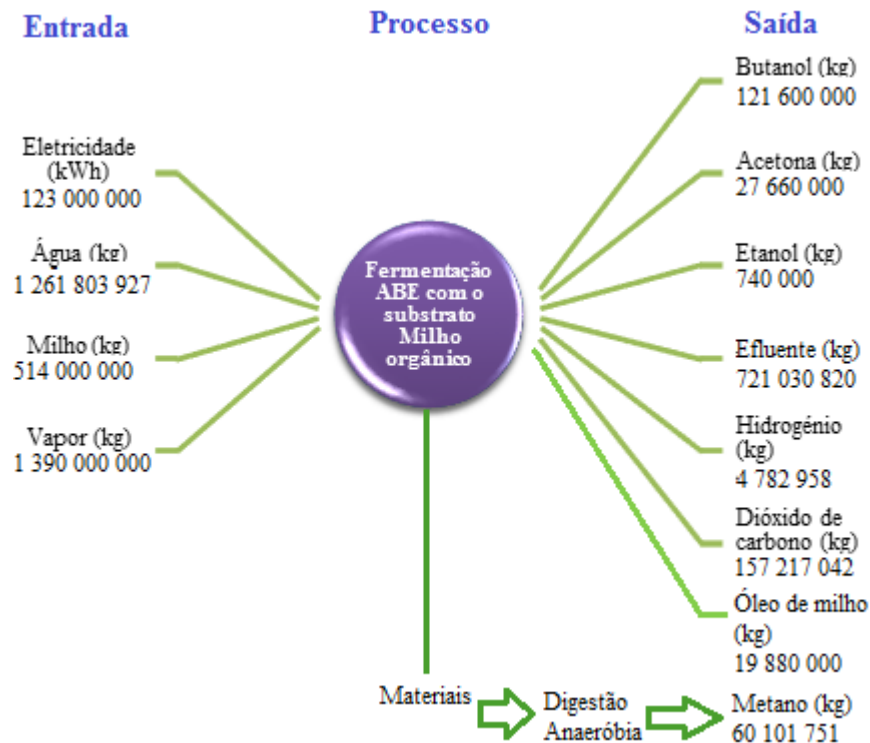


Figura 15- Esquema das entradas e saídas do processo (milho)[53]

5.4.2 Avaliação de impactes

Para cada uma das entradas e saídas foram calculados os indicadores para todas as categorias de dano (alterações climáticas, qualidade do ecossistema, saúde humana e recursos), considerando os processos envolvidos. Depois efetuou-se um processo de alocação considerando a massa de cada um dos produtos obtidos. Para conhecer os impactes alocados a cada produto, ou seja para o butanol, acetona, etanol, dióxido de carbono e hidrogénio, óleo e metano é necessário conhecer a quantidade de produtos obtida no final do processo ($3,92 \times 10^{08}$ kg de produto) em que 31,02%, 7,06%, 0,19%, 41,33%, 5,07% e 15,33% correspondem ao butanol, acetona, etanol, dióxido de carbono e hidrogénio, óleo e metano respetivamente. Para conhecer os impactes provocados pela produção de butanol efetuou-se um cálculo similar à produção de butanol usando milho.

Na tabela 11 indicam-se os impactes obtidos para cada categoria de dano e o valor do impacte ambiental global, que corresponde a $1,25 \times 10^{-03}$ pontos. As categorias de dano com maiores impactes ambientais são a qualidade do ecossistema e a saúde humana.

Tabela 11- Categorias de dano (milho)

<i>Categoria de dano</i>	<i>1 kg de butanol</i>	<i>%</i>
<i>Alterações climáticas</i>	$1,58 \times 10^{-04}$	12,61
<i>Qualidade do ecossistema</i>	$6,31 \times 10^{-04}$	50,44
<i>Saúde Humana</i>	$3,15 \times 10^{-04}$	25,23
<i>Recursos</i>	$1,47 \times 10^{-04}$	11,72
<i>Total</i>	$1,25 \times 10^{-03}$	100,0

Na figura 16 é possível verificar que os processos que mais contribuem são a produção de milho (76,91%) e a produção de vapor (17,72%).

