



AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE FURFURAL E ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Palavras-Chave: Avaliação do ciclo de vida, cana-de-açúcar, produção

Autores(as):

Isabel de Sordi, Faculdade de Engenharia Química – FEQ - UNICAMP

Prof. Dr. Jean Felipe Leal Silva, Faculdade de Engenharia Química – FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO

O ácido levulínico é considerado um dos compostos renováveis mais promissores para a indústria química sustentável, podendo ser obtido de biomassa lignocelulósica, como o bagaço de cana-de-açúcar. O ácido levulínico é produzido através de açúcares de seis carbonos que reagem em meio aquoso sob condições extremas de acidez e temperatura. Nesse processo, a decomposição da hemicelulose da biomassa gera furfural, enquanto a decomposição da celulose, por meio de hidrólise ácida, produz HMF, que pode ser convertido em ácido levulínico, formando uma rota integrada para dois produtos renováveis.

No contexto de produção de químicos renováveis, torna-se fundamental medir e atestar a o potencial sustentável deles. Uma das metodologias mais importantes para a execução desta tarefa é a avaliação de ciclo de vida (LCA, do inglês “*life cycle assessment*”). Esta metodologia permite converter dados de inventário de insumos e energia de processos e produtos em inventário de emissões, e a subsequente conversão deste inventário de emissões em pontuações em categorias específicas de acordo com diferentes métodos. Um exemplo destas categorias é a GWP (do inglês “global warming potential”), do método ReCiPe de avaliação de impacto de ciclo de vida. Esta categoria mede a emissão equivalente de CO₂ através da conversão das emissões de diversas etapas intermediárias do inventário em seu valor equivalente de CO₂. Esta categoria é medida através da unidade de CO₂ equivalente (CO₂e), e representa a pegada de carbono do produto ou serviço.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a pegada de carbono do furfural e do ácido levulínico produzidos através de bagaço de cana. Para tal, executou-se a modelagem de uma biorrefinaria com a produção de etanol, eletricidade, furfural e ácido levulínico. Em função destes resultados, usou-se a ferramenta de LCA para estimar calcular o GWP de cada um dos produtos. A LCA permite comparar alternativas renováveis e fósseis, verificando se há de fato uma redução significativa nas emissões.

METODOLOGIA

Os trabalhos foram conduzidos no LOPCA (FEQ/UNICAMP) e iniciaram com a introdução dos conceitos de LCA, seguida pelo levantamento de dados de conversão do processo produtivo na literatura. Com esses dados, foram desenvolvidas planilhas para os balanços de massa, energia e LCA. O estudo foi baseado em uma usina modelo, que processaria 5 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, sem produção de açúcar cristal, utilizando o bagaço excedente para fabricar furfural e ácido levulínico. Embora o processo não seja industrialmente implementado, foi modelado com base em dados da literatura e simulado no Excel e Aspen Plus. O balanço de massa considerou a composição da cana, do bagaço e os rendimentos de reação e separação, com hipóteses sobre a recuperação dos produtos — sendo a do furfural superior à do ácido levulínico devido à menor complexidade de recuperação através de destilação azeotrópica do furfural se comparado ao processo de extração e destilação na recuperação do ácido levulínico. Os parâmetros usados nos balanços estão detalhados na Tabela 1 (considerações de recuperação).

Tabela 1. Parâmetros considerados na modelagem da biorrefinaria (Leal Silva et al., 2021).

Frações	
Percentual de caldo na cana	0,740
Porcentagem de bagaço que sofre hidrólise	0,400
Percentual de hemicelulose no bagaço	0,118
Percentual de celulose no bagaço	0,216
Percentual de lignina no bagaço	0,117
Percentual de outros compostos no bagaço	0,049
Percentual de água no bagaço	0,500
Rendimento do furfural em função de hemicelulose (mol%)	0,595
Rendimento do ácido levulínico em função de celulose (mol%)	0,600
Rendimento de ATR da cana (kg/t)	140
Rendimento de bagaço da cana (kg/t)	260
Recuperação do furfural	0,99
Recuperação do ácido levulínico	0,95
Rendimento do etanol em função de ATR	0,90
Recuperação do etanol do caldo	0,99

Em seguida, foi realizado o balanço energético, considerando a demanda de vapor e eletricidade do processo industrial e a capacidade de cogeração a partir da queima do bagaço. A corrente de bagaço foi dividida entre cogeração e produção de químicos através de hidrólise do bagaço, e um processo iterativo foi utilizado para equilibrar a geração de vapor através da combustão de parte dele e o consumo de vapor de processo, com base em dados de rendimento de vapor por massa de bagaço úmido e

demanda de vapor de processo. Para estimar a produção de eletricidade, considerou-se que o vapor gerado na caldeira é produzido a 65 bar e 485 °C e expandido até 2,5 bar, que é a pressão de uso no processo. Esse rendimento foi calculado no software Aspen Plus, adotando eficiências de 83% para a turbina e 98% para o gerador. Com base nesse rendimento, foi possível determinar a geração de eletricidade em função da vazão de vapor da usina. A demanda de vapor de processo foi determinada a partir de resultados do balanço de massa de cada produto produzido na biorrefinaria e as demandas específicas de vapor apontadas na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros usados no balanço de vapor e potência da birrefinaria.

