



15º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2021

01 a 02 de setembro de 2021

ISBN 978-65-994972-0-9

INVENTÁRIOS PARA AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA DE MOLÉCULAS VERDES DERIVADAS DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Tatiana Marchiori **Keller**¹; Priscila Seixas **Sabaini**²; Maria Clea Brito de **Figueirêdo**³; Marília I. S.
Folegatti **Matsuura**⁴

Nº 21417

RESUMO Resíduos agroindustriais deixam de ser potenciais poluentes ao meio ambiente, e passam a ser materiais aos quais se pode agregar valor, na lógica das biorrefinarias e da economia circular. O estudo agora apresentado é parte do projeto GreenMol, “Development of Green Molecules from Lignocellulosic Biomass for Renewable Chemistry”, cujo objetivo é desenvolver “blocos construtores”, ou seja, moléculas intermediárias e moléculas de uso final derivadas de biomassa lignocelulósica para promover uma valorização integral dos resíduos agroindustriais. Dentre as tecnologias em estudo pelo projeto GreenMol, foram selecionadas as duas em fase mais avançada de desenvolvimento (em escala de laboratório): fracionamento da biomassa lignocelulósica pelo método Organocat em lignina, hemicelulose e celulose, a partir de resíduos de madeira de faia (“beechwood”), usando ácido oxálico (a1) e FDCA (a2) como catalisadores. Para que essas tecnologias em fase de desenvolvimento sejam avaliadas pela técnica da Avaliação de Ciclo de Vida (ACV), precisam ser elaborados os inventários de cada rota tecnológica, que correspondem ao produto deste estudo. Os processos foram descritos em fluxogramas, que serviram de base para os inventários, nos quais foram identificados e quantificados os fluxos de entrada e saída de massa e energia, referenciados para a condição de máximo rendimento dos processos.

¹ Autor, Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação em Ciências Econômicas, Unicamp, Campinas-SP; tatianamkeller8@gmail.com

² Colaboradora, Analista da Embrapa Agroenergia, Brasília-DF; priscila.sabaini@embrapa.br

³ Colaboradora, Pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza – CE; clea.figueiredo@embrapa.br

⁴ Orientador: Pesquisadora da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna-SP; marilia.folegatti@embrapa.br



Palavras-chaves: Avaliação de Ciclo de Vida, Avaliação de Desempenho Ambiental, Perfil Ambiental, Ecodesign, Biorrefinaria, Valorização de Resíduos.

ABSTRACT – *Agro-industrial residues are no longer potential pollutants to the environment, and become materials to which value can be added, in the logic of biorefineries and the circular economy. The study now presented is part of the GreenMol project, "Development of Green Molecules from Lignocellulosic Biomass for Renewable Chemistry", whose objective is to develop "building blocks", intermediate molecules and end-use molecules derived from lignocellulosic biomass to promote a full valuation of agro-industrial residues. Among the technologies being studied by the GreenMol project, the two at the most advanced stage of development were selected (on a laboratory scale): fractionation of lignocellulosic biomass by the Organocat method into lignin, hemicellulose and cellulose, from beechwood residues, using oxalic acid (a1) and FDCA (a2) as catalysts. In order to evaluate these developing technologies using the Life Cycle Assessment (LCA) technique, inventories of each technological route, which correspond to the product of this study, need to be prepared. The processes were described in flowcharts, which served as the basis for the inventories, in which the input and output flows of mass and energy were identified and quantified, referenced to the condition of maximum performance of the processes.*

Keywords: Life Cycle Assessment, Environmental Performance Assessment, Environmental Footprint, Ecodesign, Biorefinery, Waste Recovery.

1. INTRODUÇÃO

Na era da química verde, a valorização de resíduos é prática que traz muitos benefícios ambientais, pela redução de consumo de recursos naturais e materiais, mas também por evitar a emissão de potenciais poluentes ao meio ambiente. A técnica da Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) permite quantificar objetivamente esses benefícios, sendo empregada para a avaliação de impactos ambientais potenciais de produtos e serviços.