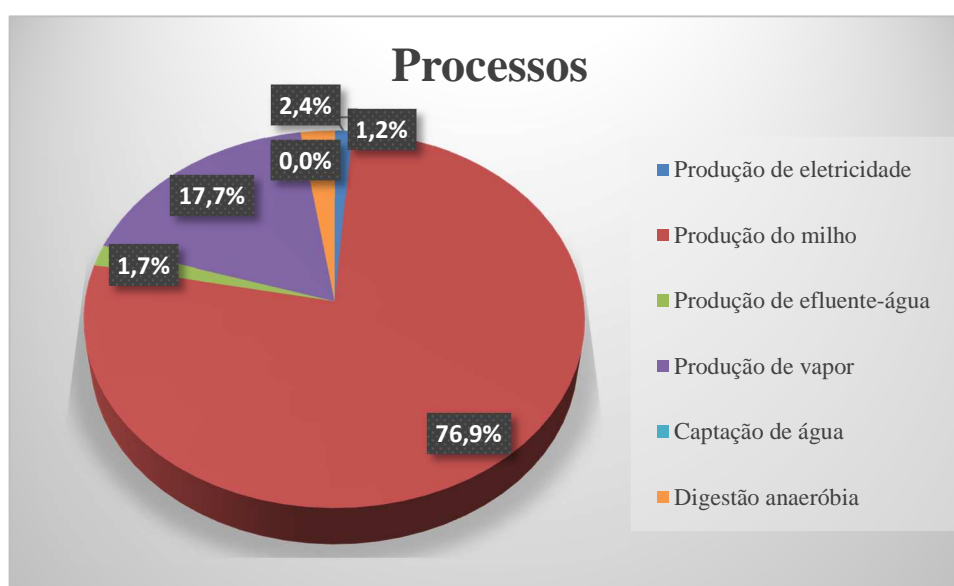


Figura 16- Contribuição dos processos na produção do butanol (milho)

Na figura 17 mostra-se a contribuição de cada processo da produção de ABE para todas as subcategorias de impacte. A produção de milho orgânico contribui para maiores impactes nas subcategorias ecotoxicidade terrestre, ocupação territorial, acidificação terrestre e nutrição, efeitos respiratórios, toxicidade humana e extração mineral. Ao analisar a figura é possível ver que a produção de vapor provoca mais impacte nas categorias de alterações climáticas e recursos e na subcategoria depleção da camada de ozono, uma vez que são utilizadas fontes de energia não renováveis.

Se a corrente de hidrogénio e dióxido de carbono for excluída, a quantidade de produto final é de $2,3 \times 10^{+8}$ kg, que engloba o butanol, acetona, etanol, óleo e metano, correspondendo respetivamente a 52,87%, 12,03%, 0,32%, 8,64% e 26,13%. Os impactes registados foram

de $2,13 \times 10^{-3}$ pontos para produzir um quilograma de butanol, ou seja aumentaram os impactes, em 70,40% em comparação com os dados obtidos inicialmente na tabela 11.

