

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KACCNNY DE MATOS CARVALHO

**Avaliação da viabilidade ambiental da obtenção de ácido fórmico a partir de rota
envolvendo tecnologia de *Carbon Capture and Usage* (CCU)**

SÃO PAULO

2022

KACCNNY DE MATOS CARVALHO

Avaliação da viabilidade ambiental da obtenção de ácido fórmico a partir de rota envolvendo tecnologia de *Carbon Capture and Usage* (CCU)

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alexandre Kulay
Coorientadora: Prof. Dra. Rita Maria de Brito Alves

SÃO PAULO

2022

FICHA CATALOGRÁFICA

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 11 de maio de 2022

Assinatura do autor: Kacenny Carvalho

Assinatura do orientador: [Assinatura]

Catálogo-na-publicação

Carvalho, Kacenny de Matos

Avaliação da viabilidade ambiental da obtenção de ácido fórmico a partir de rota envolvendo tecnologia de Carbon Capture and Usage (CCU) / K. M. Carvalho -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

116 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Avaliação de Ciclo de Vida 2.Captura de Carbono 3.Consequential Life Cycle Assessment 4.Carbon Capture Usage and Storage I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico a minha família por todo apoio, em especial para minha mãe, Ione Maria de Matos, que sempre foi uma fonte de amor e inspiração pra mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente sou grata a Deus, que em toda sua grandiosidade sinto sempre seu cuidado na minha vida. Sou grata a minha família, meus pais (Ione Maria e José Carlos) e meu irmão (Uriel), pelo suporte e apoio dado ao longo da minha vida, sendo meus pilares, e sempre se sacrificando para entregar o melhor que podiam, também pela compreensão na ausência nos períodos mais conturbados dos últimos meses.

Aproveito essa oportunidade para deixar um agradecimento especial ao meu orientador, o Prof. Dr. Luiz Alexandre Kulay, gostaria de agradecer por todos os ensinamentos, orientação parceria e amizade. Tive muita sorte de ter o professor Kulay como orientador sempre disposto a tirar minhas dúvidas, mesmo que fossem necessárias diversas conversas sobre o mesmo assunto, ainda assim sempre foi extremamente paciente comigo e sempre enxergou um potencial em mim que eu nunca vi antes e sequer cogitei a existência. Sob sua orientação consegui encontrar um proposito na engenharia e que se tornou uma grande paixão pra mim, a sustentabilidade, que nesse período aprendi a enxergar através de uma forma inteligente, visionaria e mais importante de forma sistêmica. Além de ser um incentivador para o meu crescimento pessoal e acadêmico, não só do meu, mas de todos os outros alunos do laboratório, agradeço ao meu orientador pelos ensinamentos que levarei para a vida acadêmica, profissional e pessoal.

A prof. Dr^a Rita Maria de Brito Alves, pelo apoio e acompanhamento desde o inicio do meu mestrado até hoje, sendo minha coorientadora, agradeço pela paciência em tirar minhas dúvidas e proporcionar direcionamento, sempre se mostrando solícita na hora de tirar dúvidas e também de conversar sobre a vida. Agradeço a dedicação, de ambos meus orientadores que sempre se mostraram dispostos a tirar minhas dúvidas sobre o projeto, passando muito conhecimento e experiência para mim ao longo desse caminho.

Aos colegas e amigos que fiz ao longo desse caminho, esses tiveram a capacidade de fazer com que a trajetória, embora difícil, fosse mais propícia a momentos de felicidade, não negando ajuda e sempre tentando construir conhecimento de forma conjunta. Por fim, agradeço a oportunidade de me tornar mestre em ciências pela melhor universidade do país, na Universidade de São Paulo (USP).

“TRÊS PAIXÕES, SIMPLES, MAS IRRESISTIVELMENTE FORTES, GOVERNAM MINHA VIDA: O DESEJO IMENSO DE AMAR, A BUSCA DO CONHECIMENTO E A DOLOROSA COMPAIXÃO PELO SOFRIMENTO DA HUMANIDADE.”

BERTRAND RUSSEL

“QUESTIONAR AS PREMISSAS SUPOSTAMENTE INQUESTIONÁVEIS DO NOSSO MODO DE VIDA É PROVAVELMENTE O SERVIÇO MAIS URGENTE QUE DEVEMOS PRESTAR AOS NOSSOS COMPANHEIROS E A NÓS MESMOS.”

ZYGMUNT BAUMAN

RESUMO

CARVALHO, K. M. **Avaliação da viabilidade ambiental da obtenção de ácido fórmico a partir de rota envolvendo tecnologia de Carbon Capture and Usage (CCU)**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2022.

As emissões de dióxido de carbono (CO_2) em excesso, causam efeitos (drásticos) no meio ambiente e na saúde humana, estando cada vez mais presentes no cotidiano, razão suficiente para se tornar foco principal quanto à contingência das mudanças climáticas. Dentre as diversas alternativas possíveis para diminuir a quantidade de CO_2 presente na atmosfera, o seu uso como insumo em processos produtivos, aparece como uma alternativa promissora e sustentável. Alternativas sustentáveis são emergentes, tecnologias que troquem combustíveis fósseis por renováveis (de fato), em conjunto com o reuso de resíduos e a otimização dos fluxos mássicos e energéticos são necessárias e vão de encontro com os objetivos das principais agendas ambientais a nível global. Tendo em vista esse breve arrazoado, o conteúdo apresentado nesse trabalho faz a avaliação do impacto ambiental, através da técnica de avaliação de ciclo de vida (ACV) pela abordagem consequencial, de uma rota alternativa para produção de ácido fórmico (HCOOH) com uso de tecnologia de *Carbon Capture and Usage* (CCU), ou seja, uma rota de produção que captura e utiliza CO_2 , um gás residual que seria lançado na atmosfera, como insumo principal do processo. Além de ser capaz de utilizar como insumo de processo uma matéria-prima barata e abundante, o uso desse insumo (CO_2) ainda foi capaz de trazer benefícios ambientais. Para determinação do desempenho ambiental dessa rota alternativa de produção que utiliza CCU, a técnica de avaliação de ciclo de vida (ACV) foi aplicada, e a abordagem utilizada para tal foi a consequencial. Para chegar nesse resultado, à avaliação ambiental foi feita de forma comparativa com outras rotas de produção de HCOOH com tecnologia já consolidadas e atuantes no mercado produtivo. Nesse caso, comparou-se o desempenho ambiental a rota alternativa que utiliza CO_2 como insumo com a rota convencional de produção de HCOOH (hidrólise de metil formato) que é a mais amplamente utilizada para produção de ácido fórmico. E por último uma comparação dos desempenhos ambientais entre a rota alternativa, rota convencional e a rota convencional II (ciclização descarboxilativa do ácido adípico) segunda maior rota de produção de ácido fórmico.

Para que fosse possível comparar as rotas produtivas de HCOOH, foi imprescindível uma boa descrição de processo de todas as rotas processuais, convencional I, II e alternativa, possibilitando uma análise ambiental robusta decorrente da aplicação da ACV Consequencial. Através da abordagem escolhida, consequencial, o tratamento de multifuncionalidades foi feito através da expansão de fronteiras do sistema, e os impactos analisados para a avaliação do desempenho ambiental foi realizada em etapas *Endpoints* para as categorias de demanda energética primária e o potencial de aquecimento global do processo; e em *Midpoint* para as categorias de formação de ozônio, formação de partículas finas, acidificação terrestre e consumo de água. Os resultados obtidos demonstraram que a rota que utiliza CCU tem um menor custo ambiental do que a rota convencional, ou seja, melhor desempenho ambiental, tanto para as categorias em *Endpoints* como para as categorias em *Midpoint* quando analisadas através de um indicador único global.

Palavras-chave: Avaliação do Ciclo de Vida; Captura e uso de carbono; Utilização de Dióxido de Carbono; Avaliação do Ciclo de Vida Consequencial

ABSTRACT

CARVALHO, K. M. **Avaliação da viabilidade ambiental da obtenção de ácido fórmico a partir de rota envolvendo tecnologia de Carbon Capture and Usage (CCU)**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2022.

The excess carbon dioxide (CO_2) in atmosphere causes environmental damage and harmful effects on human health, reason enough to become the main focus in terms of the contingency of environmental climate changes. Among the various possible alternatives to reduce the amount of CO_2 present in the atmosphere, its use as consumption in production processes appears as a promising and sustainable alternative. Sustainable alternatives are emerging, technologies that replace fossil fuels with renewable ones (in fact), together with the reuse of waste and the optimization of mass and energy flows are necessary and meet the objectives of the main environmental amendments at a global level. Given this brief reasoning, the content presented in this work evaluates the environmental impact, through the life cycle assessment (LCA) technique using the consequential approach, of an alternative route for the production of formic acid (HCOOH) using Carbon Capture and Technology of use (CCU), that is, a production route that captures and uses CO_2 , a residual gas that would be released into the atmosphere, as the main input of the process. In addition to being able to use a cheap and abundant raw material as an input to the process, the use of this input (CO_2) was still able to bring environmental benefits. To determine the environmental performance of this alternative production route that uses CCU, the life cycle assessment (LCA) technique was applied, and the approach used for this was the consequential. To reach this result, the environmental assessment was carried out in a comparative way with other HCOOH production routes with technology already consolidated and active in the productive market. In this case, the environmental performance of the alternative route that uses CO_2 as input was compared with the conventional route of production of HCOOH (hydrolysis of methyl formate), which is the most used for the production of formic acid. Finally, a comparison of the environmental performances between the alternative route, conventional route and the conventional route II (decarboxylative cyclization of adipic acid), the second major route of formic acid production. In order to compare the HCOOH production routes, it was essential to have a good process description of all the process routes, conventional I, II and alternative, allowing a robust

environmental analysis resulting from the application of Consequential LCA. Through the consequential approach chosen, the treatment of multifunctionalities was done by expanding the limits of the system, and the impacts analyzed for the assessment of environmental performance were carried out in endpoint steps for the categories of primary energy demand and the global warming potential of the process; and at the midpoint for the categories ozone formation, fine particle formation, terrestrial acidification and water consumption. The results obtained showed that the route that uses CCU has a lower environmental cost than the conventional route, that is, better environmental performance, both for the end-point categories and for the mid-point categories when analyzed through a single global indicator.

Keywords: Life Cycle Assessment; Carbon Capture and Usage; Carbon Dioxide Utilization; Consequential Life Cycle Assessment

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - METODOLOGIA ACV BASEADA NA ESTRUTURAÇÃO PROPOSTA PELA SÉRIE 14040 DA ISO	31
FIGURA 2 - ELEMENTOS OBRIGATÓRIOS E OPCIONAIS DA AICV	34
FIGURA 3 - DIFERENÇA CONCEITUAL ENTRE ACV ATRIBUCIONAL E CONSEQUENCIAL	40
FIGURA 4 - CLASSIFICAÇÃO SIMPLIFICADA DE TECNOLOGIAS CCU	51
FIGURA 5 - COMPARAÇÃO DOS IMPACTOS DE CICLO DE VIDA DE CADA SOLVENTE POR KG	58
FIGURA 6 - ABORDAGEM METODOLÓGICA APLICADA À REALIZAÇÃO DO ESTUDO	61
FIGURA 7 - ESQUEMA GERAL PARA REALIZAÇÃO DA ANÁLISE AMBIENTAL	62
FIGURA 8 - DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE PRODUTO REFERENTE A PRODUÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO VIA HIDRÓLISE DE METIL FORMATO	72
FIGURA 9 - SISTEMA DE PRODUTO REFERENTE A PRODUÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO POR HIDROGENAÇÃO DE CO ₂	73
FIGURA 10 - DISTRIBUIÇÃO DO CONSUMO ELÉTRICO BRASILEIRO DISCRIMINADO POR PROCEDÊNCIA	78
FIGURA 11 - CRESCIMENTO DO CONSUMO DE ELETRICIDADE NO SETOR INDUSTRIAL BRASILEIRO – REGIÃO SUDESTE	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DEFINIÇÕES ENCONTRADAS NA LITERATURA PARA ACVA E ACVC	42
TABELA 2 - DIFERENÇAS GERAIS ENTRE ACVA E ACVC	43
TABELA 3 - PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE OS ESCOPOS	43
TABELA 4 - NÍVEIS DE TRL	54
TABELA 5 - RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO DAS PRINCIPAIS INDÚSTRIAS EMISSORAS DE CO ₂	68
TABELA 6 - RANQUEAMENTO DAS POTENCIAIS FONTES DE SUPRIMENTO DE H ₂ E CO ₂	69
TABELA 7 - CONSUMO PARA PRODUZIR UF (1 KG ACF) ROTA CONVENCIONAL I.	72
TABELA 8 - CONSUMOS DE MATÉRIAS-PRIMAS E INSUMOS PARA PRODUÇÃO DE 1,0 KG HCOOH VIA ROTA CCU	74
TABELA 9 - MATRIZ ELÉTRICA BRASILEIRA COM CONTRIBUIÇÕES DISCRIMINADAS POR FONTE DE GERAÇÃO	76
TABELA 10 - MATRIZ ELÉTRICA DA REGIÃO SUDESTE COM CONTRIBUIÇÕES DISCRIMINADAS POR FONTE DE GERAÇÃO	77
TABELA 11 - DESEMPENHOS AMBIENTAIS DAS ROTAS CONVENCIONAL I E CCU PARA GWP E PED	80
TABELA 12 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE REALIZADA SOBRE AS CORRENTES DE SAÍDA DOS SEPARADOS SEP1 E SEP2	83
TABELA 13 - DESEMPENHOS AMBIENTAIS DAS ROTAS CONVENCIONAL I, II E CCU PARA AS CATEGORIAS DE IMPACTO DE GWP, PED, OFHH, PMF, TA E WC	85
TABELA 14 - DESCRIÇÃO DE VALORES INTERMEDIÁRIOS (<i>IAnik</i>) E FINAIS DOS INDICADORES ÚNICOS DE (<i>IUi</i>) DESEMPENHO AMBIENTAL DAS ROTAS DE PROCESSAMENTO DE ÁCIDO FÓRMICO	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[Edmim][N ₂ O]	1-ethyl-2,3dimethylimidazolium nitrite
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AcF	Ácido fórmico
ACV	Avaliação de ciclo de vida
ACVA	Avaliação de ciclo de vida atribucional
ACVC	Avaliação de ciclo de vida consequencial
AICV	Avaliação de Impactos Ambientais do Ciclo de Vida
AP	Potencial de Acidificação
BEN	Balanco energético nacional
BOF	Forno básico de oxigênio
BR	Brasil
CC	Mudanças climáticas (climate change)
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Usage
CD	Coluna de destilação
CO ₂	Dióxido de Carbono
Conseq	Consequencial
COP	Conferência das Partes
CQNUMC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima
CSTR	Continuous stirred-tank reactor model
DA	Depleção abiótica
ECT	O potencial de ecotoxicidade
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EUT	Potencial de Eutrofização
EXT	Extrator
FFO	Potencial de Formação de Foto-oxidantes
FR	Fluxo de Referencia
GEE	Gases de Efeito Estufa
GLO	Global
GWP	Global warming potential
H ₂	Hidrogênio
HCOOH	Ácido fórmico
HT	Toxicidade humana
IAN	Indicador ambiental normalizado
ICV	Inventário de ciclo de vida
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas ()
ISO	International Organization for Standardization
IU	Indicador único
LI	Líquido iônico
MA	Metanol
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

MEA	Monoelanolamina
MF	Metil formato
N ₂ O	Óxido nitroso
NAMAS	Ações de mitigação nacional apropriadas
NDC	Nationally determined contribution
NRB	Non-renewable, biomass
NRF	Non-renewable, fossil fuel
NRN	Non-renewable, nuclear
OLD	Depleção de camada de ozônio
ONU	Organização das Nações Unidas
PED	Primary energy demand
PIB	Produto interno bruto
PL	Piperazina
PNMC	Política Nacional de Mudança Climática
PNUD	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
RB	Renewable, biomass
RBS	Revisão bibliográfica sistemática
ROW	Rest of the World
RSWG	Renewable, solar/wind/geothermal
RW	Renewable, water
SEEG	Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa
TRL	Technology readiness level
UF	Unidade funcional
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
WMO	Organização meteorológica mundial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 AÇÕES DE MITIGAÇÃO E ADAPTAÇÃO ÀS MUDANÇAS CLIMÁTICAS NO BRASIL	22
3.2 AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA (ACV) - VISÃO GERAL	26
3.2.1 CONCEITOS CICLO DE VIDA	27
3.2.2 USOS e APLICAÇÕES e LIMITAÇÕES	28
3.2.3 ASPECTO METODOLÓGICO – ACVA	31
3.3 CONCEITO AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA CONSEQUENCIAL (ACVC)	38
3.3.1 EXPANSÃO DE SISTEMAS	39
3.3.2 ECONOMIA NEOCLASSICA E AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA CONSEQUENCIAL	40
3.3.3 DIFERENÇAS ENTRE OS ESCOPOS ATRIBUCIONAL E CONSEQUENCIAL	41
3.4 CONCEITOS AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA PARA CARBON CAPTURE AND USAGE (CCU)	44
3.5 ÁCIDO FÓRMICO (HCOOH)	46
3.6 CONCEITOS DE CARBON CAPTURE AND USAGE (CCU) - VISÃO GERAL	48
3.7 CLASSIFICAÇÕES DAS TECNOLOGIAS CCU E SEUS USOS	50
3.8 SELEÇÃO DE FONTES DE CO ₂	52
3.9 AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE MATURIDADE TECNOLÓGICA (TRL)	53
3.10 LÍQUIDO IÔNICO E PROCESSOS DE CONVERSÃO DE CO ₂	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1 REVISÃO DA LITERATURA TÉCNICA	62
4.2 ESPECIFICAÇÃO DOS PROCESSOS EM ANÁLISE	65
4.2.1 HIDRÓLISE DO METIL FORMATO	65
4.2.2 ROTA COM CCU ACOPLADO E USO DE LÍQUIDO IÔNICO	66
4.3 MODELAGEM AMBIENTAL	71
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.1 COMPARAÇÃO ENTRE ROTA CONVENCIONAL I VS. CCU PARA GWP E PED	80
5.1.1 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	82
5.2 COMPARAÇÃO ENTRE ROTA CONVENCIONAL I VS. ROTA CONVENCIONAL II VS. CCU PARA PERFIL AMBIENTAL (GWP, PED, OFHH, PMF, TA E WC)	84

5.3 COMPARAÇÃO ENTRE ROTA CONVENCIONAL I VS. ROTA CONVENCIONAL II VS. CCU VIA INDICADOR ÚNICO DE DESEMPENHO AMBIENTAL	87
6. CONCLUSÕES	91
7. RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS	93
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
APÊNDICES	102
APÊNDICE A:	103
FLUXOGRAMAS DE PROCESSOS	103
APÊNDICE B:	107
INVENTÁRIOS DE CICLO DE VIDA (ICV)	107

1. INTRODUÇÃO

Aludindo aos compromissos firmados na Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (UNFCCC, 2015), a necessidade de fortalecer a reação global frente à atividades que intensificam emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) para a atmosfera é uma ação necessária. Destaca-se também nos mesmos acordos a necessidade de implementação de tecnologias capazes de controlar as emissões de gás carbônico (CO₂) emanadas de atividades e processos da tecnosfera.

Muito embora a preocupação do homem moderno com o entorno vá além das perdas de GEEs, o modelo atual de desenvolvimento humano mostra ter relação direta com suas consequenciais. As atividades antrópicas desempenham papéis decisivos, mas paradoxais, nesse contexto, por servirem de mecanismos para melhoria das condições de vida da sociedade, mas também, de fonte de impactos ambientais, quando atendem àquela expectativa. Por conta disso, a concepção e o aprimoramento de tecnologias e estratégias para que a Biosfera assimile os efeitos emissões de GEEs sem comprometer sua capacidade de respaldar atividades antrópicas se converte em desafio complexo de harmonização de aspirações, dada a vicissitude das variáveis consideradas nesse processo, e a exigência de continuísmo, para que gerações futuras usufruam de condições suficientes de qualidade de vida (IPCC, 2013).

De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) além do CO₂, são agentes de intensificação do Efeito Estufa procedentes de atividades antrópicas o metano (CH₄), óxido de dinitrogênio (N₂O), hexafluoreto de enxofre (SF₆), e as substâncias das classes dos clorofluor e hidrofluorocarbonos (HFCs) (FORSTER et al, 2007). No entanto, a despeito da multiplicidade de precursores, a redução de emissões de dióxido de carbono tornou-se um principais objetivos no combate às Mudanças Climáticas. Isso ocorre não apenas pelo fato de sua concentração no ar ter atingido 414 ppm ao final de 2021 (Copernicus, 2022), ou de seu efeito albedo ser preponderante faixas vitais para o Aquecimento Global, entre $10000 < \lambda \text{ (nm)} < 19000$ (WEI et al, 2018). Além dessas características, o CO₂ atua transferência de carbono em diferentes nichos, desde ações naturais como a fotossíntese, as respiração humana e animal, erupções vulcânicas, combustão, até atividades criadas pelo homem, como transportes, ou os processos industriais. Devido a sua relevância ele é usado

como referência na medição dos gases de efeito estufa, tornando-se um elemento central para tecnologias que visam solucionar problemas climáticos.

O quinto relatório do IPCC (AR5) (IPCC, 2013) traz evidências de que o Aquecimento Global não se distribui de maneira uniforme sobre o Planeta, e que populações mais vulneráveis tendem a receber seus efeitos de forma mais intensa. Baseando-se nesta e em outras premissas, o modelo integrado de avaliação do clima, economia, e da sociedade sugerido por Denning et al. (DENNIG et al., 2015) é capaz de estimar com boa precisão os custos sociais decorrentes de emissões de GEE expressas em termos de carbono equivalente ($\text{CO}_{2\text{eq}}$). Além de viabilizar a criação de um Mercado de Carbono menos suscetível a especulações do que seu precursor, sugerido pelo Protocolo de Kyoto de 1997, esta abordagem materializa uma mudança de conceito: o CO_2 deixa de ser de rejeito de processos exercitados pelo homem, para se converter em insumo das atividades que ocorrem na Tecnosfera.

Olhando o tema de forma ampla e sob um ponto de vista estritamente de gestão, há dois grupos de ações para conter a intensificação do Aquecimento Global oriunda de atividades antrópicas. O primeiro deles, que inclusive tem sido aplicado com muita frequência desde que a sociedade passou a ser interessar pelos fenômenos climáticos e seus desdobramentos, consiste em reduzir a emissão de GEEs para o ar. Esse tipo de intervenções identifica produtos, meios, condutas e procedimentos que sigam atendendo as expectativas da sociedade, mas reduzam, de forma sistêmica, as perdas de GEEs para a atmosfera. Baseadas em estratégias de substituição por produtos e processos mais limpos, tais alternativas se concentram principalmente na prevenção de emissões de CO_2 .

O segundo grupo de práticas se concentra em reduzir a disposição de CO_2 na atmosfera. Para isso a intensidade dos processos antrópicos não precisa necessariamente se reduzida pois uma parcela dos GEEs que seriam dispostos no ambiente é abrigada em sítios subterrâneos, ou passa a servir de matéria-prima, também em processos antrópicos. Assim como se dá com o primeiro nível de intervenções, o foco principal dessas alternativas recai sobre as emissões de CO_2 . No entanto, a redução de disposição desse gás predispõem desenvolvimentos tecnológicos mais elaborados do que suas homólogas anteriores. Delas fazem parte processos denominados como *Carbon Capture and Storage (CCS)* e *Carbon Capture and Usage (CCU)*. As rotas da classe CCS capturam CO_2 de processos industriais, ou do ar, e o estocam em reservatórios subterrâneos (grutas e cavernas naturais, ou reservatórios geológicos tais como: reservatórios depletados de O&G, aquíferos salinos profundos, cavernas de sal etc.)

sob a forma de sais inorgânicos (em especial, carbonatos). Já aquelas do tipo CCU tratam de valorizar essa molécula transformando-a em insumo para outros processos gerando ganhos econômicos, ambientais e sociais (ZIMMERMANN et al., 2020).