A ACV, quando empregada na fase de desenvolvimento de produtos, também é conhecida como ecodesign. Baseia-se na contabilidade de material e energia do conjunto de processos do ciclo de vida de um produto, abrangendo desde a extração de recursos naturais, os processos de



transformação e transporte, até o uso e destino final dos produtos. Os aspectos ambientais contabilizados (fluxos elementares, isto é, fluxos trocados com o meio ambiente) são então convertidos em impactos ambientais potenciais (como mudanças climáticas, depleção da camada de ozônio, acidificação, eutrofização, ecotoxicidade, depleção de recursos minerais e fósseis, dentre outros).

O presente estudo faz parte do projeto “Greenmol”, desenvolvido em conjunto pela Embrapa (Unidades de Agroenergia, Agroindústria Tropical e Meio Ambiente), “Forschungszentrum Jülich” (Alemanha), “Universidad de la República” (Uruguai) e “Politechnika Krakowska” (Polônia). Esse projeto estudou o fracionamento de biomassas residuais em suas três frações principais (celulose, hemicelulose e lignina), e o uso das frações obtidas na geração de produtos químicos renováveis com um alto potencial de inovação.

Neste estudo, foram selecionadas para análise as rotas tecnológicas do projeto “Greenmol” em estágio de desenvolvimento mais avançado (em escala de laboratório). As duas rotas avaliadas correspondem às rotas desenvolvidas pelo “Forschungszentrum Jülich” e visam o fracionamento da biomassa lignocelulósica (resíduos de madeira de faia) pelo processo Organocat, usando ácido oxálico (rota a1) ou FDCA (ácido 2,5-furanodicarboxílico - rota a2) como catalisadores.

Assim, o objetivo deste trabalho é construir os inventários que serão a base do estudo de Avaliação de Ciclo de Vida do processo de fracionamento dos resíduos de madeira de faia para obtenção de lignina pelo método Organocat, usando dois catalisadores (ácido oxálico, a1 e FDCA, a2). O estudo de ACV indicará os pontos críticos para a melhoria de processos, para a geração de produtos e processos mais sustentáveis (VAZ JÚNIOR, 2016).

2. MATERIAL E MÉTODOS

As tecnologias para conversão de biomassa deste estudo adotam os princípios da química verde, de acordo com Tundo *et al.* (2000), como a redução de consumo de material e energia e da geração de resíduos.

As rotas estudadas são processos de fracionamento da biomassa lignocelulósica de madeira de faia (*Fagus sylvatica*) em lignina, hemicelulose e celulose, pelo método Organocat (DAMM *et al.*, 2017), adotando dois tipos de catalisadores: ácido oxálico (a1) e FDCA (a2). A biomassa usada como insumo no processo possui em sua composição 46% de celulose, 27% de hemicelulose, 21% de lignina e 6% de outros componentes.



A rota Organocat com ácido oxálico (a1) é composta por seis estágios, que consistem no fracionamento da lignocelulose em seus três componentes principais, por meio de um sistema bifásico contendo água, 2-metiltetrahidrofurano (MTHF) como solvente, e ácido oxálico como catalisador. A rota Organocat com FDCA (a2), por sua vez, diferencia-se da anterior pelo uso do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) substituindo o ácido oxálico como catalisador. O FDCA possui um alto potencial catalisador, eficiente para fracionar a lignocelulose, gerando uma lignina de boa qualidade. Um outro diferencial da rota com FDCA é que o catalisador é recuperado da fase com água por alteração do pH. Os processos inventariados correspondem à melhor condição obtida até o início deste estudo.

O método de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) pode ser dividido em quatro grandes etapas segundo: 1) Definição de Objetivo e Escopo; 2) Análise de Inventário; 3) Avaliação de Impactos Ambientais; e 4) Interpretação (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009a; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009b). É possível executá-lo até a segunda etapa, quando se caracteriza como um estudo de Inventário de Ciclo de Vida, como o adotado neste trabalho.

Desta forma, cumprindo a primeira etapa de um estudo de ACV, foi definido o seu objetivo: elaborar inventários de ciclo de vida (ICV) de duas rotas tecnológicas para aproveitamento de resíduos de madeira de faia, como base para um estudo de Avaliação de Ciclo de Vida.