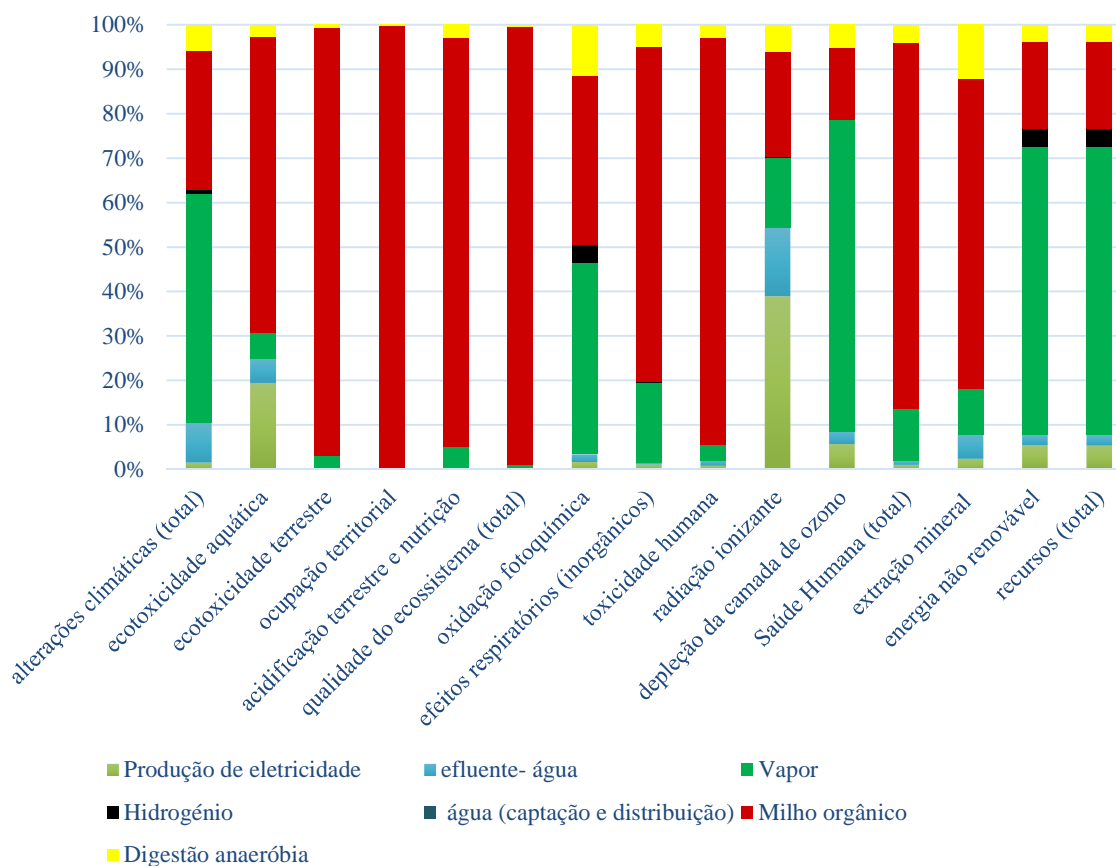


Figura 17- Contribuição de cada processo da produção de ABE para todas as subcategorias de impacte (milho)

5.4.3 Análise de sensibilidade

A análise foi executada de modo a gerar dois cenários diferentes de modo a comparar com o cenário inicial como demonstra a tabela 12. Os cenários retratam variações na quantidade de efluente produzida.

Neste caso não foi efetuada a variação da quantidade de materiais a enviar para a digestão anaeróbia porque o artigo consultado fornecia a quantidade de biomassa e de fibra.

Após proceder à avaliação de impactes para estes dois cenários foi possível concluir que a variação do fluxo considerado altera de forma pouco significativa o impacte, uma vez que as variações são inferiores a 1,3%.

Tabela 12- Estudo dos diferentes cenários (milho)

Setores	Cenário inicial	Efluente-água (25%)	Efluente-água (50%)
Eletricidade	$1,53 \times 10^{-05}$	$1,53 \times 10^{-05}$	$1,53 \times 10^{-05}$
Milho	$9,62 \times 10^{-04}$	$9,62 \times 10^{-04}$	$9,62 \times 10^{-04}$
Efluente água	$2,17 \times 10^{-05}$	$5,42 \times 10^{-06}$	$1,08 \times 10^{-05}$
Vapor	$2,22 \times 10^{-04}$	$2,22 \times 10^{-04}$	$2,22 \times 10^{-04}$
Captação de água	$9,93 \times 10^{-12}$	$9,93 \times 10^{-12}$	$9,93 \times 10^{-12}$
Digestão anaeróbia	$3,01 \times 10^{-05}$	$3,01 \times 10^{-05}$	$3,01 \times 10^{-05}$
Total	$1,25 \times 10^{-03}$	$1,23 \times 10^{-03}$	$1,24 \times 10^{-03}$

5.4.4 Alocação económica

A alocação económica foi executada para cada categoria de dano e subcategorias, tendo em conta os preços de venda para o ano de 2013 na Europa para os seguintes produtos: o butanol[59], acetona[60], etanol[61], metano[62], dos gases e do óleo de milho[64]. Os gases são constituídos por hidrogénio e dióxido de carbono e vendidos em conjunto, o seu preço de venda foi obtido através de consulta de bibliografia[57].

Foi atribuído um peso económico aos produtos, tendo em consideração a quantidade produzida e os preços de venda, obtendo um total de $2,90 \times 10^{+08}$ € em que o butanol, acetona, etanol, gases (hidrogénio e dióxido de carbono), metano e do óleo de milho correspondem respetivamente a 49,31%, 9,54%, 0,13%, 11,94%, 10,43% e 18,65%.

Através dos dados demonstrados na tabela 13 é visível que a categoria mais afetada é a saúde humana e a menos afetada é a qualidade do ecossistema. Foi possível concluir que a utilização da alocação económica contribuiu para um aumento dos impactes associados à produção de butanol em comparação com o método da alocação das massas em 58,94%.

Tabela 13- Quantificação das categorias de dano afetadas (milho)

<i>Categoria de dano</i>	<i>1 kg de butanol</i>
<i>Alterações climáticas</i>	$2,51 \times 10^{-04}$
<i>Qualidade do ecossistema</i>	$1,00 \times 10^{-03}$
<i>Saúde Humana</i>	$5,00 \times 10^{-04}$
<i>Recursos</i>	$2,36 \times 10^{-04}$
<i>Total</i>	$1,99 \times 10^{-03}$

5.4.5 Interpretação de resultados

Com a análise da avaliação realizada as categorias de dano com mais impactes são a qualidade do ecossistema correspondente a 50,44% e a categoria saúde humana com 25,23% do total de $1,25 \times 10^{-03}$ pontos por quilograma de butanol. Os processos que mais contribuem para o impacto são a produção de milho orgânico e a produção de vapor.