Os CCS e CCU proporcionam benefícios ambientais que vão além da redução de emissões de CO₂ ou de efeitos derivados das perdas de outros poluentes, como acidificação e eutrofização (KOORNNEEF et al., 2008; CORSTEN et al., 2013), mas também contribuem para o prolongamento da vida da cadeia de O&G no cenário de baixo carbono. A valorização do CO₂ é considerada como forma tecnológica para criação de novas rotas produtivas de materiais poliméricos, e commodities químicas. Nesse campo, a síntese do ácido fórmico (HCOOH), molécula versátil e de aplicação variada na indústria química, aparece como uma oportunidade auspiciosa de melhoramento de processo. Isso porque, se por um lado, a rota convencional de obtenção de HCOOH parte de ativos fósseis, por outro lado, além de reduzir a disposição de CO₂, uma construção tecnológica baseada em CCU viabilizaria o uso de recursos renováveis. O uso de CO₂ como matéria-prima para produção de HCOOH se converte em alternativa promissora se implementada a partir de hidrogenação. O tema inclusive tem chamado a atenção da comunidade acadêmica e de corporações industriais que estudam a transição de processos originalmente baseados em insumos fósseis para formas que apliquem alternativas renováveis (RUMAYOR et al, 2018). A ratificação dessas vias de obtenção deve, no entanto, se estender para além de limites técnicos e econômicos, e também registrar um desempenho ambiental satisfatório. Uma maneira conclusiva e metodologicamente consistente de atingir a esse propósito compreende aplicar a técnica de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) na modalidade consequencial para aferir o comportamento da tecnologia naquela dimensão. A escolha dessa abordagem se apoia exatamente nas especificidades que a distinguem da congênere atribucional: (i) de descrever como os fluxos ambientais mais relevantes do ciclo de vida em análise irão reagir em resposta a decisões tomadas durante a análise; e, (ii) proporcionar estimativas sobre como os estágios de produção e uso do objeto de estudo afetam as cargas ambientais globais (FINNVEDEN et al, 2009). Esses mesmos aspectos corroboram as expectativas da visão moderna de projeto de processo, que busca incorporar a variável ambiental aos requisitos necessários para seu desenvolvimento tecnológico.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Diante do contexto apresentado no capítulo anterior deste documento, definiu-se como objetivo geral, do presente projeto de pós-graduação de nível mestrado, aferir o desempenho ambiental de uma rota tecnológica para de síntese de ácido fórmico, que fosse elaborada a partir de práticas de *Carbon Capture and Usage* (CCU).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como propósitos complementares, mas nem por isso menos importantes, esta pesquisa busca atender também aos seguintes objetivos específicos:

- Identificar focos de geração de impacto ambiental, associados não apenas ao processo que caracteriza a rota em tela, mas também, aqueles associados a transformações que dela são parte integrante de maneira periférica;
- Comparar o desempenho ambiental do processamento de HCOOH originado de ações de CCU àqueles obtidos por esquemas consagrados de obtenção da mesma molécula orgânica;
- Fornecer elementos concretos e objetivos para que engenheiros e projetistas dedicados ao desenvolvimento desta tecnologia alternativa sejam capazes de aperfeiçoá-la tendo em conta também, o desempenho ambiental como um dos critérios de decisão considerados nesse processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇÕES DE MITIGAÇÃO E ADAPTAÇÃO ÀS MUDANÇAS CLIMÁTICAS NO BRASIL

As mudanças climáticas são alvo de preocupação internacional. O Brasil acompanha as posturas e condutas de outras nações e participa de ações, acordos e tratados firmados para equacionar o problema. Em 1992 no Rio de Janeiro, foi o primeiro país a assinar a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (CQNUMC). A Convenção-Quadro tem como um dos principais objetivos a estabilização das concentrações GEE em níveis nos quais a interferência antrópica não seja perigosa para a sustentabilidade do Planeta. O Protocolo de Kyoto, de 1997, juntamente com a Convenção-Quadro, são os dois principais marcos jurídicos internacionais que disciplinam as iniciativas para conter a mudança do clima.

A Convenção-Quadro aponta que a principal parcela das emissões globais (históricas e atuais) de GEE é originária de países desenvolvidos. A organização também reporta que as emissões *per capita* de países em desenvolvimento são ainda relativamente baixas em comparação às de seus homólogos desenvolvidos. Baseando-se nesses e em outros dados, a CQNUMC constata que para satisfazer as necessidades das sociedades atual e futura sem que o Aquecimento Global cause efeitos irreversíveis há apenas um caminho: as emissões de GEE geradas nos países em desenvolvimento devem aumentar, sem que a responsabilidade coletiva de proteger o sistema climático com base na equidade seja diminuída. Pautando-se por esse pressuposto a CQNUMC pôde então estabelecer o princípio das responsabilidades comuns, porém diferenciadas. Em decorrência dele, os países foram separados em dois grupos: (i) aqueles que integram o Anexo I, em sua maioria países desenvolvidos, e que por obrigação devem combater mudança do clima e seus efeitos; e, (ii) ausentes do Anexo I, um grupo formado na sua maior parte por nações em desenvolvimento que, voluntariamente, se comprometem com metas climáticas no âmbito do Protocolo de Kyoto.

O Protocolo de Kyoto estabeleceu três mecanismos de flexibilização das metas de redução de emissões; são eles: Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), Implementação Conjunta e Comércio de Emissões. As ações permitiram que os países do Anexo I pudessem patrocinar parte da diminuição de suas emissões fora do próprio território. (UNFCCC. CONFERENCE OF THE PARTIES (COP), 2015).

Nesse cenário, o Brasil apresenta um perfil de emissões diferente dos de outros países do mundo cujas tendências de desenvolvimento econômico se aproximem das suas. Isso ocorre pois as intervenções na forma de mudança de uso de terra e florestas que ocorrem no país são responsáveis majoritárias por suas emissões de GEE. Nessa categoria são considerados lançamentos e fixação desses precursores de Aquecimento Global que estejam de alguma forma associadas ao aumento (ou diminuição) do teor de carbono presente na biomassa, acima (ou abaixo) do solo, e que sejam originadas da substituição de determinado tipo de uso da terra por outro (BRASIL et al., 2008).

A Política Nacional de Mudança Climática (PNMC), regulamentado há mais de uma década pelo Decreto nº 7.390/2010, oficializa o compromisso voluntário do Brasil junto à CQNUMC. A PNMC visa garantir o desenvolvimento econômico e social no país a partir da integração de ações efetuadas naqueles campos, com outras, voltadas a proteção do sistema climático. Para tanto, esse mecanismo de governança promove de ações de mitigação e adaptação. As ações de mitigação se ocupam de reduzir emissões antrópicas, e criar sumidouros de GEE no território nacional. As ações de adaptação definem e implementam medidas para acomodação de regiões, municípios, estados, comunidades, bem como de setores econômicos e sociais às mudanças do clima e seus efeitos adversos. Desde sua criação a PNMC não sofreu revisões e, portanto, seu conteúdo precisaria ser remodelado com vistas a atribuir novas competências e gerar senso de urgência à implementação dos compromissos climáticos.

Em dezembro de 2020 o Brasil apresentou à Organização das Nações Unidas (ONU) as bases de sua Contribuição Nacionalmente Determinada (Nationally Determined Contribution - NDC) a partir da qual se propunha a reduzir até 2025, suas emissões de GEE em 37% com relação ao desempenho obtido pelo país em 2005. O mesmo acordo se comprometia ainda a alcançar uma taxa de redução de 43% daquele mesmo limite até 2030 (NDC BRASIL, 2015). No entanto, na opinião de muitos especialistas, essas metas são pouco ambiciosas, além de serem vagas e até algo omissas com relação às ações e aos mecanismos a serem criados para alcançar o patamar de neutralidade de emissões a que se propõe.

Em 2019, o Governo Federal decidiu extinguir a Secretaria de Mudanças do Clima e Florestas do Ministério do Meio Ambiente, além de interromper a implementação de quaisquer planos de prevenção e controle de desmatamento o território nacional. Como resultado imediato dessas medidas as emissões saltaram de 1,98 para 2,18 GtCO_{2eq} (DA SILVA; RIVAS; UEMA, 2018), ou seja, um aumento de 9,6% das emissões brutas de GEE. Um paralelo com a

variação do PIB do país no mesmo período (+ 1,1%) indica não haver relação direta entre emissões de GEE e geração de riqueza na região (SEEG, 2020a).

Seguindo as diretrizes da PNMC, o Poder Executivo tem por obrigação criar e implementar planos setoriais para mitigação e adaptação dos setores produtivos domésticos às mudanças do clima. Com essa estratégia o PNMC pretende viabilizar e consolidar uma economia de baixo carbono. Valendo-se de instrumentos como os MDLs e ações de mitigação nacional apropriadas (NAMAS) esse planos tratam de atender metas gradativas de redução de emissão GEE causada por atividades antrópicas (BRASIL, 2008). Além disso, encontra-se em tramitação no Senado Federal desde 2019 o projeto de lei PL 4816 que institucionaliza a avaliação anual (e quando necessário, recomenda a atualização) do Fundo Nacional sobre Mudança Climática e dos Planos de Ação para Prevenção e Controle do Desmatamento, todos eles, instrumentos executivos da PNMC. A aprovação desse projeto de lei facilitaria o monitoramento das metas fixadas pelo PNMC, e por consequência, seu cumprimento (BRASIL, 2019). Na opinião de Bank e Netto, além de ações domésticas e setorializadas, seria fundamental que a América Latina constituísse também um plano estratégico para gestão do problema. De acordo com esses especialistas em mitigação das Mudanças Climáticas o documento deveria incluir soluções capazes de mitigar e adaptar tecnologias, assegurando recursos energéticos para que os requisitos propostos fossem atingidos. O desafio nesse campo está em realizar tais ações de forma sustentável; ou seja, sem tornar deficitário o balanço de carbono a partir das metas estabelecidas, e das ações previstas para seu atendimento (BANK; NETTO, 2011).

É consenso entre gestores e membros da comunidade acadêmica que a redução das emissões de GEE será alcançada apenas a partir da aplicação, simultânea e coordenada, de um conjunto de atividades. Também há entendimento geral de que os custos tecnológicos para mitigação são mais baixos do que aqueles dispendidos na adaptação de sistemas. Portanto, além da técnica, também sob a perspectiva econômica, a adoção de práticas inovadoras para mitigação de perdas de GEE são consideradas um caminho seguro (SILVA, 2010).

Ao contrário do que sugere o senso comum, o crescimento econômico e a redução de emissões de precursores de Aquecimento Global não são alternativas mutuamente excludentes. No entanto, para que essa máxima se confirme, gestão e tecnologia precisam ser associadas segundo um movimento coordenado, e global (SEEG, 2020b). Voltando à situação do Brasil, a promoção de atividades econômicas de baixo carbono é ação fundamental para

descarbonização das atividades econômicas realizadas no país, incluindo serviços e utilidades (BRASIL, 2008).

Desde a entrada em marcha da usina hidrelétrica de Itaipu, em 1984, o Brasil possui uma matriz energética de baixo carbono, mesmo a despeito do incremento de parcela de termelétrica movida a carvão ocorrido entre 2012 e 2013. Segundo o Balanço Energético Nacional (EPE, 2020), as quatro principais fontes de geração de eletricidade do Brasil são hidrelétrica (65%), termelétrica derivada de queima de gás natural (9,3%), ao que se seguem energia eólica (8,6%) e termelétrica a partir de biomassa (8,4%). Além disso, fontes consideradas secundárias, caso da geração solar, estão em crescimento. A aplicação de renováveis na matriz energética brasileira faz com que o país tenha vantagens quanto à utilização de tecnologias que visem a mitigação de GEE, posto que, as emissões por unidade de eletricidade produzidas são baixas comparadas às de outros países, em especial os desenvolvidos, devido exatamente à fato de se tratar de um grid de baixo carbono.

Nas condições atuais, emissões de GEE, ou mais especificamente, de CO₂, estão relacionadas a atuação dos setores energético e industrial, à geração de rejeitos (sobretudo de base orgânica), processos agropecuária, e intervenções que resultem em mudança do uso de terra (MUT). Dado o perfil peculiar de emissões, o Brasil concentra contribuições nas duas últimas procedências supracitadas antes. Segundo o relatório de Análise das Emissões Brasileiras de Gases de Efeito Estufa e suas implicações para as metas do Brasil (ANGELO; RITTL, 2019), 69% das emissões de 2018 e 72% daquelas ocorridas em 2019, foram provenientes de atividades agropecuárias e mudança e uso de terra, sendo o desmatamento a principal atividade. Por outro lado, a maioria dos países desenvolvidos detém emissões associadas aos dois primeiros itens da mesma relação.

A intensificação do Aquecimento Global reflete em outros elementos da Biosfera como os ecossistemas, florestas e recursos hídricos, que acabam incidindo sobre o desempenho de ações da Tecnosfera, casos de geração de energia, produção de alimentos, atividades industriais entre outros. Para Silva, 2010 essa mudança do clima sobre o ambiente, constitui uma falha do mercado na alocação de recursos escassos com eficiência econômica, sendo necessário revisar tecnologias a fim de garantir o desenvolvimento sustentável segundo as normativas das Nações Unidas (SILVA, 2010). Por fim, deve-se destacar que o Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD) não apenas coloca a questão climática como central para a geração atual como a vincula ao seu desenvolvimento, entendido neste contexto como transformação da condição de vida, viabilidade econômica, seguridade ambiental e

justiça social. Mais do que um argumento de convencimento, tal leitura se baseia em fatos. Um exemplo disso está descrito no relatório da PNUD em 2014, que trata as Mudanças Climáticas como agentes amplificadores da vulnerabilidade de populações carentes e ecossistemas frágeis, ameaçando a liberdade e o poder de escolha dessas micro e meso sociedades (PNUD, 2014). Assim, além de impactar de forma direta e ostensiva aspectos fundamentais do modelo de desenvolvimento adotado pela ONU, esses efeitos acabam intensificando desigualdades dentro um mesmo país, caso do Brasil, em que as diferenças econômicas e sociais são históricas e cada vez mais intensas.

3.2 AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA (ACV) - VISÃO GERAL

A Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) pode ser entendida como uma técnica de gestão ambiental que quantifica consumos e emissões decorrentes do atendimento de necessidades da sociedade, e as descreve em termos de impactos sobre o entorno e a saúde humana (SAKAMOTO, 2019). Na terminologia da ACV são designados aspectos ambientais às correntes de matéria e energia que absorvidas e emanadas pelas etapas que compreendem o ciclo de vida em estudo. Por fim, a perspectiva da avaliação ambiental de um sistema por meio da ACV, não significa apenas considerar o estágio de produção de um bem (ou geração de um serviço), ou mesmo e apenas de um arranjo produtivo, mas sim, de todo o ciclo de vida constituído para cumprimento dessa função, incluindo aspectos de pós-produção como uso, descarte final, ou reaproveitamento. De maneira geral, a elaboração de diagnósticos via aplicação da ACV segue padrões definidos pela Organização Internacional de Normalização (ISO) descritos nas normas por ela editadas sob os códigos ISO 14040 e 14044 (BRANDÃO et al., 2017).

Além de medir impactos gerados no ciclo de vida, a ACV deve evitar o deslocamento de cargas (e impactos) ambientais que levariam a imprecisões em seus diagnósticos. A seleção dos limites e/ou da existência de um sistema de produto adequado é aspecto fundamental para conferir representatividade a um modelo de ACV. Segundo esse enfoque, a aplicação da técnica pode ocorrer segundo duas vertentes: Avaliação de Ciclo de Vida Atribucional (ACVA) e Avaliação de Ciclo de Vida Consequencial (ACVC) (ABNT, 2009).

As principais diferenças entre essas abordagens estão exatamente na modelagem do sistema, e no tratamento das situações de multifuncionalidade. Na ACVA a modelagem das correntes de entrada e saída está condicionada à forma de colocação das fronteiras que circunscrevem o

sistema de produto e/ou a partição de processos elementares que o constituem. Ainda neste caso as multifuncionalidades são tratadas por meio de partição (ou alocação) normativa dos fluxos elementares, que pode ocorrer com base em suas propriedades físicas, utilizando critérios de massa e energia, ou tendo em conta critérios econômicos.

Na ACVC não há limites para o sistema de produto, mas sim, uma identificação das cargas evitadas, através da tentativa de capturar as consequências das decisões do processo produtivo. O tratamento das multifuncionalidades dos processos elementares se reflete no tratamento dos coprodutos e a alocação normativa é sempre evitada. Isso ocorre a partir da aplicação da estratégia de ‘expansão do sistema’ em análise, incluindo o destino dos coprodutos no mercado. Essa conduta metodológica cria condições para que seja introduzido o conceito de carga evitada (BRANDÃO et al., 2017). Esses e outros conceitos serão explorados em maior nível de detalhe nas seções apresentadas a seguir, que dispõem sobre os usos e aplicações, limitações e aspectos metodológicos da ACV em suas duas modalidades.

3.2.1 CONCEITOS CICLO DE VIDA

O conceito de Ciclo de Vida pode ser entendido de forma ampla como “conjunto de estágios consecutivos e encadeados de um sistema de produto, desde a aquisição da matéria-prima ou de sua geração a partir de recursos naturais, até a disposição final” (ABNT, 2009). Em termos aplicados, por exemplo para o caso de uma mobilidade em veículo movido por biocombustível, o ciclo de vida compreende além da transformação da energia química em energia cinética que ocorre no motor de combustão de um veículo, também os processos industriais e agrícolas que resultam não apenas no processamento e distribuição do biocombustível, mas também, daqueles associados à construção (e manutenção) do veículo e da via de rodagem em que a mobilidade se dá. Cada qual dessas vertentes se inicia justamente quando ocorre a primeira intervenção antrópica para retirada (ou extração) dos recursos naturais (materiais e energéticos) a partir dos quais são obtidos os bens de produção dos quais se originam os bens de consumo (p.e. veículo, combustível, pavimento, etc.) utilizados para o atendimento da função (mobilidade).

Olhando sob esse prisma chega-se a três constatações: (i) não será possível considerar todos os elementos que compõem o sistema de produto constituído para o atendimento de certa função e assim, um modelo que represente esse encadeamento deverá ser elaborado; (ii) a qualidade dos resultados do diagnóstico fornecido pela ACV irá depender da capacidade

desse modelo em representar a realidade em análise; por outro lado, essa mesma representatividade será fruto da confluência balanceada entre os objetivos a que se propõe o estudo de ACV, e as precisão, acurácia e, talvez antes disso, disponibilidade de dados; e, por fim, mas não menos importante, a noção de que, (iii) a ACV considera diversas questões ambientais na avaliação de um sistema e, como cada sistema possui especificidades, estas devem ser consideradas e harmonizadas para efeito de elaboração de um diagnóstico consistente e conclusivo do objeto de análise. Voltando ao exemplo da mobilidade, a adoção da visão sistêmica proporcionada pelo conceito de ciclo de vida permitirá que sejam identificados impactos na forma de Eutrofização ou Ecotoxicidade decorrentes da liberação de fertilizantes no solo e nas águas durante o cultivo do ativo agrícola desde o qual será originado o biocombustível. A partir disso, abrem-se perspectivas que não seriam sequer ventiladas por outro escopo de aplicação da técnica, de atuação (ou gestão) sobre as atividades antrópicas produção e uso de adubos para nutrição do solo, com vistas a reduzir impactos ambientais globais associados à mobilidade (SIMONEN, 2014).

3.2.2 USOS, APLICAÇÕES e LIMITAÇÕES

A ACV é uma técnica de diagnóstico; portanto, ela não é capaz de solucionar problemas, mas sim, e antes, pode identificar em que fases do sistema de produto estes são gerados, e com qual intensidade. Essa exposição pode subsidiar decisões voltadas à melhoria do desempenho de um sistema dentro do mérito ambiental, dar suporte à campanha de conscientização envolvendo stakeholders, e ajudar na elaboração de planos de ação e/ou políticas públicas ambientais.

Os guias que dispõem sobre usos e aplicações da ACV associam seu emprego a identificação de oportunidades de melhoria de desempenho ambiental, comparação de desempenho de produtos que atendam à mesma função, concessão de rótulos ou selos ambientais, projeto de novos produtos e processos, ou remodelação dos já existentes, e comunicação ambiental (SILVA; KULAY, 2019). São também contribuições importantes dos diagnósticos gerados pela ACV o subsídio de informações para ações de *green marketing*, e estimativas de pagadas de carbono e hídrica, bem como, a introdução da variável ambiental na otimização de sistemas, arranjos e lógicas de transformação, e em processos de Análise de Decisão Multicritério.

Por se tratar de uma técnica relativamente recente – os primeiros registros sobre estudos de ACV na forma com esta é praticada até hoje datam dos anos 1980 – a técnica apresenta ainda certas limitações e aspectos que não são de consenso na própria comunidade científica que se dedica ao seu desenvolvimento (ROSA, 2019). Dentre esses pontos destacam-se as: (i) ausência de dados que representem muitas das realidades locais e regionais em que processos antrópicos se desenvolvem; (ii) falta de modelos de avaliação para impactos importantes para a sociedade moderna; (iii) divergências quanto ao enfoque metodológico mais adequado para aplicação da técnica; e, quase como um desdobramento disso, (iv) uso de juízo de valores em decisões que afetam diretamente a aplicação da ACV e, assim, os resultados que dela são gerados.

A lacuna proporcionada pela ausência de dados vem sendo paulatinamente preenchida pelos chamados bancos de dados. Esses repositórios aglutinam dados e informações médias sobre consumos e emissões associados a uma gama variada de processos, tecnologias e ações antrópicas. No entanto, os Inventários de Ciclo de Vida (ICV) que integram os bancos de dados, fazem uso de abordagens estatísticas (baseadas em médias, taxas de frequência, variância, e perfis de distribuições) para tratar condicionantes tecnológicas e geográficas. Com isso, aspectos proprietários de certo processamento, ou mesmo, da forma como ele é exercitado, deixam de ser considerados por aqueles conjuntos. Muitas vezes, a introdução de tais especificidades se reverte em volume de trabalho e grau de incerteza, equivalentes às demandas para a construção de um inventário (SILVA; KULAY, 2019).

A modelagem da magnitude dos impactos ambientais causados por ações antrópicas é outra limitação da ACV. Há dois aspectos a serem considerados neste caso. O primeiro deles remete à impactos cuja modelagem tem restrição de domínio de aplicação. São exemplos dessa classe os efeitos de Ecotoxicidade e de Eutrofização Marinhas que fazem parte do método ReCiPe (2016) de avaliação de impactos (HUIJBREGTS et al., 2017). Muito embora se tratem de abordagens conceitualmente robustas para as condições de contorno que os definem, estas últimas não são válidas para muitas das biotas oceânicas e marítimas existentes no planeta. O segundo aspecto remete a impactos para os quais a magnificação dos efeitos de ações antrópicas seria fundamental. No entanto, isso ainda não ocorre, pois tais fenômenos são de difícil descrição, recebem influencia de diversas variáveis (dificultando a elaboração de equações, e/ou impondo a necessidade condições de contorno), são medidos indiretamente, ou seus efeitos variam com condições geográficas e temporais. Um exemplo de impacto com tais características é a Biodiversidade.

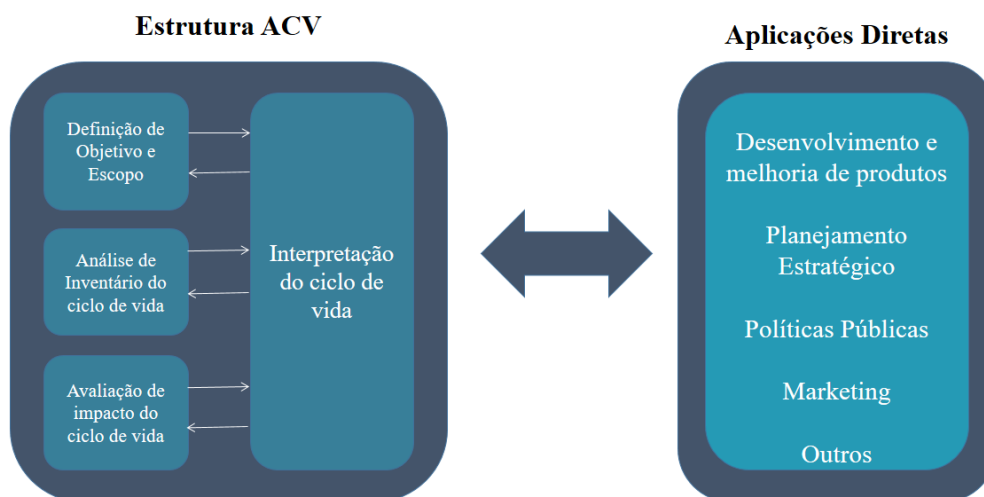
Assim como já fora discutido no preâmbulo da seção 3.2, há duas modalidades de aplicação da técnica de ACV: atribucional e consequencial. Na ACVA as correntes que entram e saem pelas fronteiras do sistema em análise são atribuídas à função que este exerce, vinculando e/ou alocando a participação dos processos elementares de acordo com uma regra normativa. Assim, a ACVA lida com situações multifuncionais (ou seja, que geram mais do que um produto em certa etapa) particionando fluxos de inventário entre produtos com base em suas propriedades físicas ou econômicas (BRANDÃO; WEIDEMA, 2014). A ACVC exercita uma lógica de modelagem na qual as atividades são incluídas em um sistema de produto até onde se espera que estas sejam alteradas devido a uma variação na demanda pela função. Logo, o tratamento por ela dispensado para multifuncionalidades consiste em expandir o sistema para incluir o destino dos coprodutos em outros mercados (deslocamento), evitando ter que fazer partições (BRANDÃO et al., 2017). Muito embora a ACVC se aproxime muito mais das circunstâncias reais em que os processos antrópicos transcorrem (ou seja, gerando desdobramentos diversos sobre outras atividades) sua modelagem acumula incertezas durante a construção dos cenários (sistemas e suas condições) que são alvo desses desdobramentos. Além disso, a ACVC apresenta grande complexidade de aplicação quando comparada àquela exigida pela ACVA, fazendo com que os praticantes da técnica optem pela segunda abordagem que, se por um lado é menos precisa e também carrega incertezas, por outro, está consolidada quanto à condução.

Os estudos de ACV realizados no Brasil não destoam dos demais quanto a limitações. Após realizar um levantamento amplo sobre o tema, Zocche (2014) identificou outras fontes de restrição à técnica em âmbito doméstico. São elas: (i) indisponibilidade de banco de dados nacionais; (ii) incerteza do método em relação aos resultados para a tomada de decisão; (iii) dificuldade na coleta de dados primários; (iii) complexidade da fase de Análise de Inventário do Ciclo de Vida devido ao volume de dados despendido para sua elaboração; (iv) falta de interesse por parte da iniciativa privada em compartilhar dados devido a aspectos de proteção intelectual e segredo industrial; (v) dificuldade de comparação dos resultados quantitativos de estudos que possuem o mesmo objeto de estudo; e, (vi) ausência de critérios objetivos para a definição das fronteiras, e do sistema de produto a ser estudado (ZOCICHE, 2014). Para Zocche, é fundamental que tais obstáculos sejam removidos para que uma difusão ampla da ACV ocorra no país.