Em seguida, foi feita a delimitação do escopo da ACV. Como os processos em desenvolvimento geram mais de um produto, identificou-se o produto principal e trabalhou-se com a função de produção, desconsiderando-se o uso e descarte final do produto. Nas duas rotas (a1 e a2), parte-se de uma biomassa (resíduo de madeira de faia) que é fracionada nos seus três componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina), segundo Grande *et al.* (2015) Como o diferencial deste fracionamento é obter uma lignina de alta qualidade e como esta lignina será aproveitada em processo subsequente no projeto Greenmol, este componente foi definido como o produto principal, sendo a celulose e a hemicelulose coprodutos. Assim, para estes processos foi definida a função de produção de lignina. Para a rota a1 foi adotada a unidade funcional de 1,5 g de lignina; para a rota a2 foi adotada a unidade funcional de 2,1 g de lignina.

Para a construção do inventário foram usados os dados experimentais relatados pelos pesquisadores. No entanto, nas etapas laboratoriais foram quantificados somente os produtos principais, e não todos os fluxos de material. Neste caso, para o fechamento do balanço de massa,



a composição de todos os fluxos materiais foi estimada com base na simulação no software Aspen, publicada em Viell *et al.*, 2013.

As seguintes condições experimentais foram consideradas nesta estimativa: 12 g de biomassa, água, solvente e catalisador são alimentados no reator a 15 bar e 140° C por 3 h. O efluente do reator é dividido em uma corrente de sólidos (celulose) e uma corrente de líquido bifásico. A corrente contendo sólidos é separada por filtração e o sólido obtido é lavado 3 vezes. A corrente bifásica é decantada para formar a corrente aquosa rica em hemicelulose e uma corrente orgânica com o solvente, rica em lignina. A lignina dissolvida no solvente é totalmente recuperada por simples secagem atmosférica. O processamento da corrente aquosa rica em hemicelulose realizado com o catalisador ácido oxálico, açúcares e MTHF dissolvido. A remoção do catalisador é feita com cloreto de cálcio, já na rota a2, pela alteração do pH.

É importante ressaltar que os processos estão em escala laboratorial, assim os dados são em sua maioria primários, obtidos diretamente com os seus desenvolvedores e complementados por dados da literatura científica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fluxograma para a rota Organocat com ácido oxálico (a1) é apresentado na Figura 1, e seu inventário, na Tabela 1.

Os principais fluxos de entrada de materiais ocorrem no estágio 1, que corresponde à reação de fracionamento da biomassa. A reação é realizada em um reator de alta pressão a 15 bar e 140° C por 3 h. Os estágios seguintes são de separação da biomassa em suas principais frações. No estágio 2 ocorre a separação da fração sólida (rica em celulose) da fração líquida bifásica que contém a lignina e os açúcares da hemicelulose por filtração. A polpa rica em celulose é lavada no estágio 3, que tem como produto final a polpa rica em celulose lavada, que é um dos coprodutos do processo.

A remoção do catalisador (ácido oxálico) da fração bifásica, estágio 4, ocorre pela adição de CaCl_2 , com a obtenção do resíduo oxalato de cálcio. É importante mencionar que o ácido oxálico é termossensível e que aproximadamente 50% da sua massa é perdida na etapa de reação (estágio 1). Após a remoção do catalisador, a fração líquida é decantada (estágio 5). A fração rica em água contém os açúcares da hemicelulose (que é o outro coproduto do processo) e a fração rica em 2-MTHF contém a lignina. A fração rica em 2-MTHF passa pelo estágio de secagem (estágio 6), para obtenção do produto principal, que é a lignina. Todos os fluxos mássicos foram convertidos em

gramas. Foram utilizados dois equipamentos, nos estágios 1 (reator de alta pressão) e 6 (forno a vácuo), totalizando um gasto de energia de 9396 MJ por 12 g biomassa (ou 783,1 MJ g⁻¹).