A produção de milho é o processo que provoca mais impactes em todas as categorias de dano principalmente na qualidade do ecossistema, nas subcategorias de ecotoxicidade terrestre, acidificação terrestre e nutrição, e ocupação territorial, e na categoria saúde humana, especialmente nas subcategorias de efeitos respiratórios (inorgânicos) e toxicidade humana. A produção de milho também provoca impactes na subcategoria extração mineral pertencente à categoria recursos.

A produção de vapor contribui com alguns impactes principalmente na categoria de recursos, uma vez que a produção de vapor é efetuada através de energia não renovável. Provoca também impactes na categoria alterações climáticas, e na categoria da saúde humana a produção de vapor afeta a subcategoria depleção da camada de ozono.

Com a análise de sensibilidade é possível verificar que variar a quantidade de efluente gerado não altera o valor impacte ambiental por kg butanol originando uma variação muito pequena (<1,3%).

A utilização da alocação económica contribuiu para um aumento significativo dos impactes associados à produção de butanol (58.94%), relativamente à alocação mássica decorrente do maior peso económico da produção de butanol face aos outros produtos.

Se a corrente de hidrogénio e dióxido de carbono for excluída da alocação mássica, deixando de ser considerada um produto, o resultado obtido para o impacte global da produção de butanol é idêntico ao da alocação económica.

5.5 Comparação e interpretação final dos resultados obtidos

A comparação deve ser executada com os dados referentes para a produção de um quilograma de butanol, de modo a conhecer o processo que provoca mais impactes e menos impactes.

Com a análise da tabela 14 é perceptível que quer para a produção com fontes não renováveis e com a fermentação ABE através da palha de trigo, as categorias mais afetadas são recursos e as alterações climáticas, e a categoria menos afetada é a qualidade do ecossistema. A literatura consultada confirma que o butanol obtido através de fontes não renováveis provoca maiores danos nas alterações climáticas e menores danos na saúde humana[65][66].

Na fermentação ABE com a utilização de milho as categorias mais afetadas são qualidade do ecossistema e saúde humana e a menos afetada recursos.

Ao comparar as figuras 13 e 16 é perceptível que os processos de produção com mais impactes foram a produção de vapor e a produção do substrato utilizado em cada processo (palha de trigo e o milho). Enquanto os processos com menores impactes são a, captação de água, produção de eletricidade e produção de efluentes.

Ao comparar os três métodos de produção do butanol na tabela 14 verifica-se que o butanol obtido com a utilização de fontes não renováveis possui mais impactes, do que a fermentação ABE com a utilização da palha de trigo, no entanto apresenta um melhor desempenho relativamente à fermentação ABE que usa milho como substrato.

Tabela 14- Comparação ACV da produção do butanol

Categoria de dano	Produção através fontes não renovável		Fermentação ABE (palha de trigo)		Fermentação ABE (milho)	
Alterações climáticas	2,48x10 ⁻⁰⁴	23,54%	2,41x10 ⁻⁰⁴	30,07%	1,58x10 ⁻⁰⁴	12,61%
Qualidade do ecossistema	4,17x10 ⁻⁰⁵	3,97%	9,76x10 ⁻⁰⁵	12,18%	6,31x10 ⁻⁰⁴	50,44%
Saúde Humana	1,93x10 ⁻⁰⁴	18,31%	1,67x10 ⁻⁰⁴	20,90%	3,15x10 ⁻⁰⁴	25,23%
Recursos	5,70x10 ⁻⁰⁴	54,18%	2,95x10 ⁻⁰⁴	36,85%	1,47x10 ⁻⁰⁴	11,72%
TOTAL	1,05x10⁻⁰³	100,00%	8,01x10⁻⁰⁴	100,00%	1,25x10⁻⁰³	100,0%

Relativamente à alocação económica que foi executada tendo em conta os preços de venda para o ano 2013 na Europa foi perceptível que o butanol, em ambos os processos ABE obteve um peso económico elevado o que conduziu a um aumento significativo dos impactes, tendo

como consequência um pior desempenho ambiental (tabela 15). Os valores obtidos são relativamente próximos tendo em conta os valores registados na alocação das massas sem a contabilização dos gases para os dois tipos de fermentação ABE. Se na alocação das massas não for contabilizado a quantidade de gases produzida obtêm-se um aumento em comparação com a alocação económica, ocorre um aumento de 2,2%, com a fermentação ABE com o uso da palha, enquanto com a fermentação ABE utilizando o milho decorre um aumento de 6,6%.