3.2.3 ASPECTO METODOLÓGICO – ACVA

As normas ABNT NBR ISO 14040 e 14044 (ABNT, 2009; 2009a) apresentam e descrevem as quatro etapas para aplicação da técnica de ACV (Figura 1). São elas: (i) definição de Objetivo e Escopo; (ii) Análise de Inventário do Ciclo de Vida; (iii) Avaliação de Impactos Ambientais do Ciclo de Vida; e (iv) Interpretação. As etapas de uma ACV estão interconectadas entre si de modo iterativo, com o intuito de, quando necessário, permitir a implementação de readequações e ajustes durante a elaboração do diagnóstico, de forma a torna-las harmônicas entre si (SAKAMOTO, 2019).

Figura 1 - Metodologia ACV baseada na estruturação proposta pela série 14040 da ISO



Fonte: Adaptado de (ABNT, 2009)

i. Definição de Objetivo e Escopo

Em termos conceituais, o objetivo de uma ACV apresenta a aplicação do estudo, as razões para realização, o público alvo e, se há intenção de publicação dos resultados (ROSA, 2019). Durante a definição de escopo são definidos elementos como o sistema de produto, a função do produto ou do serviço objeto de análise, a unidade funcional, as fronteiras de estudo. São estabelecidos na mesma etapa aspectos como o tipo e a qualidade dos dados usados no estudo, bem como a forma de coletá-los, os procedimentos e mecanismos para tratamento de multifuncionalidades, bem como as categorias de impactos a serem avaliadas e os métodos e modelos usados para conduzir esse processo (ABNT, 2009a).

São listados a seguir algumas terminologias e conceitos de uso frequente durante a realização de um estudo de ACV. Mais do que dar a conhecer ao leitor um glossário de termos, esta relação busca não apenas elucidar melhor aspectos que foram tratados em seções anteriores desse mesmo estudo, como também estabelecer uma convenção de comunicação.

- a) *Função do produto*: caracteriza a função para a qual o objeto em análise terá de ser desempenho ambiental avaliado pela ACV;
- b) *Unidade funcional*: transcreve, em termos quantitativos, a magnitude da função a ser cumprida pelo produto, ou seja, é a base de cálculo sobre a qual está apoiada a análise;
- c) *Fluxo de referência*: quantidade de produto necessária para atender a quantidade de função estabelecida no estudo (ou seja, a Unidade Funcional);
- d) *Fronteiras do sistema de produto*: define a abrangência do estudo para dimensionar as etapas constituintes do ciclo de vida;
- e) *Processo elementar*: menor porção de sistema de produto que pode ser coletado os dados que descrevem consumo de recursos e geração de rejeitos;
- f) *Sistema de produto*: conjunto de processos elementares interligados por fluxos de energia e/ou matéria;
- g) *Tratamento de situações de multifuncionalidade*: Tem o intuito de distribuir as cargas ambientais em situações nas quais mais de um produto emana de certo processo elementar. Existem três linhas metodologicamente possíveis: (i) Método do esgotamento (*Surplus Method*); (ii) Alocação por critérios físicos (massa, energia), ou econômicos (preço, custo), usada para tratamento de multifuncionalidades em estudo de ACVA; (iii) Expansão de fronteiras, aplicável para cargas evitadas em estudo de ACVC;
- h) *Crítérios de exclusão de dados*: consistem de regras quali-quantitativas a serem usadas para definir os aspectos ambientais considerados pela ACV. Além de contribuições cumulativas mássicas e energéticas a serem medidas em cada processo elementar, essas regras devem levar em conta ainda o grau de relevância dos aspectos ambientais presentes em cada etapa do ciclo de vida;

- i) *Requisitos de qualidade de dados*: diretrizes a serem aplicadas para efeito de caracterização dos dados que serão coletados, no âmbito das dimensões temporal, geográfica e tecnológica. A definição adequada desses recortes busca conferir robustez e representatividade ao modelo de sistema de produto que será constituído para aplicação da técnica de ACV;
- j) *Categorias e método de Avaliação de Impacto*: determina o enfoque metodológico e as categorias a serem usadas para efeito de quantificação do perfil do objeto de estudo;
- k) *Interpretação e Análise crítica*: verificação do grau de atendimento dos requisitos que foram formulados para efeito de realização do estudo.

ii. *Análise de Inventário do Ciclo de Vida*

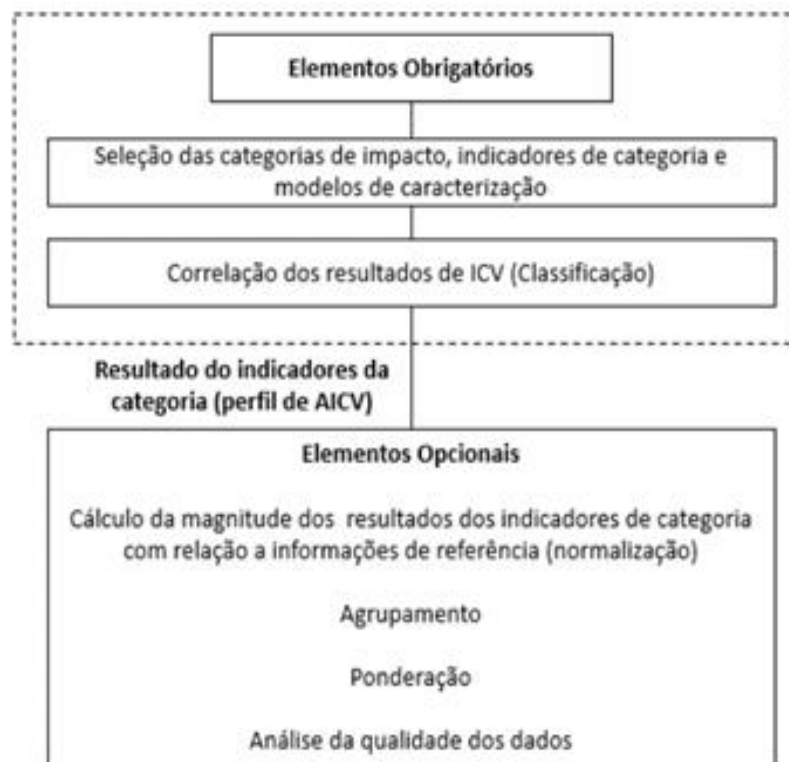
Durante a Análise de Inventário (ICV) ocorre a quantificação das correntes de matéria e energia que formam o modelo de sistema de produto definido para a condução da ACV (SAKAMOTO, 2019). Os dados usados no ICV podem ser de dois tipos: primários ou secundários. Os dados primários são coletados em campo por meio de medições in loco, via registros em boletins de operação, ou documentos equivalentes. Os dados secundários são, por outro lado, originários de registros de literatura, podendo por isso ser obtidos a partir de artigos científicos, livros, manuais técnicos, anuários, ou quaisquer outras fontes referenciais de informação. Apesar da origem esses dados devem ser consistentes e representativos da realidade que espelham para que os resultados do diagnóstico cumpram com os propósitos a que se destinam. Concluída a coleta, procede-se então ao tratamento dos dados, uma ação que se desdobra em dois procedimentos: (i) ajuste à Unidade Funcional ou Fluxo de Referência; e, (ii) tratamento de situações de multifuncionalidade. O ajuste à Unidade funcional ou ao Fluxo de Referência compreende expressar os valores de todos os aspectos ambientais coletados em termos daquelas bases de cálculo. O tratamento de situações multifuncionais consiste tanto na seleção de um procedimento para abordar situações daquela natureza, como na estimativa dos fatores de correção que devem ser adotados em cada situação de análise (SAKAMOTO, 2019).

Além dessas ações, a elaboração do ICV pode depreender análises complementares, com vistas a determinar seu grau de representatividade. Dentre esses procedimentos destacam-se pela frequência de utilização as Análises de Sensibilidade e/ou de Incerteza. Para o caso específico da Análise de Incerteza é usual que sejam aplicados métodos analíticos como Pedigree Matrix (também chamado de Matriz de Weidema) e Monte Carlo (ROSA, 2019).

iii. Avaliação de Impactos Ambientais do Ciclo de Vida

Para Huijbregts et al. (2017) a Avaliação de Impactos Ambientais do Ciclo de Vida (AICV) expressa de forma quantitativo os efeitos a que são submetidos a natureza e o ser humano por conta do atendimento de uma função (necessidade ou desejo). De acordo com a norma NBR ISO 14044 (ABNT, 2009) a AICV considera elementos obrigatórios e opcionais (Figura 2). São elementos obrigatórios: (i) Seleção de categorias de impactos e seus respectivos indicadores; (ii) Classificação; (iii) Caracterização; e, (iv) Definição do Perfil de Impacto Ambiental. Por outro lado, figuram como elementos opcionais da AICV os procedimentos de normalização, ponderação e agrupamento de categorias de impacto.

Figura 2 - Elementos Obrigatórios e Opcionais da AICV



Fonte: ABNT (2014)

A seleção das categorias de impacto ambiental define indicadores e modelos a serem utilizados pelo estudo para efeito de AICV. A quantificação dos resultados das categorias de impacto é realizada por indicadores que estabelecem uma medida comum (e científica) para a conversão dos valores dos aspectos ambientais. A profundidade com que os impactos são avaliados é definida por meio da adoção de indicadores intermediários (*Midpoint*) e finais (*Endpoints*). As categorias de impacto que aparecem listadas a seguir compõem parte do elenco daquelas comumente usadas na realização de estudos de ACV:

- Acidificação: ocorre a partir da emissão de substâncias solúveis em água que, em primeira instância, ocasiona a redução do pH das chuvas. Dentre as causas de ordem secundária, tem-se: a alteração do teor de acidez do solo e degradação de patrimônios e da vida aquática. Os Potenciais de Acidificação (AP) são em geral descritos em ($\text{kg SO}_2_{\text{eq}}/\text{kg}$ emissão) (GUINÉE et al., 2002).
- Eutrofização: refere-se ao enriquecimento de corpos hídricos e do solo por disposição de nutrientes, que eleva a produção de biomassa nesses meios. O excesso de biomassa ocasiona o aumento da taxa de consumo de oxigênio livre pelo processo de decomposição da matéria, alterando as condições naturais desses ambientes e afetando a biodiversidade local. O potencial de eutrofização (EUT) é em geral expresso como ($\text{kg P}_{\text{eq}}/\text{kg}$ emissão) (HUIJBREGTS, 1999).
- Aquecimento Global: representa o aumento da radiação infravermelha na superfície terrestre, proveniente em especial da crescente quantidade de CO_2 , N_2O , CH_4 , aerossóis e outros gases na atmosfera, que impedem a dispersão dos raios solares. Os potenciais de Aquecimento Global costumam ser indicados em ($\text{kg CO}_2_{\text{eq}}/\text{kg}$ emissão) (HISCHIER et al., 2010).
- Depleção abiótica: representa a redução de recursos naturais não bióticos utilizados como insumos no sistema de produto, como combustíveis fósseis e minérios. O fator de impacto de Depleção Abiótica (DA) se origina do quociente entre o consumo de certo recurso natural e sua oferta (GUINÉE et al., 2002).
- Formação fotoquímica de ozônio: nevoeiro decorrente da reação fotoquímica entre óxidos de nitrogênio e substâncias orgânicas voláteis, também denominada de *Smog*, que podem diminuir a atividade de fotossíntese pela redução de luminescência solar. Os fatores que descrevem o Potencial de Formação de Foto-oxidantes (FFO) se referem em ($\text{kg C}_2\text{H}_4_{\text{eq}}/\text{kg}$ emissão) (HISCHIER et al., 2010).
- Ecotoxicidade terrestre: remete ao impacto causado sobre ecossistemas terrestres por substâncias tóxicas lançadas no ambiente. Algumas das consequências finais deste impacto estão associadas à redução da produção agrícola, biodiversidade da flora e da fauna. O potencial de ecotoxicidade (ECT) pode ser descrito em ($\text{kg 1,4 DB}_{\text{eq}}/\text{kg}$ emissão) (HUIJBREGTS et al., 2017).
- Depleção da camada de ozônio: redução da camada de ozônio existente na estratosfera, que permite a passagem de radiação ultravioleta à superfície terrestre, aumentando a ocorrência de problemas de pele, doenças oculares e interferências no

ecossistema. O modelo usado para medir impactos dessa natureza foi desenvolvido pela Organização Meteorológica Mundial (WMO) e define o potencial de depleção de camada de ozônio (OLD) de diferentes gases na forma de (kg CFC-11_{eq}/ kg emissão) (GUINÉE et al., 2002).

- Toxicidade humana (HT): emissão de substâncias tóxicas no ambiente sob a forma de compostos aromáticos, metais, e agroquímicos, que podem causar problemas à saúde do homem ao serem inaladas ou ingeridas. Os fatores de caracterização para HT dependem de critérios como destino, exposição e efeitos das substâncias tóxicas em horizonte temporal infinito, sendo descritos assim como o ECT em termos de (kg 1,4 DB_{eq}/ kg emissão) (HUIJBREGTS et al., 2017).

A etapa de Classificação agrupa os aspectos ambientais que constam do ICV em relação às categorias de impacto selecionadas para tomar parte da AICV. Essa atividade é necessária, pelo fato de certos aspectos ambientais poderem contribuir para mais de um impacto. Os aspectos ambientais podem ser computados mais de uma vez durante a classificação desde que os impactos por eles ocasionados sejam independentes entre si (ROSA, 2019).

Na Caracterização, os resultados do ICV são correlacionados as categorias de impacto de forma quantitativa. O processo ocorre via aplicação de fatores de equivalência, que são representados por uma substância capaz de expressar a magnitude de contribuição de outros precursores que contribuem para aquele potencial de impacto. Logo, o impacto total da categoria pode ser descrito a partir da equação (Eq. 1) indicada a seguir:

Equação 1 - Impacto total da categoria de impacto

$$S_j = \sum(Q_{ij} \cdot m_i) \quad (\text{Eq.1})$$

Em que:

S_j : impacto total da categoria de impacto;

Q_{ij} : fator de equivalência para a carga ambiental na categoria de impacto .

m_i : quantidade da carga ambiental associada às correntes de matéria e energia calculadas no ICV;

Os resultados de desempenho ambiental das categorias de impacto selecionadas para certo estudo irão compor o chamado Perfil de Impactos Ambientais associado à função em estudo.

A Normalização é o primeiro dos procedimentos não obrigatórios da etapa de AICV. A partir dela podem-se expressar os valores das categorias que compõe o Perfil de Impactos na forma de uma mesma referência. Dessa forma, os desempenhos em cada categoria passam não

apenas a ser comparáveis, como também podem ser somados para compor um Indicador Único de desempenho. A normalização se dá por meio da divisão da carga total de uma categoria de impacto pela magnitude real desta mesma categoria ao longo de certo tempo, ou para certa área, ou ainda, sobre um número determinado de pessoas de uma comunidade. O Perfil Normalizado de Impactos Ambientais será o produto da aplicação do procedimento de normalização (SAKAMOTO et al., 2019a).

O Agrupamento tem por objetivo reordenar as categorias de impacto. Baumann e Tillman (2004) pleiteiam que o agrupamento traz benefícios para a apresentação dos resultados, que se tornam mais compreensíveis para o leitor. Por outro lado, as autoras alertam que o uso de fatores subjetivos pode inadvertidamente disfarçar os resultados, comprometendo sua confiabilidade (TILLMAN, 2006).

A ponderação consiste em um procedimento quali-quantitativo, em que as categorias de impactos são relacionadas entre si para efeito de avaliação de importância. O intuito dessa atividade é semelhante ao da normalização, de criar um indicador único de desempenho ambiental para o objeto de estudo. No entanto, esse índice seria composto tendo em conta o grau de importância de cada categoria de impacto. Critérios de ordem social, econômica, técnica, e até científica, são adotados para a composição dos pesos a serem atribuídos a cada categoria de impacto (ROSA, 2019). Feito isso, a ponderação pode ser implementada à partir da aplicação da equação (Eq. 2):

Equação 2 - Índice ambiental

$$X = \sum(W_j \cdot N_j) \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

X : índice ambiental;

W_j : fator de ponderação para a categoria de impacto;

N_j : resultado normalizado do impacto.

A subjetividade é também uma característica inerente ao processo de ponderação, visto que sua condução passa necessariamente por premissas de caráter social baseadas na importância e na relevância percebido de certo impacto (TILLMAN, 2006). Contudo, Sakamoto et al. (2019) comentam que a ponderação pode ter um perfil racional com o uso de teorias de decisão, pelo fato destas serem desenvolvidas a partir de bases e ditames científicos.

iv. Interpretação

A interpretação dos resultados consiste na identificação e análise dos resultados obtidos nas fases de inventário e/ou avaliação de impacto de um estudo de ACV. O produto gerado pela interpretação de resultados dá respaldo, consistência e veracidade ao estudo, credenciando-o a servir de fonte de geração de subsídios para processos de tomada de decisão que tenham em conta a variável ambiental entre seus elementos de análise (SEO; KULAY, 2013). A ABNT ISO 14040 (ABNT, 2009), descreve a atuação da Interpretação a partir de três atividades: (i) identificação de questões ambientais significativas, tendo como base os resultados da análise de inventário; (ii) (sempre que necessário) inclusão de elementos para checagem da integridade do estudo; e (iii) avaliação de sensibilidade e consistência, além da formulação de conclusões, recomendações e relatórios sobre as questões ambientais significativas.

3.3 CONCEITO AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA CONSEQUENCIAL (ACVC)

A ACVC quantifica consequências sobre o ambiente geradas pela substituição de um processo por outro que a ele seja alternativo. Para tanto, essa abordagem faz uso dos conceitos de carga evitada, e de prospecção de mercado voltadas para ações de melhorias ambientais de processos. Já a ACVA é utilizada para identificar pontos críticos de determinado processo em um sistema bem definido provendo informações para um melhoramento processual de cunho ambiental.

O tratamento das multifuncionalidades é uma das principais diferenças entre as duas abordagens de ACV. Para o ACVC, as multifuncionalidades são tratadas pela expansão do sistema, a fim de incluir as funções adicionais relacionadas aos coprodutos. Essa abordagem incide não apenas sobre o produto original, mas também sobre os subproduto gerados pelo sistema de produto em análise, dando uma abordagem de prospecção e orientação à mudança. Além disso, a unidade funcional deve ser ampliada passando a ter em conta também os subprodutos. Por exemplo, se a unidade funcional do produto principal de um estudo de ACVC for "gerar 1,0 kWh de energia elétrica", a adoção do procedimento de expansão de sistema poderia transformá-la em "gerar 1,0 kWh de energia elétrica e 2,0 MJ de calor" para o caso hipotético em que o mesmo sistema produzisse também calor como subproduto de suas transformações.

Em termos conceituais, a expansão de sistema pode portanto ser entendida como forma de evitar que certa função seja atendida por um bem gerado para esse fim, pelo fato de um

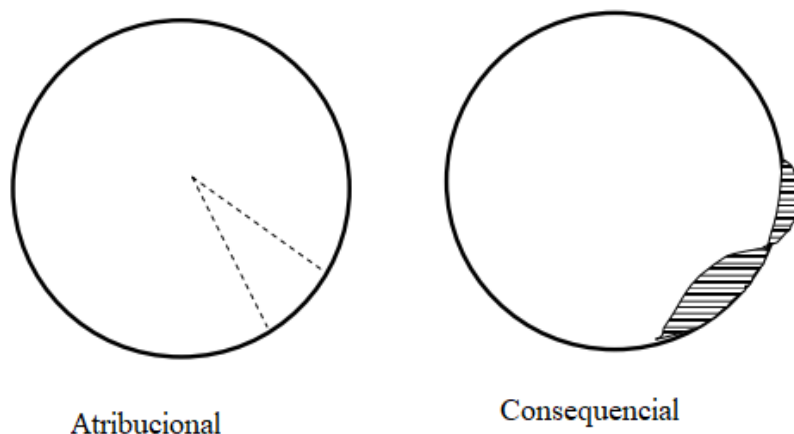
subproduto do sistema em estudo estar em condições de cumprir com a mesma necessidade. Por conta disso, diz-se que as cargas ambientais decorrentes da geração daquele bem foram evitadas, já que o mesmo foi substituído para efeito de aplicação original por um subproduto de outro sistema (HEIJUNGS, 2014). Nesse caso, todas as cargas geradas até se configurar a situação multifuncional devem ser atribuídas (integralmente) ao produto que segue no sistema em estudo. Por outro lado, as cargas evitadas pela não produção e uso do bem que atenderia à função suplementar, devem ser quantificadas e debitadas do total atribuído ao atendimento da função em tela (BRANDÃO et al., 2017).

De acordo com Weidema e Schmidt (2010) para o tratamento de multifuncionalidades aplicado pela ACVA, o uso de alocação (por critérios físicos ou econômicos) divide o sistema original em múltiplos sistemas, gerando um desvio nos balanços de massa e energia, e ampliando o grau de incerteza da avaliação.

3.3.1 EXPANSÃO DE SISTEMAS

Ekvall e Weidema (2004a) justificam o uso do procedimento de expansão de sistema pelo fato de um sistema de produto que contenha situações de multifuncionalidade afete outros sistemas de produto que com ele não tenham qualquer relação. Os autores defendem também, que para representar essas reverberações será necessário fazer de dados marginais, dado que as referidas alterações se disseminarão dessa forma (marginal) sobre os sistemas periféricos. A expansão de sistema segue as bases fixadas para a ACVA de que os dados devem representar a realidade do processo; no entanto, por conta de suas características originais, em uma ACVC, os dados devem ser capazes de representar, também, os processos marginais afetados como consequência da geração de coprodutos pelo sistema em estudo. Conforme a ACVC quantifica o desempenho ambiental do objeto de análise, ela irá (necessariamente) tomando decisões que afetam os sistemas periféricos e, portanto, o funcionamento de seus mercados (WEIDEMA, 2003).

Figura 3 - Diferença conceitual entre ACV atribucional e consequencial



Fonte: Weidema (2003)

A Figura 3 ilustra a diferença conceitual entre ACVA e ACVC. Os círculos representam as trocas ambientais globais entre o sistema em estudo e outros sistemas. No esquema a esquerda, as situações multifuncionais são observadas sob a ótica da ACVA e assim, o sistema em análise não afetam o comportamento de outros sistemas. As cargas ambientais geradas até se configurar a situação multifuncionalidade (e nesta inclusive) são alocadas entre os diferentes coprodutos, como indicam as linhas pontilhadas. Por outro lado, no círculo à direita, a ACVC busca capturar a mudança nas trocas ambientais que ocorrem como consequência da adição(ões), ou remoção(ções) de uma (ou mais) atividades humanas, pelo fato de o sistema em estudo apresentar casos de multifuncionalidade.

3.3.2 ECONOMIA NEOCLASSICA E AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA CONSEQUENCIAL

O conceito de marginalidade inspirou a forma de abordagem adotada pela ACVC, ao tentar tornar os fenômenos econômicos inteligíveis, baseando-os em propósitos e planos individuais e, de forma secundária, traçar as consequências involuntárias das escolhas individuais.

Introduzido por Menger, Jevons e Walras, a revolução marginalista trouxe uma mudança da economia política para a ciência econômica, ocasionando a formação da escola neoclássica de economia, e cunhando o conceito de utilidade marginal, bem como a forma como ele afetava a formação dos preços (MARSHALL, 2018)

A Escola Clássica de economia, explicava os preços dos produtos exclusivamente pelos custos de produção. Com o advento da revolução industrial (século XVIII) e a transformação na forma de produção, ficou evidenciada que os custos de produção estavam atrelados ao volume de produto obtido. A Escola Neoclássica introduz o conceito de utilidade, relacionando a demanda de um produto a sua utilidade, e como isso afeta o preço além do custo de produção. Mais tarde Alfred Marshall passou a considerar que os preços são determinados, simultaneamente, por fatores de custos e demanda. A análise de Marshall também reconhece as interdependências (complexas) que ocorrem em um sistema de preços, com demandas e ofertas de mercadorias diversas interagindo e se afetando reciprocamente.

Menger argumentou que a análise econômica deveria ser universalmente aplicável, e que o homem e suas escolhas, seriam as unidades de análise apropriadas (VON MISES; SALERNO, 2000). Fazendo um paralelo com ACVC, as rotas escolhidas para produção de um produto (ou oferta de um serviço) e o uso de seus coprodutos, são determinadas por preferências subjetivas, pela margem sobre a qual as decisões são tomadas, e em função dos impactos observados. Para analisar e comparar as consequências de pequenas variações na demanda, que é essencialmente o que faz um estudo de ACVC, é necessário entender a utilidade marginal e sua influência no produto. Brandão e Weidema (2014), demonstram que a utilidade marginal expressa o valor de uma mudança na disponibilidade de certo bem, desempenhando também um papel central para a determinação do valor dos diferentes impactos ambientais. Para esses autores, a ACV pode aprender da economia, explorando percepções a partir das quais decisões sustentáveis podem auxiliar a ACV a se tornar mais padronizada, realista e robusta.

3.3.3 DIFERENÇAS ENTRE OS ESCOPOS ATRIBUCIONAL E CONSEQUENCIAL

As diferenças entre ACVA e ACVC são refletidas em escolhas metodológicas, como na escolha entre dados médios ou marginais para fazer a modelagem ambiental (EKVALL; WEIDEMA, 2004b). Dados médios, utilizados na ACVA, consistem na alocação da carga ambiental média para a produção de bens ou serviços. Dados marginais, utilizados pela ACVC, consistem na atribuição da carga ambiental com base no efeito que a produção de um bem ou serviço causa no meio ambiente. Estes representam os efeitos de mudanças na produção dos bens ou serviços de um sistema sobre seus encargos ambientais (FINNVEDEN; POTTING, 2014).