Vale destacar que na escala de laboratório não é possível uma otimização energética, pela natureza dos equipamentos utilizados. Conforme o processo ganha escala é possível implementar uma integração energética. Um estudo de “scale up” do Organocat (VIELL *et al.*, 2013) indica que, sem integração energética, a demanda específica de energia do processo é de 40,7 MJ kg⁻¹ de biomassa seca. Já a demanda energética do processo Organocat com integração energética é reduzida a 4,9 MJ kg⁻¹ de biomassa seca (ou 1,7 MJ kg⁻¹ de biomassa seca como eletricidade e 0,7 MJ kg⁻¹ de biomassa seca como calor).

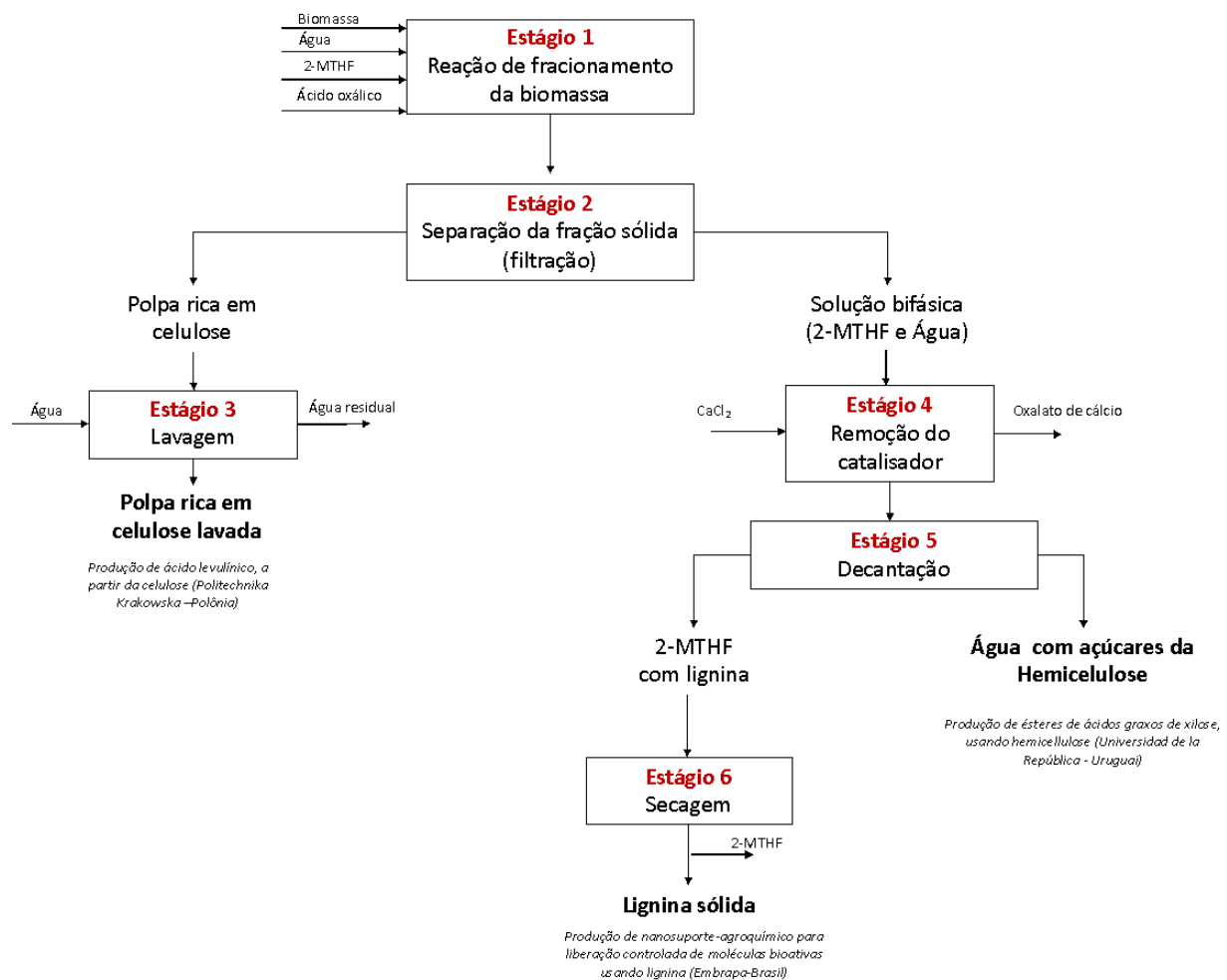


Figura 1. Fluxograma da rota Organocat com ácido oxálico (a1).