Tabela 15- Comparação ACV da produção do butanol (alocação económica)

Categoria de dano	Fermentação ABE (palha de trigo)	Fermentação ABE (milho)
TOTAL	$1,79 \times 10^{-03}$	$1,99 \times 10^{-03}$

6. Conclusões

Ao longo dos anos têm aumentando os artigos sobre o butanol e respectivas técnicas de melhoramento dos processos de produção de butanol de modo a tornar este biocombustível viável. Este trabalho serve para apurar os impactes existentes na produção do butanol. Assim sendo, foram estudados três métodos para a produção de butanol de modo a quantificar os seus impactes com o auxílio da base de dados Ecoinvent Versão3 Database™ utilizado o método *Impact 2002+ (Endpoint)*. Os dados utilizados da base de dados são europeus, que por sua vez são provenientes de instalações existentes nesses países ou de artigos publicados.

Com a interpretação dos dados obtidos no decorrer da avaliação foi possível concluir que na produção com fontes não renováveis e com a fermentação ABE através da palha de trigo, as categorias mais afetadas são recursos e as alterações climáticas. No caso da fermentação ABE isto ocorre, devido ao processo de produção de vapor porque utiliza fontes não renováveis. A categoria menos afetada é a qualidade do ecossistema. Por outro lado a fermentação ABE com a utilização de milho as categorias mais afetadas são qualidade do ecossistema e saúde humana devido à utilização do milho orgânico, e a categoria menos afetada recursos.

De acordo com a bibliografia consultada seria espectável que o butanol obtido por fontes não renováveis provoca-se mais impactes na categoria alterações climáticas e menos impactes na saúde humana, relativamente à utilização de matéria-prima proveniente da agricultura provoca impactes na qualidade do ecossistema[65][66].

Ao comparar a produção de butanol usando ABE e a palha de trigo e o milho é possível concluir que os processos de grande relevância nos dois processos são a produção de vapor e do substrato utilizado. No primeiro caso é preponderante a produção de vapor e no segundo a produção do substrato. O método que possui menos impactes, usando uma alocação baseada na massa, é a produção ABE usando o substrato palha de trigo, que obteve $8,01 \times 10^{-04}$ pontos por quilograma de butanol, enquanto o processo que obteve maior impacte foi a produção do butanol através milho orgânico, obtendo $1,25 \times 10^{-03}$ pontos por quilograma de butanol, devido ao processo de produção do milho.

Foi também realizada uma análise de sensibilidade para a produção de butanol com a palha de trigo e com o milho, em que nesses tipos de produção se fez variar para o primeiro caso as quantidades de material enviado para a etapa digestão anaeróbia e a quantidade de efluente produzida e no segundo caso a quantidade de efluente produzida. Verificou-se que todos os casos estas variações afetam de forma pouco significativa o impacto, apresentando uma variação inferior a 1,3%.

A alocação económica foi executada tendo em conta os preços de venda para o ano 2013 na Europa e verificou-se que o peso correspondente ao butanol relativamente à alocação mássica aumentou o que contribuiu em ambos casos (processos ABE) para um aumento significativo do impacto.

Isto deve-se em grande parte ao baixo valor económico dos gases formados nos processos de fermentação. Se na alocação por massa for retirada a massa destes gases os resultados obtidos são similares nos dois tipos de alocação.