A ACVA recebe adjetivos como “*status-quo*”, “retrospectiva”, e “descritiva” em virtude de sua visão restrita a análise de um sistema de produto, e de ter os produtos das transformações e atividades que o compreendem, atribuídas à unidade funcional. De sua parte, a ACVC costuma ser classificada como “prospectiva”, “orientada à mudança” ou até “*market-based*”, por fazer uma análise dos possíveis cenários de produção e mudanças de mercado, tendo suas atividades incluídas nos sistemas de produtos na medida em que se comportamento varia em decorrência de uma alteração na demanda pela unidade funcional (SCACHETTI, 2016).

Tabela 1 - Definições encontradas na literatura para ACVA e ACVC

Autor (ano)	Abordagem Atribucional	Abordagem Consequencial
WEIDEMA (2003)	Atribui impactos ambientais levando em conta os fluxos mássicos e energéticos utilizados no ciclo de vida de um produto. Faz uso de dados médios e utiliza alocação para lidar com multifuncionalidades.	Descreve consequências ambientais geradas em decorrência da mudança na demanda de um produto. Perspectiva dinâmica. Faz uso de dados marginais e utiliza expansão de sistemas para lidar com multifuncionalidades.
CURRAN et al. (2005)	Quer identificar como os fluxos de poluentes, recursos e as trocas entre processos fluem dentro de uma janela temporal.	Quer identificar como os fluxos de poluentes, recursos e as trocas entre processos mudam em resposta às decisões.
SCHMIDT (2008)	Faz uso de dados médios ou primários (recolhidos in loco), tratativa de multifuncionalidades por alocação.	Faz uso de dados marginais, tratativa de multifuncionalidades por expansão de sistema.
FINNVEDEN et al. (2009)	Descreve o impacto ambiental de um produto analisando os fluxos mássicos e energéticos presentes no seu ciclo de vida.	Descreve a resposta ambiental a possíveis mudanças decorrentes de decisões no ciclo de vida de um produto.
ILCD Handbook (JCR, 2010)	Modelo ICV que descreve sua cadeia de suprimentos real ou prevista; sua produção, uso e fim de vida são incorporados à Tecnosfera estática (sistema).	Modelo ICV descreve a cadeia de suprimentos como consequência de decisões tomadas. Tecnosfera dinâmica, capaz de reagir a uma mudança na demanda do produto principal e marginal.
BRANDÃO et al. (2017)	Modelagem de sistema onde os fluxos de entradas e saídas são atribuídas à unidade funcional de um sistema de produto, ligando e / ou particionando os processos elementares do sistema de acordo com uma regra normativa (critérios físicos ou econômicos).	Modelagem de sistema em que as atividades de um sistema de produto são vinculadas de modo que as atividades incluídas no sistema de produto mudem como consequência de uma mudança na demanda que se reflete na unidade funcional.

Tabela 2 - Diferenças gerais entre ACVA e ACVC

	Atribucional	Consequencial
Retrospectiva	Alocação com base em dados coletados (Abordagem: <i>'De quem é a culpa?'</i>)	Explicação das consequências de ações passadas (Abordagem: <i>'O que ocorreria caso outra decisão fosse tomada?'</i>)
Prospectiva	Alocação com base em ações futuras	Dimensão temporal (observar efeitos de curto e longo prazos no mercado)

Tabela 3 - Principais diferenças entre os escopos

Aspecto/quesito	ACV Atribucional	ACV Consequencial
Objetivo e Escopo	Descritivo	Em consequência das mudanças
Delimitação do sistema	Sistema de atividades delimitado. Considera atividades de fornecedores restritos e irrestritos indistintamente.	Consideram-se apenas atividades / fornecedores capazes de reagir a uma mudança na demanda do produto. Fornecedores restritos são excluídos
Elasticidade da oferta	Calculada pela escala dos mercados e fornecedores médios existentes	Dimensiona os fornecedores mais prováveis de serem afetados por uma mudança na demanda do produto
Efeitos em longo prazo	Não identificados	Identificados/Capturados
Multifuncionalidades	Alocação	Expansão de Sistema
Efeitos no mercado	Não identificados	Identificados/Capturados
Dados	Médios	Marginais

Fonte: adaptado de Brandão et al (2017)

Outra diferença entre os escopos atribucional e consequencial reside na forma de atribuição de impacto de cada abordagem. Enquanto a ACVA imputa ao produto em análise (ao menos) uma parcela do impacto ambiental gerado no ciclo de vida de um sistema interligado por fluxos mássicos, energéticos ou econômicos, a ACVC verifica quais as consequências de uma decisão sobre o ambiente, não havendo limitação quanto à estrutura de modelagem. O temo

decisão tem um importante papel nesse contexto, ao remeter à função (ou mercado) que será atendido pelo subproduto do sistema em análise, e por extensão, ao bem de consumo cuja produção deixará de ocorrer em razão dessa substituição (BRANDÃO et al., 2017).

As Tabelas 1 – 3 fazem uma sinopse do arrazoado discutido até o momento nesta seção. Nelas podem ser encontradas, respectivamente, definições conceituais diversas de ACVA e ACVC (Tabela 1), algumas das diferenciações gerais (e inclusive filosóficas) existentes entre esses dois enfoques (Tabela 2), assim como discrepâncias metodológicas e de quesitos de aplicação entre as leituras (Tabela 3).

De acordo com Brandão e Weidema (2013) ambas as abordagens da ACV se prestam a medir impactos ambientais de uma função, independentemente da cobertura temporal escolhida para realizar a análise: passado, presente, ou futuro (Tabela 2). Alguns anos depois, Brandão et al conceituaram de forma mais objetiva o termo marginal, decodificando sua origem na economia neoclássica (sem no entanto perder as raízes), e aproximando-o da realidade com que é tratado pela ACV em suas abordagens. Para esse autores e, no contexto em referência, dados marginais são aqueles que descrevem a forma como processos (e/ou fornecedores) respondem à pequenas mudanças na demanda, motivadas por variações na oferta. Em termos aplicados tais oscilações se refletem em aumentos ou reduções de consumos e emissões, e por conseguinte, dos impactos ambientais que a ela estão associados.

3.4 CONCEITOS AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA PARA CARBON CAPTURE AND USAGE (CCU)

É consenso que o problema da intensificação do Aquecimento Global não será equacionado apenas com a utilização de CO₂ para a produção de ácido fórmico. No entanto, explorar outras alternativas ao uso de ativos fósseis é, inegavelmente, um caminho para combater as mudanças climáticas. Além disso, uma abordagem da relevância ambiental de processos CCU passará por outros aspectos a elas associados direta, ou indiretamente, tais como: a escolha das fontes de matérias-primas; quantidades e preço da energia; preço do produto final; a rentabilidade da unidade de produção com CCU acoplado, entre outros (PÉREZ-FORTES et al, 2014; PÉREZ-FORTES et al., 2016).

Os estudos elaborados por Simonen (2014), e por Wunderlich e Buchner (2018) serviram como referências para identificação de pontos que requerem atenção na análise de ciclo de vida para rotas CCU. Essas escolhas deveram-se tanto à representatividades das pesquisas, como também a aderência das informações por elas veiculadas com os propósitos deste estudo. Fazem parte desse elenco: (i) componentes capazes de descrever abrangência geográfica, horizonte temporal e escalas; e (ii) pontos críticos do processo. Além disso, a análise de tecnologias diferentes, mas capazes de competir entre si, e variações da escala de produção e de utilidades podem também auxiliar nessas verificações (MÜLLER et al., 2020).

Em primeira instância, estudo de ACV voltados para CCU segue os padrões definidos na norma ISO 14044. No entanto, questões metodológicas específicas devem ser consideradas em virtude das possibilidades de reaproveitamento do CO₂ como insumo em outro processo (MÜLLER et al., 2020). De início é importante levar em consideração o *Technology Readiness Level* (TRL) dos arranjos analisados. De maneira geral, práticas de CCU têm baixos índices TRL o que faz com que alguns processos auxiliares sejam excluídos. Durante a condução dessa abordagem pode ser de bastante utilidade aplicar ferramentas tais como simulação de processos e/ou análise termodinâmica da tecnologia em tela, que ajudam a corrigir (ou ao menos, amortecer) erros, falhas e outras discrepâncias. Para Müller et al. (2020) mesmo que a tecnologia CCU apresente baixo TRL esta pode ser comparada com uma tecnologia convencional e de alto TRL, a fim de proporcionar subsídios e orientações valiosas para as fases de pesquisa e desenvolvimento do projeto.

Fazer uma análise da 2ª. Lei da Termodinâmica é um exemplo concreto de amenização das diferenças de TRL entre tecnologias a serem comparadas. Esta transcorre tendo em conta a análise das reações químicas envolvidas nas transformações, balanços de massa e energia (estes, realizados para parâmetros como entalpia, entropia e exergia) do processo, sempre para o caso de melhor desempenho possível (ou seja, com eficiências de $\eta = 100\%$). Esse ‘melhor cenário’ deverá ser comparado à tecnologia convencional, e de elevado TRL e, em se constatando que seu desempenho ambiental seja superior ao tecnologia consagrada, seria possível concluir que o processo CCU é capaz de gerar benefícios ambientais (ZIMMERMANN et al., 2020).

Por fim, para análises de ACV dessa natureza, cujo escopo de aplicação se limita a observar a cadeia de produção plena do produto (ou seja, do tipo ‘berço-ao-portão’), a Unidade Funcional se equipara ao Fluxo de Referência. Por conta disso, é recomendável fazer uso de quantidades mássicas unitárias caso o estudo seja voltado a materiais químicos (sejam eles

bens de consumo, ou produção) e minerais. Para combustíveis costuma-se indicar o Fluxo de Referência definido para o estudo partir de seu Poder Calorífico Inferior (ou *Lower Heating Value*: LHV) já que na maioria dos serviços de energia (por exemplo usinas, caldeiras, motores de combustão interna), a entalpia de condensação da água não está acessível, dado que as temperaturas de exaustão são superiores a 100 °C.

3.5 ÁCIDO FÓRMICO (*HCOOH*)

O ácido fórmico (*HCOOH*) é um ácido carboxílico simples, de elevada aplicação na indústria química na síntese de outros insumos químicos dada sua versatilidade, acidez, propriedades redutoras e natureza aldeídica. O ativo pode ser aproveitado ainda em processos farmacêuticos, têxteis, e de alimentos, e nos armazenamento e transporte de H_2 e combustíveis (REUTMANN; KIECZKA, 2012).

As suas principais rotas de produção de *HCOOH* são baseadas na utilização intensiva de ativos fósseis, sendo por isso prejudiciais ao meio ambiente. São elas: (i) hidrólise do metil formato (MF); (ii) oxidação em fase líquida de butano; e (iii) ciclização descarboxilativa do ácido adípico (REUTMANN; KIECZKA, 2012). Até os anos 1980, a produção de ácido fórmico em escala global se dividia entre oxidação do butano, hidrólise de formamida, e acidólise de formatos alcalinos (DA CUNHA et al., 2018). Atualmente, porém, a síntese a partir da hidrólise de metil formato, conduzido a partir das vias Kemira-Leonard (KL), ou BASF, se destaca das demais, abastecendo ~ 81% do mercado (CHUA et al., 2019).

A produção de ácido fórmico por hidrólise do metil formato pode ocorrer pela via direta, ou por meio de mecanismo químico. A transformação direta se dá a partir da interação entre monóxido de carbono (CO) e água, como aparece indicado na equação química (Eq. 3).

Equação 3 - Equação química

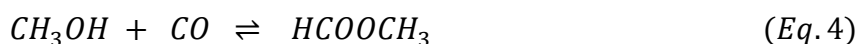


Quando realizada a 150°C essa transformação apresenta velocidades baixas e, por isso mesmo, taxas de conversão bastante discretas. Uma forma de melhorar esses índices é impor aumentos de pressão e temperatura ao meio reacional, situação que leva o equilíbrio a ser alcançado mais rapidamente. No entanto, a forma mais eficaz de contornar esses obstáculos

termodinâmicos é obter metil formato como um intermediário (REUTMANN; KIECZKA, 2012).

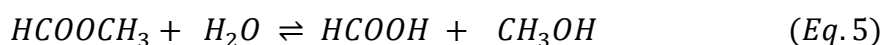
Esse processo ocorre na forma de um mecanismo composto por duas etapas: (i) carbonilação do metanol, quando se forma o metil formato; e, (ii) hidrólise deste para obtenção do ácido fórmico *per se*. A primeira etapa do mecanismo aparece representada pela Equação (Eq. 4).

Equação 4 - Equação química



Por se tratar de um intermediário, o metil formato não figura entre as matérias-primas usadas na síntese do HCOOH. No entanto, devido a perdas dessa ativo que ocorrem de forma regular durante o processo, é necessário providenciar sua reposição (*make-up*) com certa periodicidade (DA CUNHA; RANGAIAH; HIDAJAT, 2018). Na etapa seguinte o HCOOCH₃ reage então com água originando HCOOH (Equação Eq. 5).

Equação 5 - Equação química



A síntese de ácido fórmico pela hidrólise de metil formato possui alta taxa de emissões. Isso se deve ao uso de gás de síntese (syngas) derivado da reforma a vapor de gás natural, da oxidação parcial de material fóssil, ou mesmo, da gaseificação de carvão, ambos para a produção do CO.

A oxidação do butano gera diversos coprodutos sendo um deles o ácido fórmico. Esse processo é bastante atraente dado que o butano é uma matéria-prima barata em comparação a outras, bem como, os coprodutos por ele originados costumam ter grande valor agregado. A oxidação do C₄H₁₀ nas pode gerar produtos diferentes dependendo da fase em que este se encontra (líquida ou vapor. A oxidação na fase de vapor ocorre a temperaturas que variam de 350-400 °C e produz formaldeído, metanol, etanol, ácido fórmico e ácido acético (ZIMMERSCHIED, 1977).

A síntese de ácido fórmico por ácido adípico é feita em fase líquida e alta temperatura. A reação, que libera N₂O (um GEE), é catalisada por cloreto de paládio (FRISCHKNECHT et al., 2007). A ciclização descarboxilativa do ácido adípico é um processo importante para produção de ciclopentanona. O HCOOH pode também ser obtido a partir do monoaldeído do

ácido adípico. Isso ocorre quando uma oxidação de ciclopentanona é realizada a $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (KOTELNIKOVA; VORONINA; PERKEL, 2006).

Olhando segundo uma perspectiva puramente processual, as rotas praticadas atualmente para síntese de ácido fórmico precisam ser repensadas pelo fato de serem importante contribuidoras para efeitos como o Aquecimento Global e o esgotamento de recursos. O uso de CO_2 aparece como uma alternativa auspícios para tratar de casos como este, para os quais se busca substituir de forma parcial (ou mesmo, integral) ativos fósseis por sucedâneos renováveis, ou menos agressivos (RUMAYOR et al., 2018; ALDACO et al., 2019).

Após estudar a utilização de dióxido de carbono na produção de 123 químicos, Otto et al. (2015) concluíram que as sínteses dos ácidos fórmico e oxálico, formaldeído, metanol, dimetil éter, e de ureia aparecem como candidatos naturais a adotarem práticas de CCU em eventuais variantes tecnológicas. Os autores destacam ainda, que processos baseados em hidrogenação de dióxido de carbono – como o de obtenção de ácido fórmico – têm preferência sobre os demais.

Como o CO_2 é uma molécula muito estável, sua conversão em outros produtos predispõe o uso de reagentes altamente energéticos como o hidrogênio (H_2). Além de ser uma reação importante na indústria química, a hidrogenação se apresenta como uma oportunidade para a transição de baixo carbono, pelo fato de ser possível obter H_2 com baixos impactos para o meio ambiente. A maior parte da produção de hidrogênio é proveniente de fontes fósseis e apresenta emissão média de $11\text{ kgCO}_{2\text{eq}}/\text{kgH}_2$ (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).

3.6 CONCEITOS DE CARBON CAPTURE AND USAGE (CCU) - VISÃO GERAL

As emissões de CO_2 são visto como principal fontes de agravamento do Aquecimento Global do Planeta. Por conta disso, esforços em diversas esferas têm sido realizados simultaneamente a fim de mitigar seus efeitos. Uma vez que processos produtivos economicamente consolidados dependem em sua maioria de ativos fósseis para gerar energia e insumos, há uma necessidade iminente de inovação dessas tecnologias, que promova a redução dessas emissões, sem afetar os volumes de produção desses bens de produção e consumo. Como já discutido anteriormente, as técnicas de *Carbon Capture Storage* (CCS) e *Carbon Capture Usage* (CCU) se apresentam como alternativas promissoras para atender a esse propósito.

As técnicas de CCS obtêm altos nível de rendimento na absorção de CO₂ ao fazerem uso de solventes como monoetanolamina (MEA) e piperazina (PL) (ZENG et al., 2017; WANG et al., 2018). Pelo fato de se preparem apenas a separar e retirar carbono que seria emitido para a atmosfera, as rotas de CCS são em geral enquadradas como medida reativa de mitigação (THONEMANN, 2020).

O IPCC enxerga no CCU uma medida de mitigação com maior potencial de redução que o CCS para emissões de indústrias com alto requerimento energético, e bastante capaz de auxiliar no objetivo de limitar o aumento da temperatura global em 1,5°C (THAMBIMUTHU et al., 2005; AL-MAMOORI et al., 2017; BERGHOUT; MCCULLOCH, 2019). Esse maior potencial esta relacionado ao fato de utilizar o CO₂ e estoca-lo em produtos não em reservatórios, que em uma perspectiva de ACV pode gerar menos emissões para a atmosfera.

As rotas CCU podem ser consideradas como: (i) prevenção do uso de combustíveis fósseis como insumo; (ii) prevenção de emissões CO₂ para o ar, se comparado aos processos convencionais de produção (PÉREZ-FORTES, 2016). Atualmente o CO₂ é visto como um possível sucedâneo de insumos fósseis, mas com a vantagem de acumular menos cargas ambientais associadas. Servindo como fonte de carbono, este pode servir de solvente, e/ou na produção de combustíveis, polímeros e produtos químicos, assim como atuar como agente de recuperação em técnicas como *enhanced oil recovery* ou *enhanced coal bed methane* (BAENA-MORENO et al., 2019).

Segundo Baena-Moreno et al. (2019), aparte dos benefícios ambientais que proporciona, o CO₂ pode reduzir custos de produção quando utilizado com insumo de processo. Kätelhön et al. (2019) e Kätelhön e Bardow (2019) identificaram uma evidente relação de subordinação entre potencial das práticas de CCU e o fornecimento de energia. Em outras palavras, isso indica que a pegada de carbono de uma matriz energética pode ser francamente influenciada pelo adoção de rotas de CCU. Essa constatação corrobora os achados de Von der Assen et al. (2013), quando aqueles autores descreveram o potencial de redução de emissões, e a diminuição da dependência fóssil que uma prática de CCU pode gerar, quando acoplada a um arranjo de processo no qual seria fundamental selecionar reagentes com mínimas perdas de GEE por todos seus ciclos de vida.

É possível utilizar a abordagem de CCU em um *design* termodinâmico para identificar as reações mais promissoras de uma transformação. Isso porque, sob a ótica da termodinâmica e em relação à energia de Gibbs, uma reação precisa satisfazer os equilíbrios de massa, energia

e entropia. Mandolini et al. (2019) seguiram por esse caminho, ao usarem equações de equilíbrio como restrições em exercício de otimização técnico-ambiental, com o propósito de encontrar a menor taxa de emissão de GEE. A análise, partiu da premissa (de fundo sistêmico) de que o suprimento de reagentes sempre contribuía para o aumento dessas emissões. Atuando também nesta linha, Von der Assen et al. (2014) escolheram as reações com menor impacto ambiental para síntese de metanol (CH_3OH) via técnica de CCU a partir de parâmetros termodinâmicos.

Os potenciais de Aquecimento Global do CO_2 e do H_2 são fatores críticos para o sucesso das práticas de CCU. Portanto, para a seleção de reações que os envolvam, é necessário atender a requisitos tais como: (i) Quanto CO_2 adicional é emitido na valorização desse insumo? (ii) Qual a procedência do CO_2 ? E, (iii) Como o H_2 é produzido? As respostas a essas perguntas definirão se a utilização do CCU, de fato, apresenta um desempenho ambiental melhor do que o da rota de processo vigente para síntese do ativo em análise. Há ainda mais um aspecto a se considerar neste contexto: em geral, as rotas CCU não verificam o fim de vida dos produtos, tendo em vista que, em sua maioria estes correspondem a bens de produção e/ou intermediários químicos. Logo, o tempo em que o carbono permanecerá fixado à molécula que for sintetizada é também um fator de suma importância para análise ambiental e imprescindível para a escolha da rota de CCU.

Como o uso de CO_2 como matérias-primas possui uma alta energia de formação, com entalpia positiva, será necessário fazer uso de (mais) energia para reduzir este patamar energético inicial para tornar o processo possível. Além disso, processos dessa natureza possuem cinéticas lentas impondo um alto custo energético na preparação dos reagentes. O CCU demonstra claramente um potencial de redução de impactos ambientais; no entanto, sua atuação deve se dar em conjunto com outras interferências sobre o processo (organizadas na forma de um arranjo), dado que a quantidade de CO_2 utilizado para a conversão de produtos costuma ser menor do que a emissão total desse gás pelo processo (WUNDERLICH; BUCHNER, 2018).

3.7 CLASSIFICAÇÕES DAS TECNOLOGIAS CCU E SEUS USOS

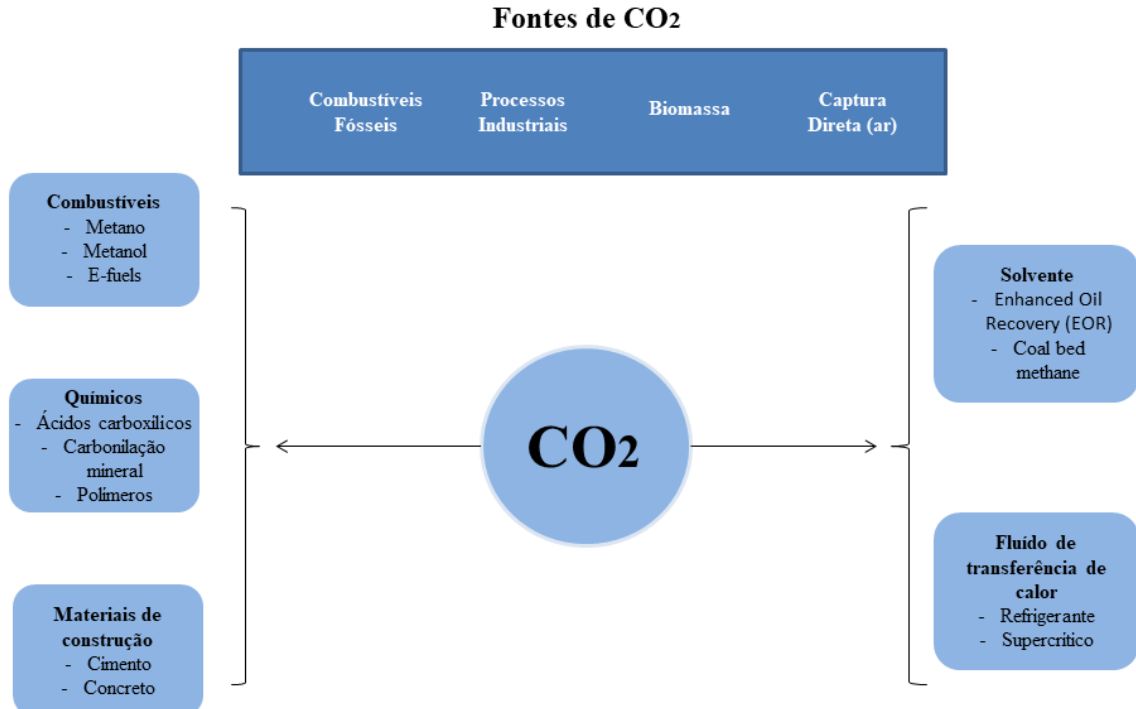
Processos industriais representam cerca de 25% das emissões totais de CO_2 do Planeta. Assim sendo, o setor industrial representa uma parte importante na transição da economia de baixo carbono (BERGHOUT; MCCULLOCH, 2019). Dentre as emissões ocasionadas por

processos industriais, as produções de cimento e produtos químicos, e a siderúrgicas têm juntas uma participação da ordem de 70% desse montante, devido principalmente às suas demandas por energia térmica.

Um documento publicado pela *International Energy Agency* (IEA) que analisa o potencial de transformação da indústria pelo uso de práticas de CCU (IEA, 2019), alerta sobre as limitações do uso dessa abordagem estabelecidas pelo setor industrial. O relatório destaca que a adoção dessa conduta pode restringir o potencial de redução de emissões das práticas a 10% do sua capacidade, ocasionando a necessidade de desenvolvimento de outras tecnologias para auxiliar no equacionamento do Aquecimento Global.

Por fim, agora de forma bastante aplicada, a captura de CO₂ a partir do uso de técnicas de CCU pode ocorrer de forma direta – utilizando o CO₂, e evitando que seja lançado na atmosfera, ou indireta (ou seja, via conversão) quando um processo de purificação do gás deverá ser realizado previamente a utilização do gás. Essas alternativas aparecem descritas de maneira sinótica na Figura 4.