15º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2021
01 a 02 de setembro de 2021
ISBN 978-65-994972-0-9

O fluxograma para a rota Organocat com FDCA (a2) está representado na Figura 2. A rota Organocat com FDCA consiste em processo similar ao anterior, mas utiliza ácido 2,5-Furandicarboxílico (FDCA) como catalisador no estágio1, como mostrado em seu inventário, na Tabela 2. O processo faz o uso dos mesmos equipamentos da primeira rota (reator de alta pressão e forno a vácuo), nos mesmos estágios (1 e 6), consumindo igual montante de energia.

Tabela 1. Inventário do processo Organocat com ácido oxálico (a1), com entradas (E) e saídas (S) de material.

Estágio	Tipo	Substância	Quantidade (g)	Tipo de fluxo e Composição
1 e 2	E	Biomassa: Madeira de faia	12	Entrada
	E	Água	120	Entrada
	E	2-Metiltetrahidrofurano (2-MTHF)	102,48	Entrada
	E	Ácido oxálico	1,08	Entrada
	S	Solução bifásica (2-MTHF e água)	228,47	Intermediário
	S	Polpa rica em celulose	7,09	Intermediário
3	E	Polpa rica em celulose	7,09	Intermediário
	E	Água para lavagem	600	Entrada
	S	Polpa rica em celulose lavada	6,41	Coproduto: 86% de celulose; 9% de umidade; 4,6% de lignina e traços de hemicelulose (<1%)
	S	Água de lavagem poluída	600,68	Resíduo: 99,9 % de água e traços de lignina e hemicelulose
4	E	Solução bifásica (2-MTHF e água)	228,47	Intermediário
	E	CaCl ₂	1,33	Entrada
	S	Oxalato de cálcio	0,67	Resíduo
	S	Solução bifásica (2-MTHF e Água) sem catalisador	229,13	Intermediário
5	E	Solução bifásica (2-MTHF e Água) sem catalisador	229,13	Intermediário
	S	2-MTHF com lignina	121,53	Intermediário

6	S	Água com açúcares da hemicelulose	107,59	Coproduto: 86% de água; 14% de 2-METHF e 1,31% açúcares (principalmente xilose)
	E	2-MTHF com lignina	121,53	Intermediário
	S	Lignina sólida	1,5	Produto principal: lignina seca poluída com açúcares
	S	Vapor de 2-MTHF saturado com água	120,03	Resíduo: 78% de 2-METHF; 21% de água, traços de lignina e furfural (<1%)