Referências Documentais

- [1] A. Monteiro, “A composição química da atmosfera: contributo da climatologia para a implementação de uma política de desenvolvimento sustentado,” *Rev. da Fac. Let.*, vol. V, no. I, pp. 254–294, 1989.
- [2] *Resolução do Conselho de Ministros n.º 104/2006 da Presidência do Conselho de Ministros*. Diário da República:1.ª série, nº162 de 23 de Agosto de 2006, pp. 6042–6056.
- [3] R. Garcia, “Portugal já cumpriu o Protocolo de Quioto,” *PÚBLICO*, p. 2, 10-May-2014.
- [4] Organisation for Economic Cooperation & Development /United Nations Environment Programme, *Phasing Lead Out of Gasoline: An Examination of Policy Approaches in Different Countries*. UNEP/Earthprint, 1999.
- [5] *Decreto-Lei n.º 142/2010 de 31 de Dezembro*. Diário da República:1.ª série, nº253 de 31 de Dezembro de 2010, pp. 6098–6119.
- [6] P. J. Landrigan, “The worldwide problem of lead in petrol,” *Bull. World Health Organ.*, vol. 80, no. 10, p. 768, 2002.
- [7] C. da U. E. Parlamento Europeu, “Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do conselho de 23 de Abril de 2009,” *J. Of. da União Eur.*, vol. L 140, pp. 16–62, 2009.
- [8] C. da U. E. Parlamento Europeu, “Diretiva 2012/27/UE del parlamento europeo y del consejo de 25 de octubre de 2012,” *Diário Of. da União Eur.*, vol. L 315, pp. 1–56, 2012.
- [9] A. Granado, “A década mais quente,” *PÚBLICO*, p. 1, 24-Dec-1999.
- [10] *Decreto-Lei n.º 7/02 de 25 de Março do Ministério dos Negócios Estrangeiros*. Diário da República:I série-A, nº 71 de 25 de Março de 2002, 2002, pp. 2816–2836.
- [11] Greenpeace, “O protocolo de Kyoto,” *Greenpeace*. [Online]. Available: http://www.greenpeace.org.br/clima/pdf/protocolo_kyoto.pdf. [Accessed: 20-Mar-2015].
- [12] C. da U. E. Parlamento Europeu, “Diretiva 2009/30/CE do Parlamento Europeu e Conselho de 23 de Abril de 2009,” *J. Of. da União Eur.*, vol. L 140, pp. 88–113, 2009.
- [13] “Estado de Cumprimento do Protocolo de Quioto - Quadro de Avaliação,” *Cumprir Quioto*, 2015. [Online]. Available: <http://www.cumprirquioto.pt/quioto/List.action>. [Accessed: 10-Mar-2015].
- [14] Agência Portuguesa do Ambiente, “34. Emissões de Gases com Efeito de Estufa - GEE,” *Portal do Instituto Nacional de Estatística*, 2014. [Online]. Available: http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_idsustentavel&contexto=an&selTab=tab0&INST=123715790. [Accessed: 28-Mar-2015].
- [15] *Decreto-Lei n.º 117/2010 de 25 de Outubro do Ministério da Economia, da Inovação e do Desenvolvimento*. Diário da República:1.ª série, nº207 de 25 de Outubro de 2010, pp. 4782–4795.
- [16] European Commission, “The 2020 climate and energy package,” *European Commission - Climate Action*, 2014. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020/index_en.htm. [Accessed: 09-Mar-2015].
- [17] Agência Portuguesa do Ambiente, “Política Climática UE 2020,” *APA - Políticas > Alterações Climáticas > Resposta Internacional e Europeia >*, 2015. [Online]. Available: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=81&sub2ref=119&sub3ref=506>. [Accessed: 09-Mar-2015].
- [18] Agência Portuguesa do Ambiente, “Roteiro Europeu Baixo Carbono 2050,” *APA - Políticas > Alterações Climáticas > Resposta Internacional e Europeia >*, 2015. [Online]. Available: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=81&sub2ref=119&sub3ref=508>. [Accessed: 09-Mar-2015].
- [19] *Resolução do Conselho de Ministros n.º29/2010 da Presidência do Conselho de Ministros*. Diário da República:1.ª série, n.º 73 de 15 de Abril de 2010, pp. 1289–1296.
- [20] “Alterações Climáticas Principais Instrumentos Nacionais,” *Gabinete de Planeamento, Políticas e Administração Geral*. [Online]. Available: http://www.gpp.pt/ambiente/alteracoes_climaticas/AC_Instrumentos.html. [Accessed: 13-