Parâmetro	Valor
Rendimento de vapor 1	2,3 kg _{vapor} /kg _{bagaço}
Rendimento de vapor 2	1,7 kg _{vapor} /kg _{clg}
Vazão de vapor produzida	416 t _{vapor} /h
Demanda vapor etanol	5,000 kg _{vapor} /kg _{produto}
Demanda vapor furfural	9,070 kg _{vapor} /kg _{produto}
Demanda vapor ácido levulínico	8,950 kg _{vapor} /kg _{produto}

Através do software openLCA (versão 2.4.1), foram definidos os fatores de emissão para cada corrente do processo. Criou-se um modelo com entrada de cana-de-açúcar e saídas de furfural, etanol, ácido levulínico e eletricidade, considerando uma base de cálculo de 1 hora. Com base no balanço de massa, a entrada é de 129,6 toneladas por hora de ATR, o que equivale a 925,7 toneladas de cana. As saídas correspondem a 8,5 toneladas de ácido levulínico, 4,9 toneladas de furfural, 59,1 toneladas de etanol e 76,4 MWh de eletricidade. Como método de avaliação de impacto, foi escolhido o ReCiPe 2016 v1.03, midpoint (H), que considera categorias intermediárias de impacto ambiental, como mudança climática, toxicidade humana e acidificação, com uma abordagem hierárquica (horizonte de 100 anos de avaliação de impacto). Em seguida, foram feitas as alocações econômicas de cada um dos produtos. Foi considerado um valor de US\$ 570/t de etanol, US\$ 1890/t de furfural, US\$ 2000/t de ácido levulínico e US\$ 60/MWh de eletricidade. Dessa forma, em 1 hora deste processo são gerados US\$ 64532 de receita e, portanto, usou-se o parâmetro de contribuição à receita total para alocar a emissão à cada produto da biorrefinaria: 52.2% para o etanol, 7.1% para a eletricidade, 26.3% para o ácido levulínico e 14.4% para o furfural. Em função destes parâmetros, foram calculadas as pegadas de carbono de cada um dos produtos da biorrefinaria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta os resultados do balanço de massa da biorrefinaria proposta, de layout apresentado na Figura 1. Após o balanço de massa, foi realizado o balanço de energia da biorrefinaria, que é dado em função da demanda e produção de vapor de processo e eletricidade. Usando os parâmetros da Tabela 2, estimou-se que o processo demanda 416 t/h de vapor, com produção de

eletricidade de 76,4 MW. Os valores apresentados estão de acordo com os intervalos esperados de acordo com valores da literatura (Leal Silva et al., 2021). O rendimento do processo de produção de etanol encontra-se dentro do esperado de acordo com a literatura: 81 litros por tonelada de cana alimentada ao processo. O valor convencional da literatura é da ordem de 80 a 85 litros por tonelada de cana. Quanto aos produtos oriundos do processamento do bagaço, observou-se que a conversão de parte do bagaço para furfural e ácido levulínico ao invés da conversão integral a energia (vapor e eletricidade) resultou em uma produção expressiva destes produtos renováveis.

Tabela 3. Resultados do balanço de massa da biorrefinaria.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ATR (t/h)	130	130	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ác. levulínico (t/h)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,0	0,0	0,0	8,5	0,0
Furfural (t/h)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	0,0	0,0	0,0	4,9	0,0	0,0
Etanol anidro (t/h)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	59,1
Hemicelulose (t/h)	28,4	0,0	28,4	17,1	11,4	0,0	4,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Celulose (t/h)	52,0	0,0	52,0	31,2	20,8	0,0	20,8	0,0	8,3	0,0	0,0	0,0
Lignina (t/h)	28,2	0,0	28,2	16,9	11,3	0,0	11,3	0,0	11,3	0,0	0,0	0,0
Outros (t/h)	11,7	0,0	11,7	7,0	4,7	0,0	4,7	0,0	4,7	0,0	0,0	0,0
Total (t/h)	926		241	144	96,3				48,6	4,88	8,5	59,1