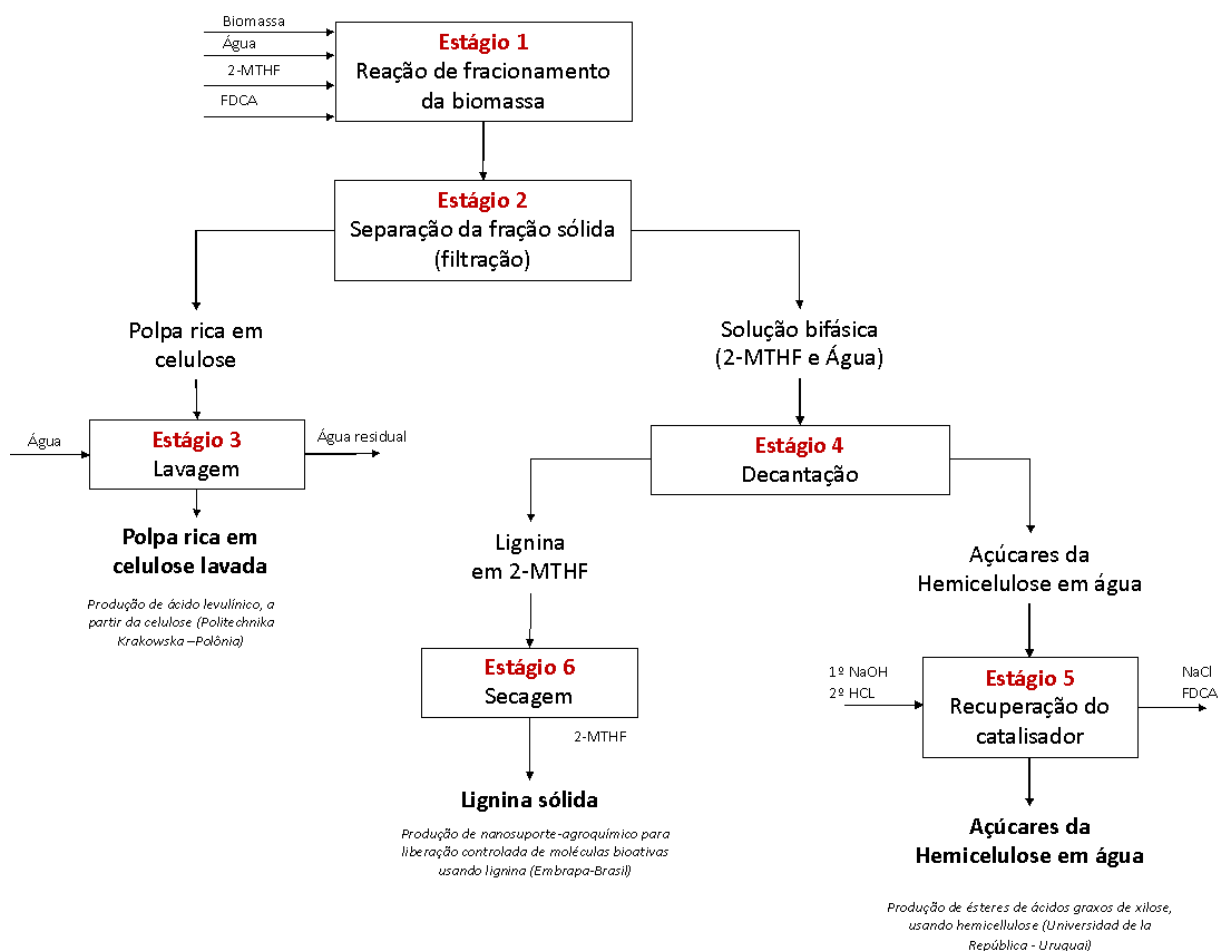


Figura 2. Fluxograma da rota Organocat com FDCA (a2).

Uma outra diferença entre os processos é que na rota a2 não temos a remoção do catalisador como resíduo, mas sua recuperação (aproximadamente 99%) para uso em outras reações. A forma de remoção e recuperação do catalisador também é diferente: na rota a1 foi usado o CaCl_2 e na a2



15º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2021
01 a 02 de setembro de 2021
ISBN 978-65-994972-0-9

a mudança no pH. Além disso, a recuperação é feita na fração rica em água, ao contrário da rota a1, que é feita na solução bifásica.

Nas rotas em desenvolvimento o MTHF foi considerado como resíduo, mas industrialmente ele deve ser recuperado e reciclado, o que é condição para a viabilidade do processo (VIELL *et al.*, 2013).

Tabela 2. Inventário do processo Organocat com FDCA (a2), com entradas (E) e saídas (S) de material.

Estágio	Tipo	Substância	Quantidade (g)	Tipo de fluxo e Composição
1 e 2	E	Biomassa: Madeira de Faia	12	Entrada
	E	Água	120	Entrada
	E	2-Metiltetrahidrofurano (2-MTHF)	102,48	Entrada
	E	FDCA	1,87	Entrada
	S	Solução bifásica (2-MTHF e água)	229,65	-
	S	Polpa rica em celulose	6,70	-
3	E	Polpa rica em celulose	6,70	-
	E	Água para lavagem	600,00	Entrada
	S	Polpa rica em celulose lavada	5,84	Coproduto: 94% de celulose; 5% de umidade e lignina e hemicelulose (<1%)
	S	Água de lavagem poluída	600,85	Resíduo
4	E	Solução bifásica (2-MTHF e água) sem catalisador	229,65	-
	S	2-MTHF com lignina	121,38	-
	S	Água com açúcares da hemicelulose	108,60	Coproduto: 88% de água; 8% de 2-METHF; 2,2% açúcares