Figura 4 - Classificação simplificada de tecnologias CCU



Fonte: Adaptado de (Berghout & McCulloch, 2019)

3.8 SELEÇÃO DE FONTES DE CO₂

O CCU se ocupa de transformar um rejeito de processo (CO₂) em ativo economicamente viável para outra atividade. A hidrogenação costuma ser o caminho mais seguro para essa conversão, mas consome muita energia. Logo, investigar a sustentabilidade (em senso amplo) de uma rota dessa natureza requer uma avaliação sistêmica e detalhada de todo o arranjo, incluindo as fontes de provimento de H₂ e CO₂. Para que o processo se torne economicamente viável, o capital a ser investido na captura e no tratamento do gás carbônico deve ser compensado pela agregação de valor dos produtos que a partir dele se originam (FERNÁNDEZ-DACOSTA et al., 2018). Características como composição e funções de estado (P e T) das correntes a serem usadas no arranjo afetam diretamente os custos de matéria-prima, bem como, e de forma indireta, também os custos de operação do processo, por conta da complexidade da unidade de purificação do gás, e das utilidades que ali são consumidas. Portanto, esses parâmetros devem ser considerados quando da seleção das fontes desses insumos.

A literatura recente avalia as características e procedências do CO₂ usado pelos processos CCU segundo diferentes perspectivas. No mérito ambiental, Thonemann e Pizzol (2019) analisaram os ciclos de vida de 20 tecnologias de conversão de CO₂, dentre as quais se incluem as sínteses de metanol, metano, dimetilcarbonato, poliol e ácido fórmico e etanol. Os autores concluíram que os processamentos de poliol e ácido fórmico via hidrogenação são as opções com maior potencial de redução dos impactos ambientais dentre as alternativas investigadas. Seguindo na mesma linha, Carvalho et al. (2021) em seu estudo, observaram que a obtenção de poliol obtido a partir de rota CCU tem desempenho ambiental superior àquele gerado desde a rota convencional que usa derivados de petróleo, e mesmo, do homólogo proveniente de soja, insumo de base renovável. Os autores atribuem o sucesso da rota CCU em grande parte, ao uso de gás com elevada concentração original de CO₂ (> 90%_{v/v}), como o obtido pela planta de produção de amônia, condição que, portanto, desobriga a aplicação de operações ostensivas de purificação.

Bains et al. (2017), fizeram estimativas econômicas da captura e tratamento de CO₂ para uso pelo setor industrial. Também nessa dimensão, observou-se uma relação bem definida entre as características do gás original – sobretudo quanto ao teor de gás carbônico na mistura – e os custos do processo. Destaque-se por fim, o desenvolvimento realizado por Von der Assen et al. (2016), que propuseram uma curva de ordem de mérito ambiental para classificar fontes de CO₂ de processos industriais, tendo em conta condições europeias para prática dos mesmos.

3.9 AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE MATURIDADE TECNOLÓGICA (TRL)

Para evitar que disparidades em termos de consolidação e desenvolvimento influenciassem as análises que comparam diferentes tecnologias, Müller et al. (2020), propuseram que critérios objetivos como nível de maturidade tecnológica (Technology Readiness Level) fossem levados em conta por aquelas avaliações (MÜLLER et al., 2020). O TRL foi desenvolvido para ser uma escala de medição do grau de maturidade de uma tecnologia ainda em desenvolvimento, identificando pontos críticos, e auxiliando a concepção de planos que culminassem com sua consolidação. No setor de aviação, antes da decolagem é necessário verificar os pontos críticos das aeronaves, a fim de aferir o nível de segurança da viagem. Tal processo, denominado *flight readiness review* foi aplicado pela primeira vez em 1969 quando do início a uma nova fase do programa Apollo, instalada logo após o pouso da Apollo 11 no solo lunar. Com o tempo tornou-se protocolo de rotina nas atividades da NASA. Com o aprimoramento da escala usada nas suas avaliações, sugeriu-se que uma análise de risco da implementação da tecnologia fosse também incorporada ao processo de verificação.

Adaptado para outros setores produtivos, esse *modus operandi* deu origem ao TRL em meados dos anos 2000 (HÉDER, 2017). Nessa época outras organizações além da NASA começaram a utilizá-lo, na maioria dos casos como ferramenta de suporte a tomada de decisão. Nesse novo contexto, o TRL passa a gerar um quadro de referência do status tecnológico da lógica sobre avaliação, facilitando assim o gerenciamento dos riscos que a ela estivessem associados, e (ao menos em tese) melhorando sua atratividade econômica. Em 2013 foi criada uma norma da série ISO para que o procedimento fosse padronizado; trata-se da ISO 16290:2013 – Sistemas espaciais - definição da tecnologia Níveis de prontidão (TRL) e seus critérios de avaliação.

O *Commercial Readiness Level (CRL)* surge, também, para avaliar o grau de maturidade comercial da tecnologia, avaliando os indicadores que influenciam as condições comerciais e de mercado além da maturidade da tecnologia. O CRL possui uma estrutura semelhante ao TRL, com uma escala de 1 a 9 para identificar a prontidão comercial da tecnologia.

Atualmente, o TRL é visto como indicador capaz atestar o nível de desenvolvimento de uma tecnologia. Para tanto, o indicador faz uso de uma gradação que expressa os diferentes graus de avanço de uma tecnologia, os quais são classificados de 1 a 9 (Tabela 4). Esses níveis estão agrupados em quatro áreas: (i) pesquisa básica; (ii) pesquisa direcionada; (iii) demonstração; e (iv) implementação tecnológica. O nível TRL 1, que corresponde a um grau de maturação

ainda incipiente, indica que a pesquisa científica a partir da qual a tecnologia será originada encontra-se em fase inicial. Por outro lado, uma tecnologia que alcance nível TRL 9 detém um grau de maturidade tecnológica suficiente para ser utilizada em escala comercial.

Tabela 4 - Níveis de TRL

TRL	Definição	Área
1	Observação dos princípios fenomenológicos	
2	Formulação do conceito tecnológico	Pesquisa básica
3	Prova experimental do conceito tecnológico	
4	Validação do conceito tecnológico em escala de laboratório	
5	Validação tecnológica em ambiente relevante (ambiente industrialmente relevante)	Pesquisa direcionada
6	Demonstração tecnológica em ambiente relevante (protótipo em ambiente industrialmente relevante)	
7	Demonstração do protótipo do sistema (em ambiente industrialmente relevante)	Demonstração tecnológica
8	Sistema completo e qualificado	
9	Sistema real comprovado em ambiente operacional (fabricação competitiva em ambiente industrialmente relevante em termos econômicos)	Implementação tecnológica

Fonte: Adaptado de: (Jarvis & Samsatli, 2018) e (European Commission, 2014)

O nível de maturidade de uma tecnologia impacta seu desempenho ambiental. Valores elevados de TRL, sugerem que a tecnologia em questão tenha sofrido muitas intervenções de otimização; por outro lado, arranjos com baixo TRL estão em desenvolvimento, dispondo de margem para implantação de melhorias previamente à sua instalação em um ambiente de escala industrial.

Como as rotas de CCU incluem ampla variedade de tecnologias, é recomendável que sua maturidade seja aferida de forma sistemática previamente a condução da ACV. Nas tecnologias CCU que fazem uso de CO₂ como insumo, o processamento de ureia, metano, metanol (Fischer-Tropsch) e carbonatos inorgânicos possuem TRL 9. Atualmente, cerca de 230 Mt CO₂/ano são utilizadas como insumo em outros processo, dos quais cerca de 57% são destinados para produção de ureia; outros 34% seguem para o segmento de produção de

petróleo (*enhanced oil recovery*), e há também um pequeno uso nas indústrias alimentícia e de materiais de construção (BERGHOUT; MCCULLOCH, 2019). A produção de polímeros, combustíveis e químicos não apresentam níveis de maturidade equivalentes a estes, contando por isso, com poucos experiência já inseridos no mercado (ZIMMERMANN; KANT; ASSESSMENT, 2016).

As tecnologias com TRL muito baixo indicam grandes incertezas. Devido ao TRL baixo atualmente, a maioria das tecnologias de CCU não têm condição de competir com tecnologias consagradas em seus mercados. Por outro lado, estas estão aptas a serem confrontadas com tecnologias futuras, que venham a ser concebidas e desenhadas observando-se além das dimensões técnica e econômica, também aspectos ambientais e energético (WUNDERLICH; BUCHNER, 2018). No entanto, a ausência de outras opções do mesmo gênero acaba recompondo a situação original, e não desejável, de comparação com rotas convencionais. Para evitar que as disparidades antes apontadas influenciem nessa análise, Muller et al. (2020) sugeriram a realização de uma análise de 2ª. Lei da Termodinâmica (conduzida por intermédio de balanços de massa, energia, exergia e entropia, e de esquemas das reações estequiométricas do processo). Assim, como já havia sido discutido na seção 3.4, caso o melhor cenário possível em termos de desempenho ambiental não supere a concorrente consagrada nesta dimensão, a nova tecnologia deve ser descartada. A análise da 2ª. Lei da Termodinâmica é um recurso muito útil quando se trabalha com tecnologias com baixo TRL.

Após comparar tecnologias com diferentes valores de TRL, Kätelhön et al. (2019) concluíram que o acoplamento de técnicas CCU a novas lógicas de processo pode, efetivamente, reduzir a pegada de carbono do esquema proposto. No entanto, os autores advertem para o fato de que esse benefício tem relação direta com o caráter de renovabilidade da matriz energética utilizada. Em cenários com alto TRL a integração do CCU reduz a pegada de carbono do processo apenas caso o fornecimento de energia traga associado um impacto máxima de 260 g CO_{2-eq}/kWh em termos de Aquecimento Global. Por outro lado, tecnologias com baixo nível de TRL são menos dependentes da pegada de carbono do fornecimento energético, e assim, sua contribuição para o desempenho global naquela categoria de impacto pode variar entre 44 – 334 gCO_{2-eq}/kWh que a tecnologia de CCU continuará, mesmo assim, tendo impacto ambiental satisfatório. Após realizar estudo sobre o potencial de mitigação do CCU, Kätelhön et al. concluíram que se uma demanda da ordem de 18,1 PWh fosse suprida por energia de baixo carbono a indústria química poderia reduzir suas contribuições para o Aquecimento Global em 3,5 GtCO_{2-eq} até 2030. Brasil e França possuem matriz energética que suportariam

a implementação de CCU em rotas conhecidas de produção. Deve-se, porém, observar que a transformação de rotas convencionais em processos acoplados a CCU irá aumentar a demanda energética do país. Logo, a ampliação do grid para atender à nova realidade deve se dar a partir da seleção de fontes de baixo carbono (KÄTELHÖN et al., 2019).

3.10 LÍQUIDO IÔNICO E PROCESSOS DE CONVERSÃO DE CO₂

Uma conceituação para Líquidos Iônicos (LIs) é a de compostos que apresentam interações intermoleculares entre sua parcela orgânica catiônica e um ânion orgânico ou inorgânico. Entre as vantagens dos líquidos iônicos destaca-se sua capacidade de autoajustar as propriedades, que varia em função do tipo de cátions e ânions que o constitui. Os líquidos iônicos encontram usos variados em processos de transformação devido às suas baixa pressão de vapor e ponto de fusão, não inflamabilidade, e as boas estabilidade térmica e condutividade.

O número de artigos científicos publicados a respeito dos LIs cresceu rapidamente desde 2000, sobretudo em virtude de suas variadas aplicações, que compreende a atuação como solvente em rotas químicas sintéticas, na eletroquímica, captura de carbono e produção de poliméricos.

Os LIs têm sido caracterizados como substitutos “verdes” para solventes orgânicos dada sua baixa volatilidade; no entanto, a redução de emissões em forma de vapor é uma parte particular do processo no qual estão inseridos, não indicando necessariamente que estes sejam realmente ambientalmente menos nocivos. Na maior parte dos casos, a rota sintética dos próprios LIs incluem diversas etapas de reação e purificação que fazem uso de solventes orgânicos; assim sendo a constatação de que o uso de um LI reduza, de fato, os impactos ambientais do processo ao qual se associa não é trivial ou imediata. Outro ponto de atenção nesse campo está na alta toxicidade associada ao seu uso (ZHU; GE; ZHU, 2020)(XIAO; YANG; ZHU, 2020).

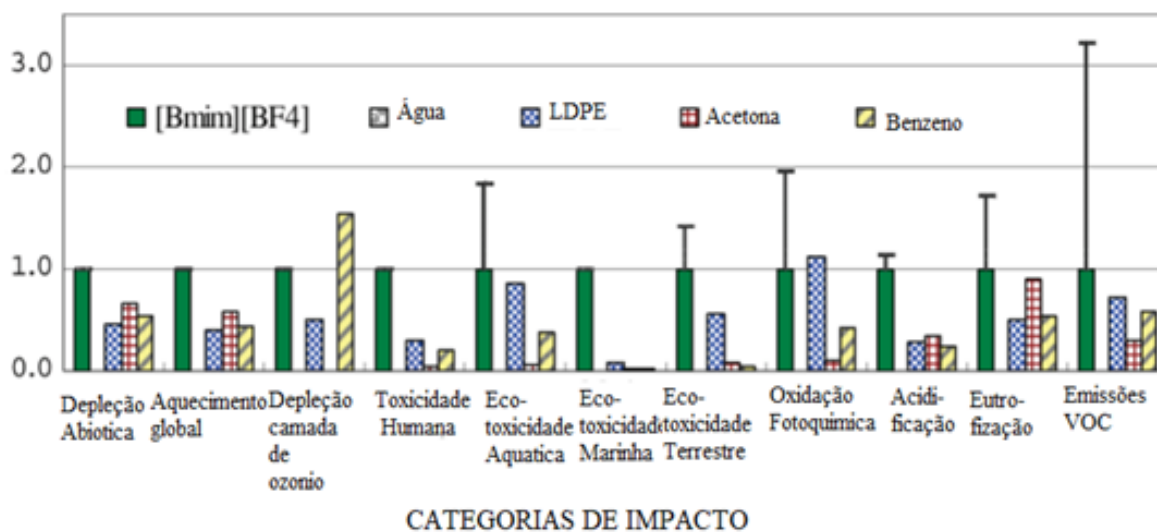
A ACV pode ser usada para determinar o desempenho ambiental de diferentes aplicações dos LIs. O maior desafio para obtenção de uma diagnóstico conclusivo neste caso está no caráter emergente das técnicas de obtenção desses produtos. Em geral, aspectos de proteção intelectual e sigilo industrial limitam a quantidade de dados e informações disponíveis sobre sua obtenção. Outra barreira está no nível, ainda em progressão, das tecnologias aplicadas nessas sínteses.

O processamento de HCOOH avaliada por este estudo usa o 1-ethyl-2,3dimethylimidazolium nitrite, [Edmim]NO₂] como LI para seu desenvolvimento. De elevada especificidade, esse ativo não dispõe de informações claras e consistentes para retratar todos os estágios de seu ciclo de vida. A solução para remover o obstáculo foi criar um modelo que descrevesse o processamento a partir de informações obtidas de rotas similares, tendo em conta que a parte catiônica fosse representada por NO₂, e a fração aniônica, pelo tetrafluoroborato de 1-metil-3-metil-imidazólio ([Bmim][BF₄]), que é uma forma de imidazol. O ([Bmim][BF₄]) é um solvente de uso regular na produção de ciclohexano e na reação de Diels-Alder, por exemplo, durante a cicloadição do ciclopentadieno.

Além disso, decidiu-se que após a elaborar o modelo completo de síntese de HCOOH via CCU seriam realizados testes de sensibilidade para aferir a magnitude dos efeitos da simplificação adotada para descrever o comportamento ambiental do processamento do [Edmim]NO₂]. Os resultados obtidos a partir das análises foram satisfatórios, ao revelarem haver pouca influência da aproximação realizada, sobre o perfil ambiental do processo.

Quando seus desempenhos ambientais são comparados aos que associam ativos obtidos a partir de tecnologias tradicionais, os processos que geram (e/ou) aplicam líquidos iônicos tendem a registrar impactos ambientais mais expressivos que os dos homólogos. Seguindo por essa linha Zhang et al (2008) compararam impactos derivados do processamento de [Bmim][BF₄] aos que se originam das sínteses de acetona, água e misturas de perclorato de lítio - éter dietílico (PLED) e benzeno. O ponto de similaridade entre os ativos é a capacidade de solvência; a análise ocorreu para as categorias de impacto de Depleção Abiótica e de Camada de Ozônio, Aquecimento Global, Toxicidade Humana e Ecotoxicidades Terrestre e de Água doce e salgada, Oxidação fotoquímica, Acidificação, e Eutrofização. Foram ainda avaliadas as emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) de cada arranjo.

Figura 5 - Comparação dos impactos de ciclo de vida de cada solvente por kg



Fonte: Zhang et al. (2008)

A partir dos resultados alcançados pela pesquisa (Figura 5) Zhang et al., notaram que dentre as classes de impacto estudadas, o [Bmim][BF₄] era menos agressivo que qualquer dos demais solventes, apenas em termos de Depleção de Camada de Ozônio (ao ser superado pelo C₆H₆), e Oxidação Fotoquímica (cuja hegemonia coube ao PLED). O líquido iônico também mostrou ser mais nocivo que seus correspondentes quanto a emissões de VOC, superando em termos de periculosidade agentes consagrados nesse meio como benzeno e acetona. Segundo os autores, isso ocorre pois o [Bmim][BF₄] faz uso de variados compostos orgânicos durante a sua síntese.

Em outro momento da mesma análise Zhang et al. (2008) aplicam ACV para verificar efeitos ambientais do uso de [Bmim][BF₄] na produção do ciclohexano. Essa etapa do estudo conclui que a maior parte dos impactos gerados pelo processo advêm (exatamente) da obtenção do LI. Uma possibilidade de mitigação dessas consequências seria fazer o reúso do [Bmim][BF₄] em sucessivas cargas de produção de C₆H₁₂. Zang et al (2008) também exploraram tal hipótese em detalhes, observando que mesmo com mais de vinte ciclo de reutilização, as cargas ambientais associadas ao [Bmim][BF₄] ainda tornavam o processo alternativo mais agressivo que a rota convencional de obtenção do hidrocarboneto cíclico.

Muito embora a escolha do [Edmim]NO₂ para representar o LI usado na síntese de HCOOH fosse uma decisão conceitualmente acertada, o histórico de problemas ambientais associados ao [Bmim][BF₄] foi motivo de preocupação constante durante a modelagem da rota alternativa. A expectativa de que a rota CCU pudesse superar a hidrólise do metil formato

poderia estar ameaçada simplesmente porque o solvente empregado ali era obtido a partir de um ativo de alta periculosidade em muitas categorias de impacto. Além disso, mesmo que dispusesse de elevada taxa de reutilização, o [Edmim]NO₂] talvez fosse ainda o principal responsável pelo insucesso ambiental da tecnologia.

Outra peculiaridade dos solventes baseados em LIs reside no fato de que sua presença no meio reacional se traduz em redução das taxas de conversão dos produtos finais. Essa circunstância torna obrigatória a colocação de um estágio de separação à saída do reator, que na maior parte dos casos traz aumento das emissões de poluentes. Os estudos de Zhang et al. (2008) e de Zeng et al. (2017) suscitam a discussão sobre o conceito de ‘solventes verdes’, para evidenciar que no caso específico dos LIs, o fato destes apresentarem baixas pressões de vapor pode não ser suficiente para compensar (ou mesmo e sequer, amortecer) os efeitos ambientais adversos que decorrem de sua utilização.

Avançando por outra via, Mehrkesh e Karunanithi (2016) chegaram a uma conclusão semelhante, mas por outra via, ao avaliar, mais uma vez por meio de ACV, o comportamento de diferentes LIs em termos de Ecotoxicidade Aquática. Também nesse caso a rota para obtenção dos solventes acumula impactos suficientes não apenas para fazer questionar o epíteto de ‘verde’ atribuído a esses ativos, mas antes, de que esses desdobramentos adversos superem os benefícios que os mesmos proporcionam.

Este levantamento deve da mesma forma, dar destaque à revisão crítica sobre estudos de ACV para líquidos iônicos realizada por Maciel et al. (2019). O ensaio identifica deficiências que impedem a aplicação rigorosa da técnica de ACV para os LIs e descreve estratégias para superá-las. Ao todo, foram analisados 11 artigos em que a ACV mediu o perfil de impactos ambientais de ativos inscritos nessa classe de solventes. Para ter uma comparação objetiva e uniforme, e identificar de forma sistemática diferenças e pontos a serem melhorados, os autores definiram classificações baseadas nas etapas da ACV. São eles: Escopo e objetivos (medido pelo número de estágios do ciclo de vida em análise; análise de inventário (aferido em função da clareza das informações usadas no ICV), avaliação de impactos (determinado pelas categorias de impacto consideradas), e interpretação dos dados (estimando a partir da qualidade dos dados).

Maciel et al apontam que a inacessibilidade a informações de produção dos LIs em escala industrial impõe a formulação de hipóteses nem sempre consonantes com a realidade, ou harmônicas quanto a qualidade, com os dados empregados para a modelagem do sistema de

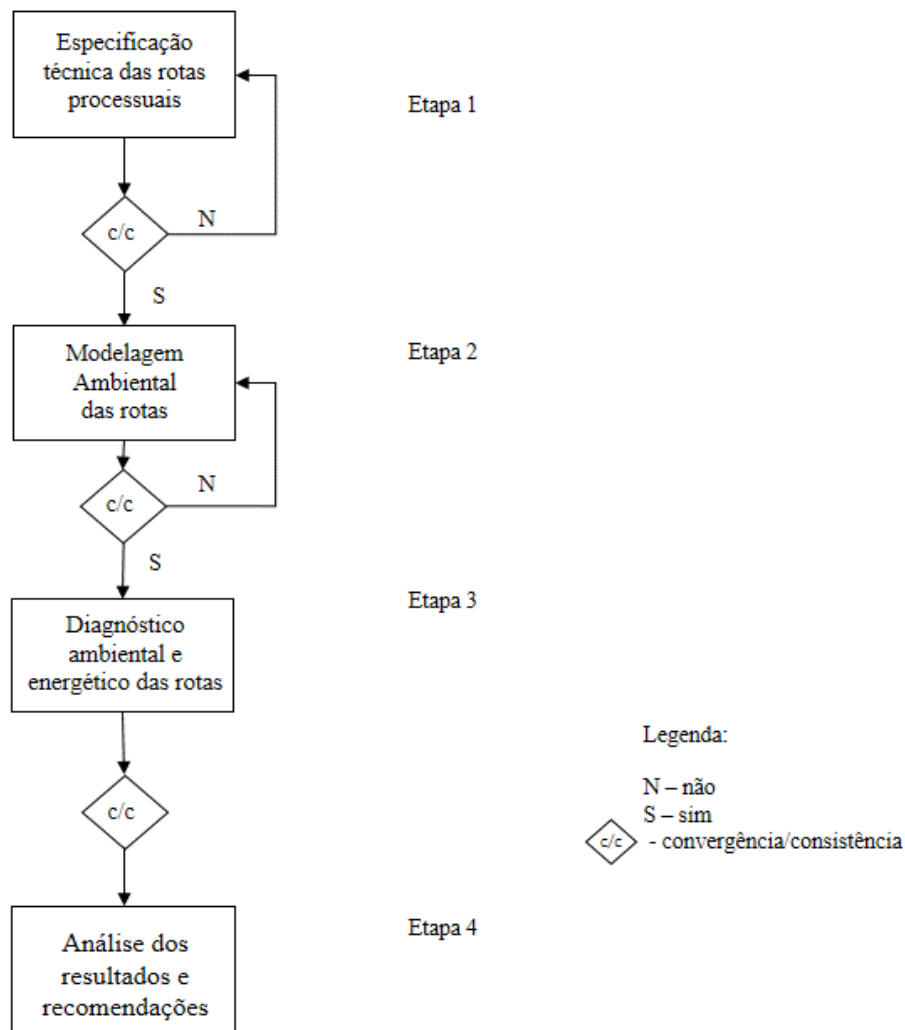
produto. Os autores salientam também a pequena quantidade de substâncias que integram a classe dos líquidos iônicos, para as quais os modelos de AICV estimaram fatores de caracterização para impactos de Toxicidade Humana e Ecotoxicidades aquática e terrestre.

Maciel et al completam sua revisão fazendo recomendações para aplicação da técnica de ACV a casos envolvendo líquidos iônicos. São elas: (i) adotar escopos que consideram as diferentes fases do ciclo de vida dos produtos; (ii) ter em conta práticas de reaproveitamento (em ciclo fechado) dos LIs para efeito de análise; (iii) considerar sempre o rendimento das reações envolvendo LIs, bem como os intermediários obtidas dessas transformações; (iv) analisar a qualidade dos dados e informações usadas nos estudos em virtude da (esperada) quantidade pressupostos, métodos e aproximações que fatalmente deverão ser feitas para efeito de modelagem do sistema; e, (v) efetuar Análises de Sensitividade e Incerteza para verificar a robustez aos resultados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O método de trabalho adotado para realização deste estudo levou em conta os propósitos a que o mesmo se destina, dados a conhecer no Capítulo 2 deste documento. Em linhas gerais, este se constituiu de quatro etapas; a saber: (i) especificação técnica das rotas processuais em análise; (ii) modelagem ambiental dos esquemas de produção; (iii) elaboração de diagnósticos de fundo ambiental e energético por meio da aplicação da técnica de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV); e, (iv) análise dos resultados obtidos e elaboração de recomendações. A Figura 6 descreve a sistemática na forma de diagrama de blocos. Destacam-se nesse sequenciamento os ciclos de ações, que foram acionados sempre que o resultado de uma etapa não pôde atingir o nível de convergência e/ou consistência que dela era esperado.