- Mar-2015].
- [21] *Resolução do Conselho de Ministros 93/2010 da Presidência do Conselho de Ministros*. Diário da República: 1.^a Série, nº230 de 26 de Novembro de 2010, pp. 5349–5351.
- [22] Agência Portuguesa do Ambiente, “Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas,” *APA - Políticas > Alterações Climáticas > Adaptação > Estratégia*, 2015. [Online]. Available: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=81&sub2ref=118&sub3ref=391>. [Accessed: 22-Apr-2015].
- [23] *Portaria 320-E/2011 de 30 de dezembro do Ministérios das Finanças , da Economia e da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território*. Diário da República:1.^a série, nº250 de 30 de Dezembro de 2010, pp. 5538–(289–290).
- [24] EurObserv’Er, “Biofuels Barometer.” *Energies Renouvelable*, p. 7, 2014.
- [25] *Decreto-Lei n.º 6/2012 de 17 de Janeiro, Ministério da Economia e do Emprego*. Diário da República:1.^a série, nº12 de 17 de Janeiro de 2012, 2012, p. 213.
- [26] *Decreto-Lei n.º 49/2009 de 26 de Fevereiro do Ministério da Economia e da Inovação*. Diário da República:1.^a série ,nº40 de 26 de Fevereiro de 2009, pp. 1350–1354.
- [27] M. K. G. Babu and K. A. Subramanian, *Alternative Transportation Fuels: Utilisation in Combustion Engines*. CRC Press, 2013.
- [28] E. Britannica, “methane- chemical compound,” *Encyclopedia Britannica*. Encyclopedia Britannica, p. 1, 2015.
- [29] K. R. A. Inoue, “Estimativa do potencial de emissão de gases de efeito de estufa em diferentes sistemas de tratamento de águas residuárias da suinocultura,” Universidade Universal de Viçosa, 2013.
- [30] EDP, “Composição do gás natural,” *EDP Gás Distribuição*, 2013. [Online]. Available: <http://www.edpgasdistribuicao.pt/index.php?id=484>. [Accessed: 31-Mar-2015].
- [31] R. C. da Conceição, C. V. Frasso, S. M. C. da Silva, J. L. de Medeiros, O. De, Q. F. Araújo, and M. C. Picardo, “Caracterização composicional e transesterificação de óleo de microalga: uma abordagem computacional,” *Quim. Nov.*, vol. 35, no. 7, pp. 1336–1342, 2012.
- [32] K. T. Lee and C. Ofori-Boateng, *Sustainability of Biofuel Production from Oil Palm Biomass*. London: Springer Science & Business Media, 2013.
- [33] V. Dave, “What are biofuels?,” *Conserve Energy Future*, 2015. [Online]. Available: <http://www.conserve-energy-future.com/advantages-and-disadvantages-of-biofuels.php>. [Accessed: 03-May-2015].
- [34] C. Lehman, “Biofuel,” *ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA*, 2013. [Online]. Available: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/967492/biofuel>. [Accessed: 18-Feb-2015].
- [35] J. C. Natalense, “Prospecção tecnológica de biobutanol no contexto brasileiro de biocombustíveis,” Universidade de São Paulo, 2013.
- [36] W. Ponthein and B. Cheirsilp, “Development of Acetone Butanol Ethanol (ABE) Production from Palm Pressed Fiber by Mixed Culture of Clostridium sp. and Bacillus sp.,” *Energy Procedia*, vol. 9, pp. 459–467, 2011.
- [37] A. J. J. L. Kurkijärvi, “Dual Extraction Process for the Utilization of an Acetone–Butanol–Ethanol Mixture in Gasoline,” *I&EC research*, p. 12379–12386, 2014.
- [38] C. Bellido, M. Loureiro Pinto, M. Coca, G. González-Benito, and M. T. García-Cubero, “Acetone-butanol-ethanol (ABE) production by Clostridium beijerinckii from wheat straw hydrolysates: efficient use of penta and hexa carbohydrates.,” *Bioresour. Technol.*, vol. 167, pp. 198–205, Sep. 2014.
- [39] Merk chemicals, “Ficha de dados de Segurança -1-Butanol Emplura®,” *MERCK CHEMICALS*, 2014. [Online]. Available: http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:HTTM6krPrmAj:www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-INTL-Site/en_US/-/USD/ShowDocument-File%3FProductSKU%3DMDA_CHEM822262%26DocumentType%3DMSD%26Language%3DPT%26Country%3DPT+&cd=2&hl=pt-PT&ct=c. [Accessed: 09-Mar-2015].