15º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2021
01 a 02 de setembro de 2021
ISBN 978-65-994972-0-9

				(principalmente xilose); 1,3% NaCl e traços de outros componentes.
5	E	Água com açúcares da hemicelulose	108,60	-
	E	solução NaOH 50%	1,92	Entrada: 50% NaOH; 50% água
	E	Solução concentrada de HCl (37%)	2,36	Entrada: 37% HCl; 63% água
	S	Água com açúcares da hemicelulose e NaCl	111,02	Resíduo: 99,9% de água e traços de lignina e hemicelulose
	S	FDCA	1,85	Catalisador recuperado
6	E	2-MTHF com lignina	121,38	Coproduto
	S	Lignina sólida	2,08	Produto principal: lignina seca poluída com açúcares
	S	Vapor de 2-MTHF saturado com água	119,30	Resíduo: 78,5% de 2-METHF; 21,2% de água, traços de lignina e furfural (<0,5%)

Comparando as duas rotas de fracionamento da lignocelulose, observou-se que ambas obtiveram o mesmo rendimento em lignina (em solução 2-MTHF). A rota que empregou o ácido oxálico como catalisador (a1) obteve maior quantidade de polpa enriquecida de celulose e monossacarídeos (dissolvidos em água), com uma menor quantidade de catalisador, no primeiro estágio. No segundo estágio, a rota a1 não consumiu água ou solução de hidróxido de sódio, que foram consumidos em a2, mas ainda assim obteve a mesma quantidade de lignina (em fluxo de 2-MTHF), monossacarídeos (em fluxo de água) e polpa de celulose sólida e lavada. Já no terceiro estágio, a rota a1 usou CaCl_2 como insumo, enquanto a a2 usou solução concentrada de HCl. Na etapa final, a rota a1 obteve menos lignina seca impura e mais açúcares dissolvidos em água.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, na lógica do ecodesign, duas rotas tecnológicas para o aproveitamento de resíduos de madeira de faia foram inventariadas, como base para um estudo de Avaliação de Ciclo de Vida. As duas rotas são processos de fracionamento da madeira de faia em celulose,



hemicelulose e lignina, diferindo quanto ao catalisador utilizado (ácido oxálico ou FDCA). A quantidade de produtos obtidos (celulose, hemicelulose e lignina) diferiu entre as duas rotas, sendo que a primeira gerou menos lignina e mais açúcares, enquanto a segunda, o oposto. Ambos os produtos (lignina e açúcares) são de interesse comercial e a escolha da rota de fracionamento deve ser definida em função do produto priorizado.

As duas rotas foram portanto estruturadas como inventários para estudos de Avaliação de Ciclo de Vida, que apoiarão intervenções nos processos em desenvolvimento, na direção de um melhor desempenho ambiental.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à equipe do projeto GreenMol, especialmente aos pesquisadores Sílvio Vaz Jr., coordenador do projeto; e Philipp M. Grande, pelos dados dos processos em desenvolvimento. Por fim, agradecemos ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida, que viabilizou a realização deste estudo.

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 14040**: gestão ambiental-avaliação do ciclo de vida-princípio e estrutura. Rio de Janeiro: ABNT, 2009^a, p. 2.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 14044**: gestão ambiental-avaliação do ciclo de vida-requisitos e orientações. Rio de Janeiro: ABNT, 2009b.

DAMM, T. *et al.* OrganoCat pretreatment of perennial plants: synergies between a biogenic fractionation and valuable feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 244, part 1, p.889-896, Nov. 2017.

GRANDE, P. M. *et al.* Fractionation of lignocellulosic biomass using the OrganoCat process. **Green Chemistry**, n. 6, 2015.

TUNDO, P *et al.* Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1207 –1228, 2000.

VAZ JÚNIOR, S. Eranet (ERANet17/BRF-0005) - Joint Call 2016 – 2017. **Full Proposal Form**, Campinas, SP, 2016. p, 11.

VIELL, J. *et al.* Is biomass fractionation by Organosolv-like processes economically viable? A conceptual design study. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 89–97, 2013.