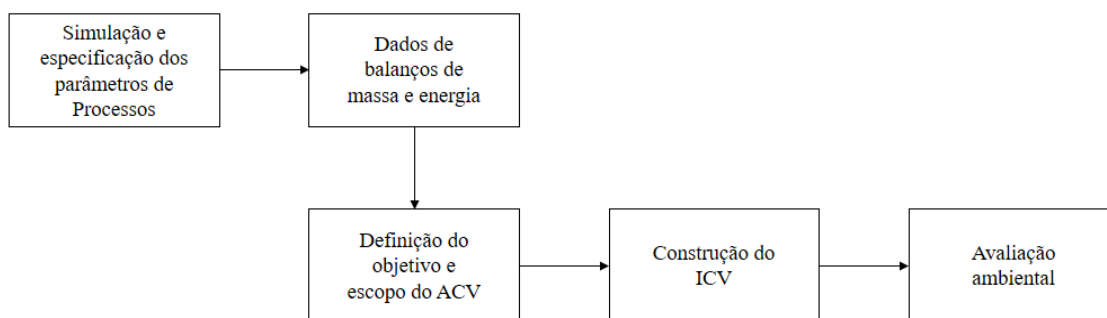
Figura 6 - Abordagem metodológica aplicada à realização do estudo



A Figura 7 mostra, também de forma esquemática, as fases que foram cumpridas para efeito de elaboração do modelo ambiental. Estas consistem, respectivamente: (i) coleta/identificação de parâmetros dos processos em análise junto a literatura técnica, seguida de simulação desses arranjos; (ii) discriminação de dados de consumos e emissões por meio de balanços de matéria e energia; (iii) modelagem dos ciclos de vida em análise tendo em conta as premissas estabelecidas durante a definição de escopo da ACV. Esta fase se completou com a aplicação de procedimentos de verificação de consistência dos modelos; (iv) elaboração dos Inventários de Ciclo de Vida (ICV); e (v) realização da Avaliação de Impactos Ambientais.

Como a obtenção de ácido fórmico via hidrólise de metil formato é um processo consagrado, a etapa (i) da sequência indicada na Figura 7 – de simulação do processo – não foi realizada para o caso em questão. Os dados de balanço de matéria e energia da unidade, bem como consumo e emissões que a ela estão associados para a condição regular de funcionamento serviram para elaboração do modelo ambiental. Já no caso da síntese do ácido orgânico via CCU que adota o líquido iônico [Edmin] NO_2 como solvente, a lógica foi cumprida de forma integral dado seu caráter de precocidade.

Figura 7 - Esquema geral para realização da análise ambiental



A seguir, passam a ser apresentados e discutidos em maior nível de detalhe cada um dos passos que compõem o referido método de trabalho.

4.1 REVISÃO DA LITERATURA TÉCNICA

O levantamento de dados e informações junto à literatura técnica foi conduzido pelo método de revisão bibliográfica sistemática (RBS) proposto por Conforto et al. (2011). Por ter sido aplicada em sua plenitude, essa lógica elevou os níveis de rigor e confiabilidade dos modelos

usados nesta análise, e a partir disso, também dos resultados que a partir dela foram obtidos. Através da RBS foi possível avaliar artigos científicos sobre processamento de HCOOH com vistas a gerar um embasamento teórico-científico suficiente para proposição de uma rota alternativa para a síntese desse ácido orgânico acoplada a práticas de CCU. Para tanto, foram consultados os seguintes portais científicos e bases de dados: *Web of Science*, *Web of Knowledge*, *Science Direct*, *Research Gate*, *Google Scholar*, *Google Patents*, *Scopus*, Portal de periódicos da Capes e a Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP. As buscas na literatura foram realizadas por meio de palavras-chave, de maneira individual ou associada, mas sempre sistemática. Os termos selecionados para condução da pesquisa foram: *Carbon Capture and Usage*, *formic acid production*, *formic acid production from CO₂*, *life cycle assessment*, *life cycle and technical assessment*, *attributional life cycle assessment*, *consequential life cycle assessment*, *Monte Carlo and life cycle assessment*, *climate change mitigation*, *capture of CO₂*, *CO₂ capture*, *CCUS*, *design and optimization of CCU process*, *design for energy and environment*, *Consequential life cycle assessment*.

Como já era de se esperar, a busca trouxe uma quantidade muito elevada de resultados. Para reduzir esse elenco foram aplicados filtros para as áreas de *Engineering*, *chemical engineering*, *environmental sciences*, *energies*, *renewable energies*, *climate change*, *green chemistry* e *life cycle assessment*. O resultado dessa segunda intervenção serviram para estabelecer o estado da arte de processamentos químicos usando práticas de CCU, conhecer dados e informações sobre a síntese de HCOOH, e ter contato com estudos ambientais que foram feitos sobre o tema. Por esse procedimento foi possível identificar as lacunas a serem preenchidas para obter-se um conjunto de dados consistente e representativo da tecnologia em análise.

A constatação de que havia mais de uma rota de processo para produção de ácido fórmico fez com que fossem formulados critérios para seleção da rota. Em primeira instância o arranjo a ser escolhido deveria atender a dois critérios: (i) estar entre as tecnologias dominantes do mercado de produção do ácido em escala mundial; e, (ii) dispor de dados suficientes para geração de um modelo robusto e representativo das condições reais de operação.

A RBS possibilitou o mapeamento de trabalhos publicados nos temas em tela, e três processos de síntese de ácido fórmico foram identificados: (i) Hidrólise de metil formato; (ii) Oxidação do butano; e (iii) Ciclização descarboxilativa de ácido adípico. Após realizar uma análise de mercado, optou-se pelo arranjo que se baseia na hidrólise do metil formato, realizado a partir

da variante praticada pela BASF para servir como termo inicial de comparação com a rota CCU (DA CUNHA et al, 2018).

O processo foi então reproduzido em termos de consumos e emissões no software SimaPro v9.0, uma ferramenta de apoio a estudos de ACV. Paralelamente a isso, teve início a elaboração do modelo simulado da rota CCU. De posse dos dados de processo dessa lógica passou-se então à fase seguindo do método de trabalho de modelagem computacional do processo. A ação, que se tornou viável apenas a partir de uma colaboração de pesquisa estabelecida entre o Grupo de Prevenção da Poluição (GP2) e o Laboratório de Pesquisa e Inovação em Processos Catalíticos (LaPCat), foi conduzida com auxílio do software AspenPlus v.10 – Aspentech®.

A simulação incluiu etapas e operações de processo tais como: reação, destilação, troca térmica e bombeamento. O modelo que resultou desse esforço foi validado pela confrontação entre os resultados por ele obtidos e parâmetros e valores disponíveis na literatura. Feito isso, foram então coletados dados de produção, consumo e emissões de matéria e energia para cada unidade, equipamento, operação (ou conjunto de operações) que compõem o processo com vistas a validar os resultados obtidos. Terminada a aferição, também os dados que retratam consumos e emissões dessa lógica foram carregados no SimaPro v 9.0. essa ação abriu a perspectiva para que a primeira etapa de avaliações de desempenho ambiental foi realizada. Nela, os resultados para Aquecimento Global e Demanda Primária de Energia obtidos pelas rotas de hidrólise de metil formato e hidrogenação de CO₂ a partir da aplicação do enfoque consequential da ACV foram comparados. A expectativa com essa análise aparentemente restrita era conhecer como o processo sugerido se comportaria dentro das dimensões de impacto em que, por conceito, deveria ser superior.

Superado esse momento, o estudo seguiu agora com uma abordagem mais ampla. Esta consistiu não apenas em ampliar o número de dimensões ambientais a serem avaliadas, como também, adicionar à comparação o processo de síntese de ácido fórmico via ciclização descarboxilativa de ácido adípico. Nesta etapa da investigação, foram então incluídas as categorias de impacto de Efeitos sobre a saúde humana decorrentes da Formação de Ozônio, Formação de Partículas finas Acidificação Terrestre e Consumo de Água. A ciclização do ácido adípico foi modelada com mesmos níveis de amplitude e rigor dispensados para o processo de hidrólise de metil formato, a fim de evitar distorções e mais incertezas devido a existência de graus diferentes de aprofundamento.

A última etapa do estudo avalia eventuais efeitos sinérgicos e/ou deletérios da integração de todas as categorias ambientais. Isso ocorre a partir da elaboração de Indicadores Únicos de desempenho ambiental, a partir de procedimentos de normalização.

4.2 ESPECIFICAÇÃO DOS PROCESSOS EM ANÁLISE

Nessa sessão do documento são apresentadas com detalhes as rotas processuais escolhidas para a avaliação do desempenho ambiental comparativa através da técnica de Avaliação de Ciclo de Vida Consequencial (ACVC).

4.2.1 HIDRÓLISE DO METIL FORMATO

Para efeito de simulação, a síntese de HCOOH a partir da hidrólise do metil formato foi descrita como um mecanismo que ocorre em duas etapas: (i) carbonilação do metanol; e, (ii) hidrólise de metil formato *per se*. O fluxograma indicado do Apêndice A1 descreve sistemas, operações e equipamentos, além da forma como estes se conectam para estabelecer o arranjo.

A carbonilação do metanol acontece em um reator contínuo de mistura completa, codificado no apêndice A1 como *CSTR1*, a temperatura $T = 375$ K e pressão $P = 23,3$ atm. A corrente que deixa o equipamento segue para a primeira coluna de destilação (*CD1*) onde metanol (*MA*) e metil formato (*MF*) serão separados. A corrente de topo de *CD1*, predominantemente formada por *MA*, retorna para a alimentação de *CSTR1* por intermédio de um reciclo interno, enquanto *MF* segue para o reator *CSTR2* onde se desenvolve a segunda etapa do mecanismo: a hidrólise. O produto de *CSTR2* é injetado na segunda coluna de destilação (*CD2*), desde a qual *MF* sairá pela corrente de produtos leves, no topo do equipamento, para ser recirculado a *CSTR2*. A corrente de fundo de *CD2* é composta por *MA* e ácido fórmico (*AF*). Enquanto *MA* retorna para *CSTR1*, a corrente concentrada em *AF* segue para uma coluna de extração (*EXT*), de onde será recuperada com o auxílio de um solvente à base de amina secundária (DA CUNHA et al, 2018).

A água que emana do extrator pela corrente de fundo retorna à *CSTR2* para ser aproveitada na hidrólise. Já a corrente topo de *EXT* segue para outra coluna de destilação (*CD4*), que opera à vácuo com o propósito de produzir *AF* com elevado teor de pureza (90 – 98% _{w/w}) também na corrente de topo. Já a corrente de fundo, concentrada em solvente, retorna a *EXT* (CHUA et al., 2019). É altamente recomendável, a utilização de um catalisador à base de sódio para acelerar e melhorar a conversão da carbonilação que ocorre em *CSTR1*. Por outro lado, a

hidrólise acontece no *CSTR2* é auto catalítica. Para o presente caso e em termos de escala, esse processo foi projetado com a capacidade de produção de 27100 t/ano (REUTMANN; KIECZKA, 2012).

A utilização do software AspenPlus® impõe que haja convergência entre os fluxos de massa e energia envolvidos no processo. O uso de uma abordagem computacional para especificar o processo, favorece a harmonização entre os dados que quantificam consumos e emissões que ocorrem no arranjo e aqueles utilizados para modelar matérias-primas, insumos e utilidades que a ele associados. O modelo UNIQUAC HOC foi selecionado como fonte de fornecimento dos dados que definem propriedades termodinâmicas e físico-químicas das substâncias envolvidas no processo. A equação de estado de Hayden-O'Connell, própria para descrever transformações em fase vapor, também foi considerada no estudo por conta da dimerização do HCOOH. Como a temperatura de operação do sistema é superior a temperatura crítica do componente, aplicou-se também a lei de Henry para calcular a quantidade de CO que se dissolveu na fase líquida (DA CUNHA et al, 2018).

4.2.2 ROTA COM CCU ACOPLADO E USO DE LÍQUIDO IÔNICO

A síntese de HCOOH com auxílio de práticas de *Carbon Capture and Usage* foi simulada como um arranjo formado por quatro etapas diferentes, mas interligadas entre si. São elas: (i) seleção da fonte de CO₂; (ii) identificação do processo de produção de H₂; (iii) especificação do líquido iônico; e, (iv) hidrogenação do CO₂ para processamento do ácido fórmico.

A identificação das fontes de suprimento de CO₂ e H₂ fez uso das recomendações sugeridas por Dincer e Acar (2014). Um levantamento realizado junto à literatura técnica que dispõe sobre o tema permitiu identificar formas diversas de produção desses ativos. A seguir, foram propostos critérios capazes de avaliar aspectos técnicos, econômicos e desempenho ambiental das mesmas lógicas. O objetivo da aplicação desse processo foi identificar, para cada ativo, o arranjo que obtivesse simultaneamente ao melhor desempenho técnico, os menores índices de emissão de carbono, demanda energética, e de custo de produção. A confrontação entre rotas e critérios resultou na criação de ranqueamentos individualizados para as fontes de CO₂ e H₂.

A seleção da tecnologia de geração de H₂ foi realizada a partir da atribuição de peso para cada dimensão de análise; os desempenhos técnico e ambiental receberam coeficiente iguais entre si e a ($4/10$), enquanto a dimensão econômica foi cotada com fator ($2/10$). Os valores desses

pesos se baseiam nos critérios para análise hierárquica de processos, utilizados por Acar et al. (2018) e Thengane et al. (2014).

A escolha da rota de geração de CO₂ aplicou um procedimento algo diferente do anterior, que se fundamenta nos seguintes passos: (i) especificação dos processos emissores de CO₂, e das propriedades dos ativos, intermediários, e utilidades que deles fazem parte; (ii) definição e distribuição das cargas ambientais de cada processo; (iii) qualificação de tecnologias capazes de separar o CO₂ dos demais componentes emanados desde cada processo; (iv) avaliação da viabilidade econômica de cada arranjo; (v) atribuição de índices; e, por fim, (vi) classificação das fontes.

Em termos práticos, as etapas de (i) – (iv) da lógica servem para estabelecer e aplicar critérios a partir dos quais será possível ranquear as fontes analisadas. Na etapa (v), índices (ou notas) variando de 0 a 9 são atribuídos para o desempenho de cada rota nos critérios nos respectivos critérios de análise. Essa ação escalona todos os aspectos selecionados para a escolha (e que são traduzidos na forma dos critérios) de acordo com sua intensidade para cada processo de geração de CO₂. Os níveis de intensidade estabelecidos para essa ordenação são as seguintes: 0 – 3: baixos impactos ambiental e econômico; 4 – 6: impactos moderados (intermediários); e, entre 7 – 9 impactos ambiental e econômico elevados. Feita a classificação, os valores são submetidos a um processo de normalização para que possam ser comparados entre si, e com outros valores, por exemplo, aqueles usados para ranquear as fontes de hidrogênio.

Os critérios estabelecidos para avaliar as procedências do CO₂ foram: (i) localização, da fonte emissora do gás carregador de CO₂, e da unidade em que eventualmente poderia ocorrer sua purificação; (ii) concentração ou grau de pureza do dióxido de carbono na corrente de origem, necessidade de separação desse composto dos demais componentes que coexistem no gás carregador e, grau de complexidade associado a essa operação; e, (iii) disponibilidade (ou seja, volume e frequência de lançamento) de gás.

Os dados usados para selecionar as fontes analisadas advêm de dados oficiais coletados junto à Empresa de Pesquisa Energética (EPE) e o Sistema de Emissões de Gases de Efeito Estufa (SEEG). A coleta efetuada nos arquivos do SEEG resultou em uma série histórica ampla (de 1970 a 2016) de dados de emissões (SEEG, 2018). Na primeira fase do levantamento foram identificadas trinta e uma fontes emissoras de CO₂; no entanto, ao realizar uma triagem desses resultados para excluir fontes esporádicas, de pouca projeção, ou intermitentes, além de séries incompletas, ou de elevado grau de incerteza, o acervo se reduziu a onze possibilidades. No

segmento industrial, processos de refino de petróleo, produção de cimento, e siderurgia figuraram como grandes fornecedores de CO₂ em termos de volume. As usinas siderúrgicas se destacam pelas correntes emanadas de altos-fornos (BF) e fornos básicos de oxigênio (BOF), enquanto unidades de regeneração catalítica (FCC), e ciclos combinados de cogeração (mais especificamente caldeiras e turbinas) surgem como candidatos naturais nas refinarias de óleo e gás (NAPP et al., 2014; BAINS et al., 2017). A Tabela 5 resume as principais características das fontes indústrias de emissão de CO₂.

Tabela 5 - Resumo das características do processo das principais indústrias emissoras de CO₂

Fonte de CO ₂	Concentração de CO ₂ (% molar)	Emissão média por fonte (Mt CO ₂ /d)	Unidade de Emissão	Custo (\$/t CO ₂ Capturado)
Usina de carvão	10,0 – 15,0	10,8	Forno	41,00 – 51,00
Usina de gás natural	3,00 – 5,00	2.77	Forno	75,00 -100,00
Siderúrgica	20,0 – 27,0; 16,0 – 42,0	10.0	Alto-forno e forno básico de oxigênio	31,00 – 35,00; 23,0 – 39,00
Produção de cimento	14,0 – 33,0	2.16	Pré-calcinador e calcinação	26,00 – 42,00
Refinaria de Petróleo	3,00 – 20,0	3.42	Trocadores de calor, fornos, FCC	35,00 – 100,00
Produção de etileno	7,00 – 12,0	2.96	<i>Steam cracking</i>	46,00 – 62,00
Produção de óxido de etileno	30,0; 98,0 - 100	0.41	Unidade de absorção para purificar (oxidação do ar e oxidação do oxigênio)	14,00 – 28,00
Produção de amônia	98,0 – 100	1.59	H ₂ (purificação)	14,00
Processamento de gás natural	96,0 – 99,0	0.32	Remoção de gás ácido / absorção de CO ₂	14,00
Produção de Hidrogênio	30,0 – 45,0; 98,0 - 100	1.00	Purificação de H ₂ (PSA e ou separação específica de CO ₂)	14,00 – 28,00

Produção de etanol	98,0 – 99,0	0.55	Fermentação	14,00
--------------------	-------------	------	-------------	-------

Fonte: Adaptado de Bains et al. (2017)

Os processamentos de amônia, gás natural, hidrogênio e etanol de fonte renovável são boas oportunidades para captura, devido à quantidade e a continuidade das emissões. Além disso, seus elevados teores de CO₂ (superiores a 95%_{v/v}) desobrigam da necessidade de purificação, tornando-as ainda mais atrativas para uso em práticas de CCU. Além disso, deve-se ressaltar a diferença entre emissões derivadas de combustão, e aquelas emanadas de processos.

Emissões de combustão resultam da queima de combustíveis fósseis e/ou carbonáceos, enquanto as de processo referem-se ao CO₂ liberado como subproduto, na maior parte dos casos, de reações químicas (THAMBIMUTHU et al., 2005).

Os resultados da aplicação dos métodos para ordenação de fontes de suprimento de H₂ e CO₂ estão indicados na Tabela 6. A análise apontou que o H₂ deveria proceder da craqueamento a vapor (*steam craker*) que integra o acervo das operações de refino de petróleo e gás natural. Sua pontuação geral (9,38 / 10) superou a da segunda opção (eletrólise hidrelétrica) em mais de 14%, e foi mais recomendável que a gaseificação de biomassa (última colocada da série) em mais de três vezes.

Tabela 6 - Ranqueamento das potenciais fontes de suprimento de H₂ e CO₂

CO ₂		Hidrogênio	
Refinarias de petróleo (Produção de H ₂)	8,33	Craqueamento a vapor (<i>steam crackers</i>)	9,38
Oxido de etileno	8,33	Eletrólise hidrelétrica	8,21
Processamento de gás natural	8,33	Reforma de vapor de gás natural	8,13
Reforma de Vapor de Gás Natural	8,33	Eletrólise fotovoltaica	7,89
Siderúrgicas (forno de oxigênio)	8,33	Eletrólise Eólica	7,75
Produção de amônia	6,67	Gaseificação de Carvão – CC	7,61
Refinaria de petróleo (FCC)	6,67	Gaseificação de carvão	7,32
IGCC	6,11	Reforma de vapor de gás natural	7,22
Fermentação alcoólica (etanol)	6,11	Eletrólise de Grade	4,54
Refinaria (forno)	6,11	Gaseificação de Biomassa	2,84
Indústria de cimento	4,44		

Siderúrgicas (alto-forno)	3,33
Produção de etileno	3,33
Refinaria (utilidades)	2,78

O fato de uma alternativa de procedência fóssil superar outras de origem renovável pode ser atribuído à alta eficiência ao baixo custo do processo de Reforma de Gás Natural (*natural gas switching reforming*: NGSR). Além disso, muito embora o desempenho ambiental do NGSR (3,09 kg CO_{2eq}/kg H₂) fosse superado pelos de outras alternativas, ele se assemelha ao obtido pela Eletrólise Fotovoltaica (2,42 kg CO_{2eq}/kg H₂), não chegando a comprometer os atributos positivos que a rota apresenta. A classificação apenas intermediária da Eletrólise Eólica pode ser explicada pelo elevado preço do produto por ela gerado, de 4,15 USD / kg H₂.

Todas as tecnologias de provimento de CO₂ bem situadas no ranqueamento geram emissões contínuas e com alta concentração desse componente. São esses os casos dos processamentos de H₂ em refinarias, óxido de etileno (oxidação direta de O₂), gás natural, e das siderúrgicas com forno de oxigênio. Muito embora a fermentação alcoólica produza emanações gasosas com elevada concentração de dióxido de carbono e baixo custo de captura, sua posição no ranking é apenas mediana pelo fato de a disponibilidade de fornecimento do gás ser sazonal.

Essas interações podem representar o melhor cenário para uso em CCU caso as fontes de H₂ e CO₂ estejam na mesma instalação ou locais próximas, pois nestes casos os impacto ambiental e econômico sobre o produto final da conversão de CO₂ podem ser reduzidos. Observa-se que o uso de H₂ proveniente de craqueamento a vapor tem desempenho significativamente melhor que os de outras fontes de hidrogênio. Isso ocorre pois o hidrogênio é subproduto do processo e, ao ter seu desempenho avaliado por meio de ACV atribucional, lhe são atribuídas baixas cargas ambientais a despeito do critério de alocação utilizado para partição. Da mesma forma, o status de subproduto diminui seus custos de produto. Existem outros processos dos quais o H₂ é também subproduto, que podem ser integrados com correntes de CO₂ de alta pureza. Um exemplo disso é a geração de gás de coque em usinas siderúrgicas (LOPES et al., 2021).

Essa análise apontou que a captura de CO₂ desde plantas petroquímicas (unidade de produção de H₂), síntese de óxido de etileno (via oxidação de oxigênio), processamento de gás natural e em usinas siderúrgicas (forno de explosão de oxigênio) são fontes potenciais de suprimento desse gás para práticas de CCU por emitirem CO₂ continuamente e em elevada concentração. Também o H₂ produzido em crackers a vapor (refinarias de petróleo), ou na reforma a vapor

de gás natural, e a eletrólise a energia fotovoltaica obtiveram boa pontuação considerando-se os critérios aplicados.

Em tecnologias de CCU, o líquido iônico ([Edmin][NO₂]) costuma ser usado para deslocar o equilíbrio, favorecendo a formação dos produtos. No caso particular da produção de HCOOH, a hidrogenação do CO₂ não ocorre de forma espontânea. Assim sendo, o ([Edmin][NO₂]) será colocado no processo para atuar como meio no qual a reação irá se desenvolver, criando condições favoráveis para que esta avance no sentido da formação do produto de interesse.

Em termos processuais, a hidrogenação do CO₂ é também realizada em um reator contínuo do tipo CSTR, sob condições mais brandas (T = 298 K e P = 16,7 atm) do que as requeridas pela carbonilação do metanol. A corrente de saída do reator segue para um vaso de flash, para o qual o líquido iônico também é recirculado. A fração de produto dessa operação é resfriada antes de seguir para o separador 1 (SEP1). A corrente que pelo topo de SEP1, composta em sua maior parcela por H₂ – retorna ao CSTR. Já a corrente de fundo – contendo LI, HCOOH, CH₃OH e H₂O – será introduzida no separador 2 (SEP2), para que a fração remanescente de LI seja separada e possa também retornar ao reator. A outra corrente que deixa SEP2 – formada por HCOOH (78%), CH₃OH (14%) e H₂O (7,7%) – é bombeada para o destilador 1 (D1), para que o metanol seja separado das outras espécies químicas da mistura. O processo alcança elevados índices de eficiência (> 95%), sendo obtido CH₃OH com pureza suficiente para ser comercializado sem sofrer outros tratamentos. A solução (HCOOH + H₂O) coletada no fundo de D1 alimenta a segunda coluna de destilação (D2), onde por fim o ácido fórmico se desprende da água também com elevada eficiência. O modelo UNIQUAC HOC foi mais uma vez selecionado como fonte de dados para caracterizar as propriedades termodinâmicas e físico-químicas das substâncias envolvidas nesse processo, por ocasião de sua simulação.