- [40] K. Liu, H. K. Atiyeh, O. Pardo-Planas, K. D. Ramachandriya, M. R. Wilkins, T. C. Ezeji, V. Ujor, and R. S. Tanner, "Process development for biological production of butanol from Eastern redcedar.," *Bioresour. Technol.*, vol. 176, pp. 88–97, Jan. 2015.
- [41] M. Wu, J. Wang, J. Liu, and H. Huo, "Life-Cycle Assessment of Corn-Based Butanol as a Potential Transportation Fuel," Oak Ridge, 2007.
- [42] V. K. Gupta and M. G. Tuohy, *Biofuel Technologies: Recent Developments*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [43] U.S. Department of Energy's Clean Cities Program, "Alternative Fuels Data Center: Biobutanol," *Alternative Fuels Data Center*, 2015. [Online]. Available: http://www.afdc.energy.gov/fuels/emerging_biobutanol.html. [Accessed: 18-Feb-2015].
- [44] PRé et. all, "SimaPro Database Manual Methods library," São Francisco, 2014.
- [45] O. Jolliet, M. Margni, R. Charles, S. Humbert, J. Payet, G. Rebitzer, and R. K. Robenbaum, "Impact 2002 +: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology," *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 8, no. 6, pp. 324–330, 2003.
- [46] "Informações ambientais sobre o ciclo de vida dos produtos utilizados quotidianamente pelas famílias." p. 8, 2010.
- [47] M. A. Curran, "Life cycle assessment: Principles and practice," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 3–15, pp. 1689–1699, 2013.
- [48] R. Nehriag, M. zur Hausean, and W. Neumann, "Process for working up distillation residues from the hydroformylation of propene," 294, 1980.
- [49] B. Schiel-Bengelsdorf, J. Montoya, S. Linder, and P. Durre, "Butanol fermentation," *Environmental Technol.*, vol. 34, pp. 1691–1710, 2013.
- [50] K. Kiyoshi, M. Furukawa, T. Seyama, T. Kadokura, A. Nakazato, and S. Nakayama, "Butanol production from alkali-pretreated rice straw by co-culture of *Clostridium thermocellum* and *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*," *Bioresour. Technol.*, vol. 186, pp. 325–328, Jun. 2015.
- [51] R. E. Levin, A. Pometto, K. Shetty, and G. Paliyath, Eds., *Food Biotechnology, Second Edition*, 2nd ed., vol. 2. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [52] M. H. Abd-Alla, A.-N. A. Zohri, A.-W. E. El-Enany, and S. M. Ali, "Acetone–butanol–ethanol production from substandard and surplus dates by Egyptian native *Clostridium* strains," *Anaerobe*, vol. 32, pp. 77–86, 2015.
- [53] R. Vichuviwat, A. Boonsombuti, A. Luengnaruemitchai, and S. Wongkasemjit, "Enhanced butanol production by immobilized *Clostridium beijerinckii* TISTR 1461 using zeolite 13X as a carrier.," *Bioresour. Technol.*, vol. 172, pp. 76–82, Nov. 2014.
- [54] N. Qureshi, B. C. Saha, M. a. Cotta, and V. Singh, "An economic evaluation of biological conversion of wheat straw to butanol: A biofuel," *Energy Convers. Manag.*, vol. 65, pp. 456–462, 2013.
- [55] N. Qureshi and H. P. Blaschek, "Economics of Butanol Fermentation using Hyper-Butanol Producing *Clostridium Beijerinckii* BA101," *Food Bioprod. Process.*, vol. 78, no. 3, pp. 139–144, 2000.
- [56] A. P. Mariano, M. O. S. Dias, T. L. Junqueira, M. P. Cunha, A. Bonomi, and R. M. Filho, "Butanol production in a first-generation Brazilian sugarcane biorefinery: technical aspects and economics of greenfield projects.," *Bioresour. Technol.*, vol. 135, pp. 316–323, May 2013.
- [57] V. V. Zverlov, O. Berezina, G. A. Velikodvorskaya, and W. H. Schwarz, "Bacterial acetone and butanol production by industrial fermentation in the Soviet Union: Use of hydrolyzed agricultural waste for biorefinery," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 71, no. 5, pp. 587–597, 2006.
- [58] A. P. Mariano, M. O. S. Dias, T. L. Junqueira, M. P. Cunha, A. Bonomi, and R. M. Filho, "Utilization of pentoses from sugarcane biomass: Techno-economics of biogas vs. butanol production," *Bioresour. Technol.*, vol. 142, pp. 390–399, 2013.

- [59] OrbiChem, “N-butanol,” *OrbiChem*, 2013. [Online]. Available: http://www.orbichem.com/userfiles/CNF Samples/nbt_13_11.pdf. [Accessed: 06-Oct-2015].
- [60] OrbiChem, “Acetone,” *OrbiChem*, 2013. [Online]. Available: http://www.orbichem.com/userfiles/CNF Samples/act_13_11.pdf. [Accessed: 06-Oct-2015].
- [61] European Biomass Industry Association, “Biofuels for transport -Bioethanol,” *European Biomass Industry Association*, 2007. [Online]. Available: <http://www.eubia.org/index.php/about-biomass/biofuels-for-transport/bioethanol>. [Accessed: 06-Oct-2015].
- [62] Eurostat, “File:Natural gas price for industrial consumers comparison 2014sem2.png - Statistics Explained,” *eurostat- statistics explained*, 2015. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Natural_gas_price_for_industrial_consumers_comparison_2014sem2.png. [Accessed: 06-Oct-2015].
- [63] C. Greene, “Organic Agriculture,” *USDA Economic Research Service*, 2015. [Online]. Available: <http://www.ers.usda.gov/topics/natural-resources-environment/organic-agriculture.aspx>. [Accessed: 01-Oct-2015].
- [64] Eurostat, “Detail average prices report,” *European Commission*. p. 62, 2014.
- [65] M. O. S. Dias, L. G. Pereira, T. L. Junqueira, L. G. Pavanello, M. F. Chagas, O. Cavalett, R. M. Filho, and A. Bonomi, “Butanol production in a sugarcane biorefinery using ethanol as feedstock. Part I: Integration to a first generation sugarcane distillery,” *Chem. Engineering Res. Des.*, vol. 92, no. 8, pp. 1441–1351, 2014.
- [66] L. G. Pereira, M. F. Chagas, M. O. S. Dias, O. Cavalett, and A. Bonomi, “Life cycle assessment of butanol production in sugarcane biorefineries in Brazil,” *J. Clean. Prod.*, vol. 96, pp. 557–568, Jun. 2015.