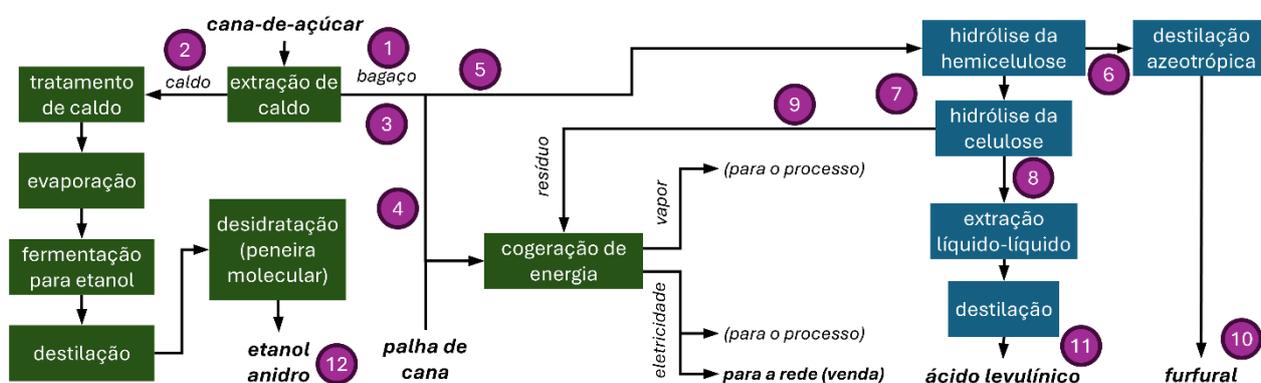


Figura 2. Diagrama de blocos do processo indicando os produtos da biorrefinaria (etanol, eletricidade, ácido levulínico e furfural) e os números das correntes usados na Tabela 3.

Calculou-se o potencial de aquecimento global dos produtos da biorrefinaria, i.e., a pegada de carbono dos produtos. Os resultados encontram-se disponíveis na Tabela 4. Observa-se que a pegada de carbono do etanol nesta metodologia foi de aproximadamente 10 gCO₂e/MJ (~0.27 gCO₂e/g_{produto}), que é aproximadamente metade do valor reportado na literatura (Machado, 2020). Isso se deve às consequências de alocação econômica: apesar da grande diferença de volume, o valor de venda considerado na determinação da participação nas receitas para o ácido levulínico e o furfural é

relativamente maior, o que faz que estes produtos respondam por uma parcela significativa das emissões totais ao mesmo tempo que eles são produzidos em menor quantidade.

Tabela 4. Pegada de carbono dos diferentes produtos da biorrefinaria.

Produto	Pegada de carbono
Etanol	9.98 gCO ₂ e/MJ _{etanol}
Eletricidade	28.1 gCO ₂ e/kWh _{eletricidade}
Ácido levulínico	0.94 gCO ₂ e/g _{produto}
Furfural	0.89 gCO ₂ e/g _{produto}

CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou o potencial de sustentabilidade da produção de ácido levulínico e furfural integrados a uma usina de produção de etanol de primeira geração a partir do bagaço de cana-de-açúcar, por meio da metodologia de avaliação de ciclo de vida (LCA). A partir da LCA, foi possível determinar que é possível produzir ácido levulínico com pegada de carbono de 0.94 gCO₂e/g_{produto} e furfural com pegada de carbono de 0.89 gCO₂e/g_{produto}. Os resultados indicam também que, devido ao método de alocação econômico, produz-se etanol com emissões menores que 10 gCO₂e/MJ_{etanol}, que é significativamente menor do que o valor padrão deste produto no mercado brasileiro.

BIBLIOGRAFIA

- DIAS, M.O.S.; JUNQUEIRA, T.L.; SAMPAIO, I.L.M.; CHAGAS, M.F.; WATANABE, M.D.B; MORAIS, E.R.; GOUVEIA, V.L.R.; KLEIN, B.C.; REZENDE, M.C.A.F.; CARDOSO, T.F.; SOUZA, A.; JESUS, C.D.F; PEREIRA, L.G.; RIVERA, E.C.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. **Use of the VSB to Assess Biorefinery Strategies**. Cham: Springer, 2016. p. 189–256. DOI: 10.1007/978-3-319-26045-7_7.
- LEAL SILVA, J.F.; MARIANO, A.P.; MACIEL FILHO, R. **Less severe reaction conditions to produce levulinic acid with reduced humins formation at the expense of lower biomass conversion: Is it economically feasible?** Fuel Communications, v. 9, p. 100029, 2021. DOI: 10.1016/J.JFUECO.2021.100029.
- MACHADO, F. **Sustentabilidade na bioenergia: estudo da produção de etanol e seus coprodutos**. 2020. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2020.
- MORONE, A.; APTE, M.; PANDEY, R.A. **Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 51, p. 548–565, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2015.06.032.