4.3 MODELAGEM AMBIENTAL

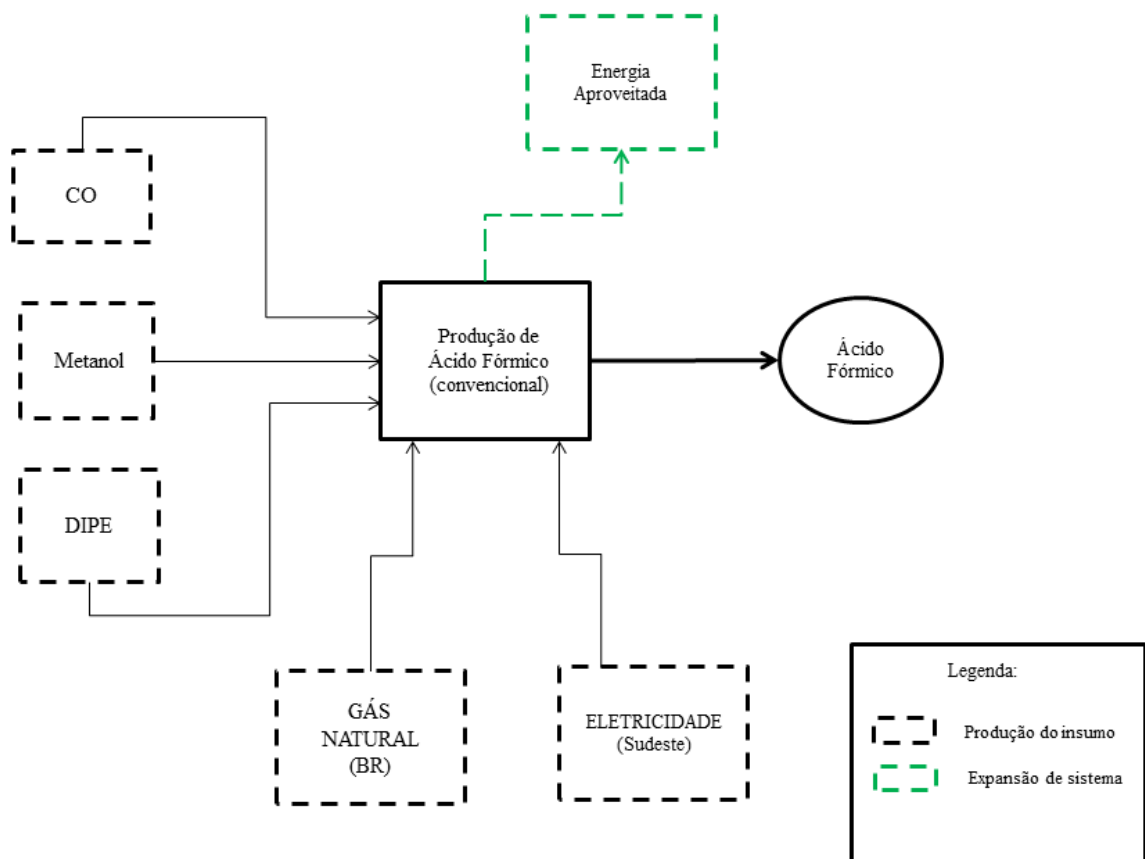
Essa seção expõe de forma detalhada as bases da modelagem ambiental, conduzida a partir da aplicação da técnica de Avaliação de Ciclo de Vida, para comparar desempenhos ambientais das síntese de ácido fórmico via hidrólise do metil formato (que doravante será denominado ‘Convencional I’), e a partir de hidrogenação do CO₂. A rota foi classificada com uma prática de CCU por fazer uso de dióxido de carbono gerado como rejeito de outro processo antrópico. Por conta disso, esta passará a ser chamada ‘Rota CCU’. A avaliação ocorreu aplicando-se a

técnica de ACV na modalidade consequencial (ACVC) para um escopo parcial do tipo ‘berço-ao-portão’ da fábrica.

i. Definição do Escopo

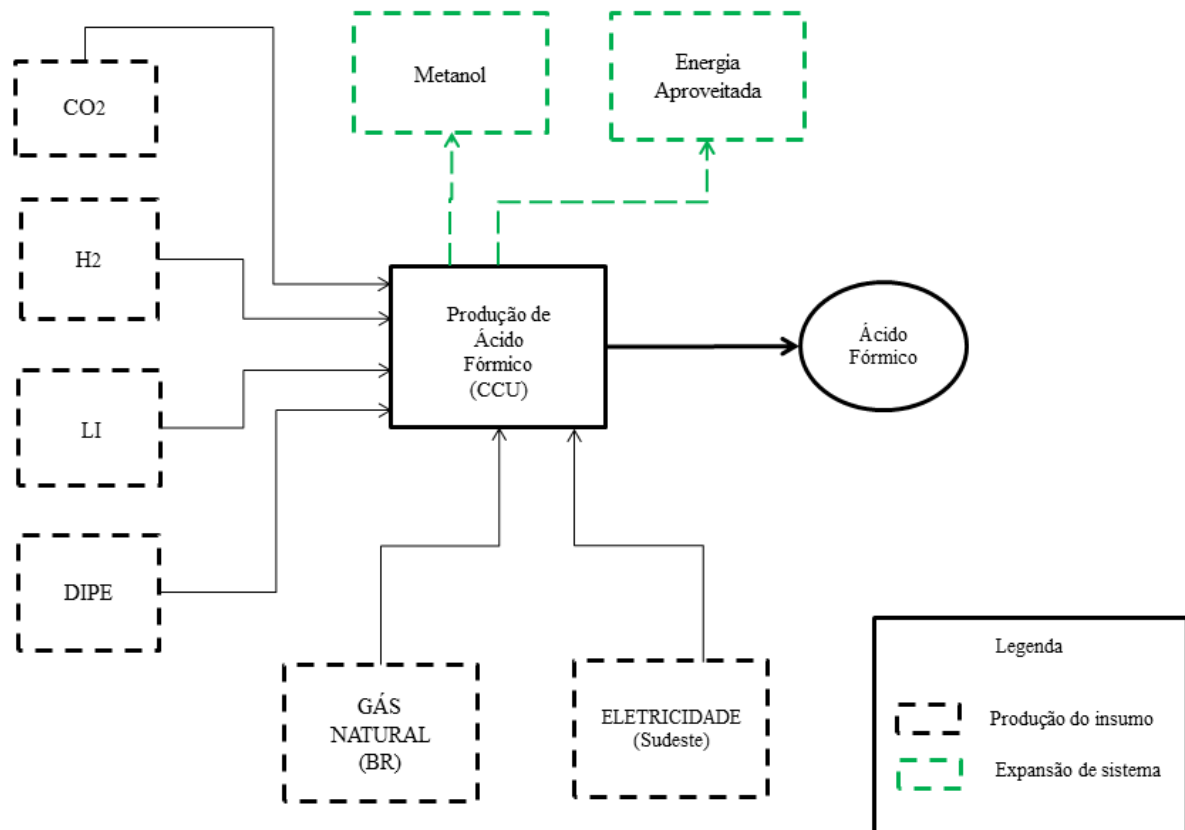
Esses diagnósticos de desempenho ambiental proporcionados pela ACVC seguiram diretrizes conceituais e metodológicas descritas pelas normas ABNT NBR ISO 14040 e 14044 (ABNT, 2009, 2009a). O Fluxo de Referência (FR) definido para efeito das comparação foi: 'produzir 1,0 kg ácido fórmico com grau de pureza de 90%_{v/v}'. A cobertura temporal estabelecida para os estudos correspondeu ao ano pleno de 2019. Em termos de cobertura geográfica, admitiu-se que as unidades produtivas que integram a rota Convencional I poderiam estar localizadas em qualquer parte do território brasileiro, enquanto o arranjo apoiado em CCU está instalado na região Sudeste do país. A Figura 8 descreve o diagrama simplificado de blocos que retrata da modelagem ambiental do processo convencional I.

Figura 8 - Descrição do sistema de produto referente a produção de ácido fórmico via hidrólise de metil formato



A Figura 9 mostra, com nível de aprofundamento semelhante ao adotado para composição de sua homóloga, o sistema de produto referente ao processamento de HCOOH por hidrogenação de CO₂.

Figura 9 - Sistema de produto referente a produção de ácido fórmico por hidrogenação de CO₂



Os dois diagramas dão destaque (através de linhas pontilhadas em coloração verde) para as correntes derivadas de situações de multifuncionais, que em virtude do enfoque selecionado para aplicação da ACV (ACVC) foram tratadas por expansão de sistema. Além do HCOOH, a rota Convencional I produz também energia térmica nas colunas *CD1*, *CD2* e *CD3* (indicadas por linhas de cor vermelha no apêndice A1) em condição plena de ser aproveitada em outros sistemas de produto.

Após avaliar diferentes possibilidades de processos marginais, chegou-se à conclusão de que o cenário mais adequado (e realista) de aproveitamento dessa fluxo energética seria substituir uma quantidade equivalente de calor obtida por meio de queima de carvão em fornalha. Essa alternativa foi inscrita no sistema de produto da rota Convencional I de maneira que os fluxos

elementares a ela associados nas formas de consumos e emissões, fossem contabilizados como cargas evitadas, sendo por isso debitados dos totais imputados ao ácido fórmico.

Além de energia térmica a rota baseada em CCU gera também CH_3OH como subproduto. Tal como ocorre no processo convencional, o calor é produzido como subproduto das operações unitárias realizadas pelas torres de destilação *CD1* e *CD2*. Uma análise dos cenários marginais disponíveis para tratamento desta situação multifuncional indicou que deveria ser evitada a produção de quantidade análoga de energia térmica proveniente da queima de gás natural em caldeiras modulares. O metanol é produzido em também *CD1*, sendo coletado na corrente de topo do equipamento. Nesse caso, a expansão do sistema foi realizada no sentido de substituir a obtenção de CH_3OH via reforma a vapor de hidrocarbonetos leves seguida de síntese a baixa pressão. O processo é considerado marginal por se tratar de uma variante da rota clássica de fabricação do álcool derivada de gás de síntese. Ambas as classes de subprodutos (energético e material) estão indicadas por linhas de cor vermelha no esquema do apêndice A2. Aparecem representados na Tabela 8 os principais consumos de matéria e energia da produção de ácido fórmico por hidrogenação de CO_2 .

Tabela 8 - Consumos de matérias-primas e insumos para produção de 1,0 kg HCOOH via rota CCU

Insumos materiais	Quantidade (kg/kg HCOOH)
CO_2	1,17
H_2	1,87
([Edmin][NO_2])	2,91
DIPE	0,022
Insumos energéticos	Quantidade (MJ/kg HCOOH)
Gás Natural	5,26
Eletricidade	10,8

Assim, e como já fora mencionado antes, os dados usados para elaboração desses modelo são de origem secundária e provêm de simulação realizada com auxílio do software AspenPlus®, e/ou da base de dados Ecoinvent®. Admitiu-se que para qualquer de suas rotas, as tecnologias de produção do HCOOH , e dos ativos que delas fazem parte, não seriam modificadas em suas concepções originais apenas pelo fato de serem operadas no Brasil. Por outro lado, os ICVs de

produção de utilidades (energias elétrica e térmica) foram adaptados para retratar as condições locais. Todos os inventários obtidos da base Ecoinvent® foram construídos tendo em conta premissas e condicionantes de aplicação pautadas pelo enfoque consequencial. Por fim, deve-se destacar que esses conjuntos foram harmonizados com os ICVs produzido via simulação de processo por intermédio da realização de balanços materiais e energéticos.

As coberturas tecnológicas consideradas para efeito de modelagem ambiental da produção de ácido fórmico, respectivamente, através de hidrólise do metil formato e hidrogenação de CO₂ encontram-se descritas nas seções 4.3.1 e 4.3.2 deste documento. Procedimentos baseados nas contribuições cumulativas mássica e energética, foram aplicados para selecionar correntes de entrada e saída de cada sistema, subsistema ou processo elementar considerado pelos sistemas de produto. O patamar de contribuição definido para desconsideração de quaisquer correntes por esses critérios quantitativos de 1,0%. Além disso foram também observados critérios de relevância ambiental, principalmente para a reiteração ao processo, de insumos que são essenciais para seu funcionamento nas condições de desempenho que deles se esperam. São esses os casos de catalisadores e de aditivos complementares.

Inicialmente a Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (AICV) foi realizada para impactos na forma de Potencial de Aquecimento Global (GWP: Global Warming Potential), e Demanda de Energia Primária (PED: Primary Energy Demand). Os efeitos em termos de GWP foram determinados aplicando-se modelos elaborados pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC 2013) sobre emissões de GEE (HAUSCHILD, 2013).

A categoria de impacto de PED quantifica a energia primária dispendida no atendimento de uma função. Essa inclui toda forma energia direta e indireta usada para transformar recursos em insumos (ou bens de produção), e estes em produtos (bens de consumo). Também aquela usada na geração de utilidades, operações de transporte e cenários de disposição de rejeitos. A energia intrínseca dos recursos naturais outra parcela computada nesse caso. Estimativas dos desdobramentos que ocorrem na forma de PED foram realizadas com o método de Demanda Acumulada de Energia (CED) v. 1.09 proposto por Dones et al., (2007) e atualizado por Itten et al. (2014) e FRISCHKNECHT et al., (2015). O CED pratica uma abordagem que subdivide as fontes primárias em duas subcategoria: (i) recursos energéticos renováveis (Biomassa: RB; Eólica, solar, geotérmica renovável: RWSG; e Água: RW); e aqueles de procedência (ii) não renovável (Fóssil: NRF; Nuclear: NRN; Biomassa: NRB). Essas categorias de impacto vão ao encontro das expectativas originais da análise de aferir o desempenho ambiental de uma rota para síntese de ácido fórmico elaborada a partir de práticas de (CCU).

Uma análise realizada *a posteriori* daquela, teve os perfis de desempenho ambiental de cada rota incrementados com a inclusão de outras categorias de impacto. São elas: Efeitos sobre a saúde humana derivados da Formação de Ozônio (OFHH: Ozone Formation Human Health), Formação de Partículas finas (PMF: Fine Particulate Matter Formation), além de Acidificação Terrestre (TA: Terrestrial Acidification) e Consumo de Água (WC: Water Consumption).

ii. Inventário de Ciclo de Vida (ICV)

Os inventários originais que foram coletados junto à base de dados Ecoinvent® para compor os ICVs de cada sistema de produto são os seguintes: “Carbon monoxide {RoW}| production |Conseq, U”, “Methanol {GLO}| production |Conseq, U”, “Water, cooling, unspecified natural origin, RoW” , Isopropyl Acetate | production |Conseq, U (ALTHAUS et al, 2007). A descrição dos consumos e emissões relacionados a extração, o processamento, e a distribuição de gás natural no Brasil foi elaborada a partir do estudo realizado por Maciel (2018). O dados usados nessa construção foram também adaptados dos seguintes ICVs que integram a base Ecoinvent®: “Natural gas, high pressure | production mix | Conseq, U” e “Natural gas, high pressure {NL}| petroleum and gas production, on-shore| Conseq, U”, “Natural gas, high pressure {NL}| petroleum and gas production, off-shore| Conseq, U” (FRISCHKNECHT et al., 2015). Esses conjuntos foram tratados para representar extrações do recurso ocorridas em campos gasíferos offshore localizados no litoral brasileiro, e onshore nesse caso, em território boliviano.

Tabela 9 - Matriz elétrica brasileira com contribuições discriminadas por fonte de geração

Fonte	Participação relativa (%)
Hidroelétrica	65
Gás Natural	9,3
Eólica	8,6
Biomassa	8,4
Carvão e Derivados	3,3
Nuclear	2,5
Derivados de Petróleo	2,0
Solar	1,1

Fonte: EPE (2019)

Como indicado na seção (i) Definição de Escopo, a cobertura geográfica adotada para compor a rota Convencional I compreendeu o território brasileiro de maneira ampla. Assim sendo, a geração e o transporte da eletricidade consumida por esse sistema de produto foi modelada via dados médios para o país, coletados do Balanço Energético Nacional de 2019 (ano base 2018) (EPE, 2019). Os valores em questão, estão descritos na Tabela 9. Para a rota de hidrogenação de CO₂ a cobertura geográfica ficou restrita ao Sudeste do Brasil. Essa decisão foi tomada não apenas por conta do parque industrial de que dispõe a região, mas também, em virtude de o mercado consumidor de ácido fórmico estar majoritariamente instalado na mesma zona.

Diante dessa circunstância, geração e transporte da eletricidade assumem contornos próprios e absolutamente ligados à região. A Tabela 10 apresenta a matriz elétrica do Sudeste brasileiro, usando mais uma vez dados do Balanço Energético Nacional de 2019 (ano base 2018) (EPE, 2019). A confrontação de valores que aparecem nesse dispositivo com seus correlatos listados na Tabela 9 dão a dimensão exata do quanto o grid do Sudeste se afasta da média nacional, e de seu caráter mais fóssil do que se poderia supor uma análise baseada nos valores médios para o país.

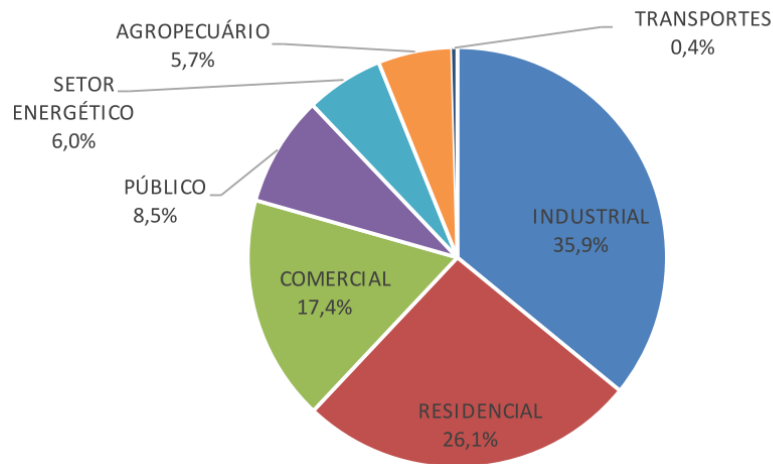
Tabela 10 - Matriz elétrica da Região Sudeste com contribuições discriminadas por fonte de geração

Fonte	Participação relativa (%)
Hidroelétrica	49
Termo	40
Eólica	0,03
Biomassa	0,30
Nuclear	8,8
Solar	1,2

Fonte: Adaptado de EPE (2019)

A Figura 10 discrimina entre diferentes setores, o consumo elétrico do Brasil no ano de 2018. O diagrama indica uma prevalência de demanda por parte do segmento industrial, ao que se seguem os setores doméstico e de serviços. A parte mais significativa do consumo elétrico de parte da indústria concentra-se na região Sudeste, que em virtude das características do grid que lhe serve, onerando os produtos que ali são fabricados principalmente em termos de GWP e PED.

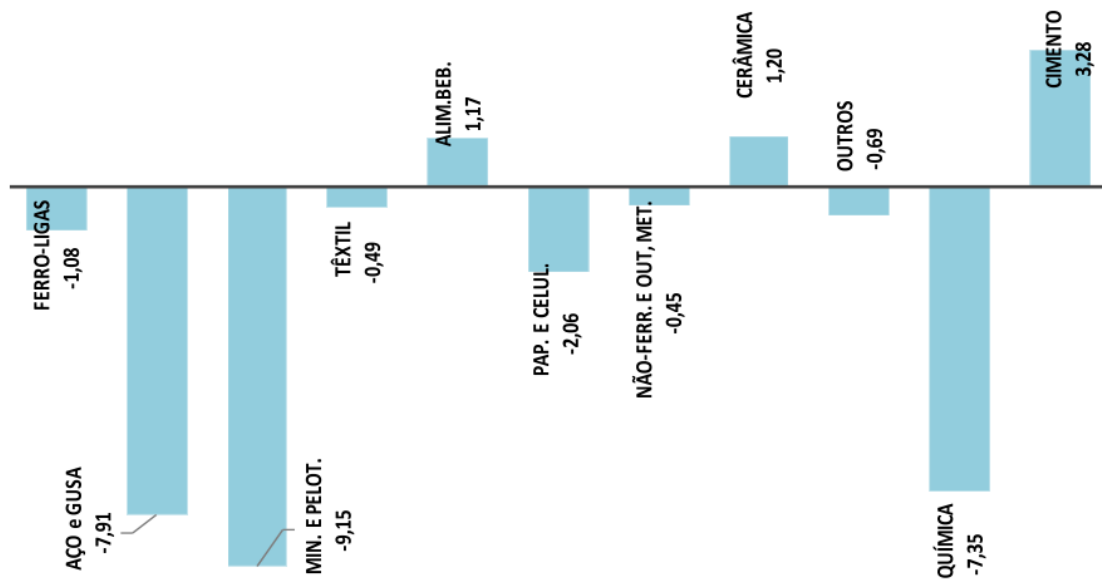
Figura 10 - Distribuição do consumo elétrico brasileiro discriminado por procedência



Fonte: EPE (2019)

A Figura 11 elucida ainda mais a situação, ao descrever como se comportaram os diferentes segmentos produtivos que integram o setor industrial alocado no Sudeste quanto ao consumo elétrico no mesmo período. Observando com atenção o diagrama percebe-se que as principais participações recaem sobre atividades de produção de cimento, cerâmicos e alimentos. Além disso, o setor químico apresentou retração de demanda em 2018. Esse comportamento pode estar ligado a migração das indústrias químicas para outras regiões em resposta a ofertas de vantagens fiscais, ou ainda pior, devido a suspensão das atividades diante das dificuldades de competir com produtos estrangeiros.

Figura 11 - Crescimento do consumo de eletricidade no setor industrial brasileiro – região Sudeste



Fonte: EPE (2019)

O ciclo de vida da oferta energética foi modelado, também, de acordo com as estratégias antes descritas, teve em conta os seguintes ICVs da base Ecoinvet®: “Electricity, high voltage {BR – Southern grid} market for electricity, high voltage| Conseq, U”, “Electricity, high voltage {BR – Southern grid} electricity production, hydro, reservoir, tropical region, high voltage| Conseq, U”, “Electricity, high voltage {BR – Southern grid} electricity production, nuclear, pressure water reactor| Conseq, U”, “Electricity, high voltage {ROW} electricity production, Wind, > 3MW turbine, onshore| Conseq, U”, “Electricity, high voltage {GLO} electricity production, wood, future| Conseq, U”, “Electricity, high voltage {ROW} electricity production, solar thermal parabolic trough, 50 MW| Conseq, U”, “Electricity, high voltage {BR – Southern grid} electricity production, natural gas, combined cycle power plant| Conseq, U”.

Além disso, os Apêndices B1 até B9, apresentam os ICVs mais importantes dos conjuntos que foram criados para descrever os modelos de sistema de produto das rotas em análise, no que se refere aos seus consumos e emissões.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo o desempenho ambiental da rota tecnológica para de síntese de ácido fórmico baseada em prática de CCU será avaliado com grau de detalhamento suficiente para atender aos objetivos a que esse projeto de pós-graduação originalmente se propôs (ver capítulo 2).

Assim como já havia sido indicado no Capítulo 4 – Materiais e Métodos, optou-se por realizar tal verificação através da confrontação dos resultados de impacto ambiental obtidos por essa lógica, com aqueles alcançados por processos clássicas usadas para síntese do ácido fórmico. Retomando pela última vez convenções já estabelecidas, as comparações ocorreram em três níveis: (i) Rota Convencional I (hidrólise do metil formato) vs. Rota CCU (Hidrogenação de CO₂) apenas quanto aos impactos em termos de GWP e PED; (ii) Rotas Convencionais I e II (ciclização descarboxilativa de ácido adípico) vs. Rota CCU para um Perfil de Impacto amplo que compreende além de GWP e PED, também OFHH, PMF, TA e WC; e (iii) a reedição do nível (ii), porém sob a perspectiva de integração dos impactos ambientais da qual ser originam indicadores únicos de desempenho.

5.1 COMPARAÇÃO ENTRE ROTA CONVENCIONAL I VS. CCU PARA GWP E PED

Os resultados da comparação por meio de ACVC, entre desempenhos ambientais nas formas de GWP e PED, das rotas Convencional I e CCU para produção de 1,0 kg de ácido fórmico aparecem descritos na Tabela 11. Esses valores indicam que a rota CCU supera sua homóloga nas categorias de impacto com maior aderência às propostas das práticas de CCU. Em termos de GWP a contribuição acumulada da rota CCU foi quase quatro vezes mais baixa do que a da hidrólise do metil formato, enquanto que para PED esse desempenho beirou a quinta parte.

Tabela 11 - Desempenhos ambientais das rotas Convencional I e CCU para GWP e PED

Rota	Desempenho Ambiental (/kg HCOOH)	
	Categoria de Impacto	
	GWP (kg CO ₂ eq)	PED (MJ)
Convencional I	2,83	78,1
CCU	0,71	16,5

O desempenho do processo Convencional I em GWP foi influenciado de forma decisiva pelo uso de gás natural como fonte de calor em diversos de seus estágios. Isso porque, para atender a demanda térmica global da unidade de 27,3 MJ /kg HCOOH são consumidos exatos 1,12 m³ gás natural. É importante destacar neste caso, que as emissões de GEE decorrentes dessas atividades de aquecimento não se restringem ao CO₂ gerado em decorrência da queima do combustível. Segundo a perspectiva sistêmica utilizada pela ACV a contribuição para GWP tem origem em emissões de CO₂, e mesmo, de CH₄, no estágio de extração do gás bruto, e se estendem pelo processo de refino, e pelo transporte do gás tratado até seu destino final. Outra contribuição importante para o Aquecimento Global situa-se na obtenção de CO, que ocorre via reforma a vapor do gás natural ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$). Como a reação é endotérmica ($\Delta h = 206 \text{ kJ/mol CH}_4$) sua demanda de energia costuma ser suprida, também, pela queima de gás natural.

Cerca de 83% dos impactos para PED da rota Convencional I estão relacionados a utilização de fontes energéticas não renováveis (NRF), ao que se seguem mais 10% de recursos hídricos (RW), devido ao papel desempenhado pela água de agente carregador energia cinética através dos vertedouros das usinas hidrelétricas, e outros e 6,2% de impactos sob a forma de fósseis renovável nuclear (NRN). Ainda que a matriz elétrica brasileira tenha pequena participação de fontes nucleares (Tabela 9), o fator de impacto associado ao urânio para sua magnificação em termos de PED é muito elevado (560 GJ/kg) fazendo com que os aportes da energia nuclear para essa categoria sejam potencializados. O consumo de gás natural para aquecimento dos revedores das torres de destilação, e para gerar os fluídos quentes usados em equipamentos de troca térmica justificam a hegemonia das contribuições de NRF sobre o resultado global de PED daquele processo.

O tratamento das multifuncionalidades por expansão de sistema alterou de forma insignificante os resultados alcançados pela rota Convencional I para GWP e PED. Ao evitar a queima de carvão em sistemas de fornalha, o uso da energia residual da síntese de ácido fórmico trouxe dividendos positivos para as duas categorias de impacto analisadas: GWP = (–) 10 g CO_{2 eq} /kg HCOOH; e PED = (–) 56,1 kJ/ kg HCOOH. No entanto, esses benefícios não foram suficientes para sequer amortecer os impactos acumulados em qualquer dos casos.

Diferentemente do que ocorreu com a rota convencional, o processo CCU teve no consumo de eletricidade a principal fonte de geração de impactos tanto para GWP como em PED. No caso do Aquecimento Global esta utilidade foi responsável por 582 g CO_{2 eq} /kg HCOOH em

virtude das características da matriz elétrica do Sudeste, cobertura geográfica escolhida para instalação do processo). Cerca de 40% da eletricidade gerada na região procede de termelétricas operadas a gás natural (cujo consumo total é de $0,135\text{m}^3/\text{kg HCOOH}$), e outros 8,8% dessa utilidade advêm de fonte nuclear (Tabela 10).

Para atender a demanda do processo, de $3,0\text{ kWh/kg HCOOH}$ foram consumidos $20,3\text{ MJ/kg HCOOH}$ de energia primária, concentrados em sua maior parte no gás natural consumido nas plantas termelétricas ($10,7\text{ MJ/kg HCOOH}$), e no urânio que alimenta as usinas nucleares de Angra I e II ($3,53\text{ MJ/kg HCOOH}$). Outros $5,79\text{ MJ/kg HCOOH}$ dos aportes do sistema para PED procedem de hidroeletricidade, cuja participação no grid do Sudeste segue sendo dominante (49%) a despeito de ser muito inferior à média nacional (Tabela 9).

Também ao contrário do que ocorrera antes com o processo convencional, o uso de expansão do sistema para corrigir problemas causados pela multifuncionalidade influenciou nos resultados acumulados pelo sistema das duas categorias de impacto. O aproveitamento da energia térmica em um processo marginal, coibindo a queima de gás natural em caldeiras, e principalmente, o uso do CH_3OH gerado da hidrogenação do CO_2 , que evita essa produção por reforma a vapor de hidrocarbonetos fizeram com que $84\text{ g CO}_{2\text{eq}}/\text{kg HCOOH}$ e $5,70\text{ MJ/kg HCOOH}$ fossem debitados, respectivamente, dos desempenhos do sistema para GWP e PED. A influência do metanol sobre esses montantes é naturalmente mais expressiva do que a da energia, tanto porque os impactos ambientais associados ao processo clássico são elevados, como devido à relação entre as quantidades produzidas de HCOOH e CH_3OH no processo CCU, de $\sim [6:1]_{\text{w/w}}$.

5.1.1 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Durante a modelagem da rota CCU percebeu-se que o comportamento dos separadores *SEP1* e *SEP2* exercia forte influência na quantidade de CH_3OH produzida, e por conseguinte também sobre o tratamento da situação de multifuncionalidade que o envolvia. Diante dessa constatação, as correntes de saída de *SEP1* (*S1* e *S3*) e *SEP2* (*S13* e *Rich*) que aparecem em destaque no diagrama ilustrativo indicado no Apêndice A3 foram objeto de Análise de Sensibilidade. Os resultados obtidos a partir dessa investigação são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados da Análise de Sensibilidade realizada sobre as correntes de saída dos separados SEP1 e SEP2

Ensaio	Variações (expressas em %)				GWP (kgCO _{2eq} /FR)	PED (MJ/FR)
	S1	S3	S13	Rich		
1	100	0	100	0	(-) 0,010	(-) 3,80
2	0	100	0	100	(-) 0,010	(-) 3,80
3	100	0	0	100	0,71	16,5
4	0	100	100	0	(-) 0,010	(-) 3,80
5	80	20	80	20	0,71	16,5
6	20	80	20	80	0,71	16,6
7	80	20	20	80	0,71	16,5
8	20	80	80	20	0,71	16,6
9	40	60	40	60	0,71	16,6
10	60	40	60	40	0,71	16,6
11	60	40	40	60	0,71	16,5
12	40	60	60	40	0,71	16,6
13	50	50	50	50	0,71	16,6

A partir da análise daqueles valores é possível obter duas conclusões imediatas: (i) de que uma oscilação nas vazões das correntes de saída dos separadores *SEP1* e *SEP2* modifica sempre da mesma forma os impactos globais do sistema para GWP e PED; e (ii) que as respostas obtidas para os ensaios n.1, n.2 e n.4 destoam em muito das registradas pelos outros testes, as quais inclusive, correspondem aos valores obtidos dos desempenhos do sistema para as referidas categorias de impacto (Tabela 11).

A condição explorada pelo ensaio n.1 sugere que toda a carga alimentada a *SEP1* saia pelo topo desse equipamento (via *S13*) e retorne para o reator. Além disso, muito embora a recirculação de *SEP2* esteja não operativa ($S3 = 0$), esse desvio de comportamento não surte efeito sobre o sistema, dado que este separador não está sendo alimentado ($Rich = 0$). Dessa forma, *CD1* também não será alimentada e portanto, não apenas deixará de haver cargas ambientais associada ao CH_3OH , mas também, e talvez principalmente ao $HCOOH$. Ou seja, os valores de impacto ficam muito amortecidos, simplesmente porque o sistema está operando de maneira distorcida com relação ao que dele se espera.

O caso n.2 segue na mesma linha de comportamento, uma vez que toda a alimentação de *SEP1* segue para *SEP2* ($S_{13} = 0$). No entanto o produto da atuação desse equipamento também não é transferido para *CD1* dado que ($S_1 = 0$). Por fim, o caso n.4 é semelhante ao anterior pois a despeito da alimentação de *SEP1* retornar para o retor, a alimentação de *CD1* está bloqueada pois ($S_1 = 0$). Essa análise indica que quaisquer distorções sobre os impactos ambientais de GWP e PED ocorridas no sistema CCU decorreram de circunstâncias operacionais excêntricas àquelas estabelecidas para o adequado funcionamento da unidade.

5.2 COMPARAÇÃO ENTRE ROTA CONVENCIONAL I VS. ROTA CONVENCIONAL II VS. CCU PARA PERFIL AMBIENTAL (GWP, PED, OFHH, PMF, TA E WC)

Este segundo nível de análise não apenas amplia o acervo de rotas contra as quais o processo CCU terá seu desempenho ambiental comparado (após incluir a Rota Convencional II), como também amplia a quantidade de categorias de impacto que irão compor o Perfil Ambiental das situações analisadas.

A tecnologia empregada para obtenção de HCOOH a partir de ciclização descarboxilativa de ácido adípico está descrita com o nível de detalhamento disponível na literatura na seção 3.5 deste documento. Em complementação àquelas informações vale destacar o papel importante do ácido adípico no desempenho ambiental dessa transformação. Isso porque, ele será obtido a partir da interação entre ácido nítrico e ciclohexano, que é altamente endotérmica (37,0 MJ/kg ácido adípico). Ainda que o seja subproduto da obtenção de ciclopentanona, a rota deteve 6,0% da produção mundial de HCOOH em 2018, ocupando o segundo posto entre as tecnologias de manufatura desse intermediário (SAWANT, 2018).

A modelagem ambiental da rota Convencional II seguiu os padrões estabelecidos para os demais arranjos avaliados neste estudo; quais sejam: escopo de aplicação ‘berço-ao-portão’; uso de abordagem consequencial; Fluxo de Referência: produzir 1,0 kg ácido fórmico com grau de pureza de 90%_{v/v}; aplicação de dados secundários coletados da banco de dados do Ecoinvent, para elaboração dos ICVs não sem antes efetuar a adaptação dos processos para as condições praticadas no Brasil; definição da cobertura geográfica como sendo o território nacional; e, tratamento de situações multifuncionais por meio de expansão de sistema.

Tabela 13 - Desempenhos ambientais das rotas Convencional I, II e CCU para as categorias de impacto de GWP, PED, OFHH, PMF, TA e WC

Categoria de Impacto	Unidade (/kg HCOOH)	Rota de Processo		
		Convencional I	Convencional II	CCU
GWP	kg CO ₂ eq	2,83	7,18	0,71
PED	MJ	78,1	56,0	16,5
OFHH	g NOx eq	1,73	3,64	0,23
PMF	g PM2.5 eq	0,90	0,04	0,22
TA	g SO ₂ eq	1,88	(-) 0,53	0,32
WC	L	5,49	0,80	4,29

A tabela 13 traz os resultados de desempenho ambiental das rotas em análise para as categorias de impacto consideradas neste segundo momento da avaliação. Uma verificação preliminar daqueles indicadores aponta que a rota CCU apresenta resultados superiores aos das demais alternativas em três das categorias de impacto avaliadas; a saber: GWP, PED e OFHH. Além disso, o arranjo segue suplantando a rota Convencional I, também nas categorias de impacto acrescentadas a essa etapa da verificação. A rota Convencional mostra um Perfil de Impactos curioso. Se por um lado seu desempenho em termos de GWP e OFHH são os piores de toda a série, por outro os resultados alcançados em PMF, TA e WC foram insuperáveis.

No tocante a GWP o desempenho da rota Convencional II acumula 4,32 kg CO₂ eq/kg HCOOH em decorrência das emissões de GEE (em sua maior parte formadas por CO₂) geradas no ciclo de produção do ácido adípico. A esse se somam 1,32 kg CO₂eq/kg originados da queima de gás natural para aquecimento de fluidos de troca térmicas que são usados no processo, além de 517 gCO₂eq/kg provocados por perdas, novamente de CO₂, durante a produção de benzeno, um ativo importante no processamento de ciclohexano, a partir do qual chega-se ao ácido adípico.

Cerca de 96% do total de impactos da rota Convencional II para PED estão relacionados com o uso de fontes energéticas não renováveis, principalmente gás natural, para o atendimento das demandas térmicas do processo, que totalizam de 22,5 MJ/kg HCOOH. Aproximadamente 90% desse montante são consumidos na síntese de ácido adípico, enquanto outros 7,8% se destinam a manufatura de ciclohexano.

O desempenho ruim da rota Convencional II em OFHH encontra justificativa nos lançamentos para o ar de óxidos de nitrogênio (NO_x) durante os processamentos de benzeno (1,04 kg NO_x /kg HCOOH), e ácido nítrico (923 mg NO_x /kg). No caso do C_6H_6 essas perdas são derivadas de queima de combustíveis, ao passo que aquelas associadas à síntese de HNO_3 são emanções de processo.

As contribuições mais relevantes da rota Convencional I para OFHH também se originam do descarte de NO_x . Essas procedem de combustão de gás natural para geração de calor consumido no processo (412 mg NO_x /kg HCOOH), e de óleo diesel, para o acionamento de geradores (309 mg/kg), e em operações diversas de transporte de matérias-primas e insumos que ocorrem ao longo desse ciclo de vida (158 mg/kg). Essas perdas podem também justificar os desempenhos obtidos pelo processo em termos de PMF e TA.

Lançamentos de óxidos de nitrogênio figuram, também para a rota CCU, como fontes principais de impactos de OFHH. Acumulando 82% das contribuições para a categoria, estas são geradas em decorrência (mais uma vez) da queima de diesel para acionamento de máquinas (48,2 mg/kg HCOOH), e de gás natural para geração de eletricidade (15,8 mg/kg). Foram ainda identificadas emissões de NO_x durante o processamento de propileno (21,7 mg/kg) um insumo para obtenção de isopropanol desde o qual será produzido [Edmin][NO_2], líquido iônico que atua como solvente na síntese de HCOOH . Os impactos na forma de PMF originados da hidrogenação de CO_2 procedem em mais de 67% dos lançamentos de partículas finas ($\Phi < 2,5 \mu\text{m}$) pelas chaminés de usinas operadas com carvão. Segundo registros da Empresa de Pesquisa Energéticas, essas plantas aportam mais de um terço da energia termelétrica consumida na região Sudeste do Brasil (EPE, 2019). Por fim, a rota CCU tem nas emissões de dióxido de enxofre a origem dos efeitos nocivos que gera no ambiente na forma de TA. Acumulando 73% dos aportes para a categoria, as emanções de SO_2 estão vinculadas a geração de energia térmica requerida por diversos estágios do processamento de ácido fórmico.

De maneira invariável, as contribuições para WC de todos os processos em análise, remetem a reposição de água devido a perdas por evaporação em torres de resfriamento, emissão hídrica de despejos e, ainda que em fração menor, sua incorporação como diluente durante a elaboração de soluções aquosas muito diluídas.

Por fim, especial atenção deve ser dispensada para o desempenho da rota Convencional II no tocante a TA. O impacto negativo associado a esse desempenho remete à produção de paládio (Pd), um catalisador oxidativo que atua na manufatura de ácido nítrico (883 $\mu\text{g}/\text{kg}$ HNO_3), que assim como o ciclohexano é insumo essencial para a síntese de ácido adípico.

Por se tratar de um metal raro da família da platina, a mineração de Pd é um processo muito oneroso para o meio ambiente, sobretudo em virtude das demandas energéticas que predispõe: 36 MWh/kg Pd em termos de energia elétrica, que para estar disponível na área de lavra faz uso de geradores operados com óleo diesel; e, 169 GJ/kg de energia térmica, também proporcionada pela queima de combustíveis fósseis. Por outro lado, a extração de Pd traz em geral associados como subprodutos outros metais de valor agregado bastante expressivo. De acordo com Althaus et al (2007) as minas de Pd instaladas na Federação Russa, maior produtor mundial do metal, produzem (sempre em termos médios) para cada 1,0 g Pd extraído outros 4,38 kg Cu, 3,16 kg Ni (95%_{w/w}), 343 mg Pt e 27,4 mg Rh. Esses dados foram revistos e confirmados pelos mesmos autores em 2019. Assim sendo, a mineração de paládio é também um processo multifuncional que, por esse motivo foi tratado por meio de expansão de sistema neste estudo. Para tanto, foram identificados processos marginais para obtenção de todos os metais indicados acima, sendo as cargas ambientais que a eles estão associadas, descontadas de sua extração, e por conseguinte, também dos totais atribuídos ao HCOOH sintetizado pela rota Convencional II. O movimento amorteceu impactos em todas as categorias de impacto avaliadas, sendo intenso o suficiente em termos de TA, para ali registrar um ‘impacto negativo’. Essa leitura é outro dividendo da ACVC pelo fato da modalidade ter em conta um enfoque orientado as consequências impostas por uma oscilação de mercados

5.3 COMPARAÇÃO ENTRE ROTA CONVENCIONAL I VS. ROTA CONVENCIONAL II VS. CCU VIA INDICADOR ÚNICO DE DESEMPENHO AMBIENTAL

Originalmente este estudo já previa a realização de uma análise que resultasse em indicador único de desempenho ambiental para cada rota de processamento de HCOOH em análise. A expectativa por detrás dessa avaliação era verificar como o comportamento, em âmbito global, de cada arranjo seria afetado a partir do momento que (eventuais) efeitos sinérgicos e deletérios fosse associados. Os resultados obtidos pela análise descrita na seção 5.2 apenas ratificaram essa necessidade, uma vez que nenhuma das rotas de processamento de ácido fórmico obteve a supremacia plena (ou seja, em todas as categorias de impacto) sobre as demais.

A construção de Indicador Único para avaliar o desempenho ambiental de um produto, processo ou serviço é sempre uma questão controversa e que dá azo a discussão. Se por um lado, o índice é reconhecido como uma importante ferramenta de apoio a tomada de decisão,

por outro, o procedimento para sua elaboração sempre deixa margem para colocação de juízos de valor que, certamente condicionarão o resultado final do processo.

O método empregado nesta avaliação não foge à qualquer dessas regras. No entanto, a despeito de poder produzir valores absolutos, o que se pretendeu com essa ação foi verificar tendências de comportamento, as quais, já seriam identificadas resultados relativizados.

Neste caso, a contabilização do Indicador Único (*IU*) se inicia pela normalização dos resultados de impacto dentro de cada categoria analisada. Para tanto, fez-se necessário selecionar uma das rotas de produção de ácido fórmico como cenário de referência para efeito de realização de estimativas. Por se tratar de uma via tecnologicamente consolidada, e grande representatividade em termos de volume de produção (e receita) em escala global, decidiu-se escolher a hidrólise de metil formato (ou seja, a rota Convencional I) para ocupar essa posição. A partir disso, os desempenhos de todas as rotas analisadas pelo estudo, sempre dentro de uma mesma categoria de impacto, foram divididos por seu correspondente obtido pela rota Convencional I, gerando assim um Índice Ambiental Normalizado para cada categoria (IAN_i^k). Esse procedimento está descrito a partir da Equação (Eq. 6).

Equação 6 - Índice Ambiental Normalizado

$$IAN_i^k = \left(\frac{IA_i^k}{IAN_{CI}^k} \right) \quad (Eq. 6)$$

Onde:

(IAN_i^k): Índice Ambiental Normalizado para a categoria de impacto (k) para a rota (i);

(IA_i^k): Valor do Impacto Ambiental (k) para a rota (i);

(IAN_{CI}^k): Valor do Impacto Ambiental (k) para a rota Convencional I

Feito isso, todos os valores de desempenho para uma mesma rota (que a partir da normalização passaram a ser resultados adimensionais) puderam então ser somado, gerando assim valores de Indicador Único (IU_i) para cada arranjo (equação Eq. 7)

Equação 7 - Indicador Único

$$IU_i = \sum IAN_i^k \quad (Eq. 7)$$

Onde:

(IU_i) : Indicador Único para a tecnologia (i)

A tabela 14 traz os valores intermediários de (IAN_i^k) , bem como os resultados finais, na forma de (IU_i) para todas as rotas que tiveram desempenhos ambientais verificados por este estudo.

Tabela 14 - Descrição de valores intermediários (IAN_i^k) e finais dos Indicadores Únicos de (IU_i) desempenho ambiental das rotas de processamento de ácido fórmico

Valor do Impacto Ambiental				
Categoria de Impacto	Unidade	Rota Convencional I	Rota Convencional II	Rota CCU
GWP	kg CO ₂ eq	2,84	7,18	0,71
PED	MJ	78,10	56,00	16,50
OFHH	g NOx eq	1,73	3,64	0,23
PMF	g PM2.5 eq	0,9	0,04	0,22
TA	g SO ₂ eq	1,88	-0,527	0,32
WC	L	5,49	0,804	4,29
Índice Ambiental Normalizado para as categorias de impacto analisadas				
IAN_{GWP}	-	1,00	2,53	0,25
IAN_{PED}	-	1,00	0,72	0,21
IAN_{OFHH}	-	1,00	2,10	0,13
IAN_{PMF}	-	1,00	0,05	0,25
IAN_{TA}	-	1,00	(-) 0,28	0,17
IAN_{WC}	-	1,00	0,15	0,78
(IU_i)	-	6,00	5,27	1,80
(IU_{Ni})	-	1,00	0,88	0,30

Apenas para facilitar a visualização dos resultados gerados na forma do Indicador Único (IU) empregou-se um procedimento adicional ao processo de elaboração do índice. Este consiste de outra normalização, e irá resultar no parâmetro definido Indicador Único Normalizado

(IU_{Ni}). Para que isso ocorresse adotou-se mais uma vez o valor de IU para a rota Convencional I como referência. A equação (Eq. 8) ilustra essa operação.

Equação 8 - Indicador Único Normalizado

$$IU_{Ni} = \left(\frac{IU_i}{IU_{CI}} \right) \quad (Eq. 8)$$

Onde:

(IU_{Ni}): Indicador Único Normalizado para a rota (i)

(IU_i): Indicador Único para a rota (i);

(IU_{CI}): Indicador Único para a rota Convencional I

A confluência de todos os resultados de impacto de cada rota gerou resultados conclusivos. Ao analisar os valores de (IU_{Ni}) que aparecem listados na Tabela 14 será possível concluir que a rota de produção de HCOOH baseada em hidrogenação de CO₂ apresenta um resultado coletivo superior aos das tecnologias vigentes. O resultado foi construído a partir de bons desempenhos individuais da rota CCU em termos de GWP, PED e OFHH, mas também, e principalmente, devido à maior regularidade de seus indicadores nas categorias em que não foi superior.

A rota Convencional II obteve o segundo posto nesse ranqueamento, devido em grande parte ao resultado que obteve em TA, em função do caso multifuncional associada a mineração do paládio. De qualquer forma, excetuando-se seus aproveitamentos em GWP e OFHH, a rota de ciclização descarboxilativa de ácido adípico foi também superior à hidrólise do metil formato.

O desempenho obtido pela hidrogenação do CO₂ pode ser considerado bastante animador, mas está longe ainda de consolidar. A confrontação de dados de simulação contra valores coletados junto a processos reais e consagrados inspira respeito, mas também reserva. Conforme esses desempenhos forem sendo ratificados por processos construídos em escalas maiores, mas que sejam fundamentalmente reais, as dúvidas que ainda pairam sobre sua validade ambiental serão naturalmente dissipadas. O primeiro passo nessa direção já foi dado.

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho de mestrado foi construído um modelo ambiental representativo do processo produtivo de três rotas para obtenção de ácido fórmico, contemplando todos os usos a que se presta. Neste contexto foi avaliado do ponto de vista ambiental e energético cenários em que etapas adicionais foram verificadas a fim de avaliar qual o melhor conjunto, rota de produção e variações no cenário, para produção desse químico, sempre levando em consideração os critérios ambientais.

Para analisar qual a melhor rota de produção desse químico, a ACV consequencial comparativa foi realizada entre:

- Rota convencional I – Hidrólise de metil formato;
- Rota convencional II – ciclização descarbolixativa do ácido adípico;
- Rota CCU – Hidrogenação de CO₂

Primeiramente na rota convencional I e II, por ser a rota com maior representação comercial, através da ACV foram descobertos os *hotspots*, ou seja, aqueles com maior gasto energético.

Os resultados obtidos pela rota de *Carbon Capture and Usage* nesse estudo denotam que, mesmo com a alta demanda energética para que a reação ocorra, o processo apresenta um desempenho ambiental muito superior as rotas convencionais comparadas. Se essa tecnologia de CCU obtiver investimentos necessários para amadurecer, passando por processos de otimização, há possibilidade de se reduzir ainda mais o consumo energético através do estudo de solventes e outras rotas de síntese e melhorar seu desempenho ambiental.

Os resultados obtidos sugerem que devido à origem das utilidades, a matriz majoritariamente renovável do Brasil a produção de ácido fórmico e metanol pela utilização de CO₂ é uma alternativa possível e ambientalmente favorável.

De forma geral, avaliando a cobertura geográfica, as emissões indiretas e das utilidades, irão variar de acordo com a forma de geração de energia, baseada em energia não renovável da sigla em inglês – (*Non Renewable Fuel* - NRF) ou energia renovável da sigla em inglês (*Renewable Fuel* - RF).

A análise ambiental desenvolvida por meio de avaliação do ciclo de vida, realizada em indicador único, avaliando impactos em midpoint das rotas estudadas.

Na análise em perfil aberto, considerando impactos *midpoint*, quanto em indicador único, o cenário convencional II fica com o segundo melhor desempenho ambiental, com um resultado global 7% menor que o cenário I. Sem a perspectiva de ACVC talvez esse resultado não fosse perceptível já que essa redução é uma carga evitada que vem atrelada a produção e catalisadores de paládio para produção de ciclohexano que é utilizado no processo produtivo. Como a extração e paládio é muito onerosa ambientalmente, e por ter diversos coprodutos valiosos, sua extração acaba evitando a extração de cobre, níquel e platino e ródio. Ainda com essa grande vantagem, essa rota não traz razões ambientais suficientes que justificassem sua maior escalabilidade para um ganho ambiental tão ínfimo quanto 7% no indicador global.

Quando comparada a rota CCU ela apresenta uma redução de 72% em relação a rota convencional I e 65% em relação a rota convencional II. Essa redução vem como resultado da expressiva diferença dos resultados em GWP, PED e OFHH sendo determinantes no resultado final do indicador único de desempenho ambiental.

Após terem sido concluídas os levantamentos e análises estabelecidos pelo Método de Trabalho (capítulo 4) e resultados e discussões (capítulo 5) foi possível concluir que:

Os resultados obtidos sugerem que a rota de produção pela tecnologia CCU se apresenta como melhor alternativa, se mostrando adequada as pautas principais das maiores agendas ambientais. Esse resultado está relacionado a alternativa apresentar melhor desempenho ambiental e econômico sobre os demais arranjos analisados.

Para a ACVC, devido ao uso dos dados marginais, a abordagem tem a capacidade de ser mais específica, sendo justificada pela delimitação mais completa do modelo, incluindo abordagens de modelagem consequencial, e ponderação, levando em consideração os princípios adquiridos da economia neoclássica. Sendo esses princípios adotados, observa-se o direcionamento para melhores sistemas de produtos.

Por fim, sob a ótica ambiental, observou-se que as ações voltadas à utilização e CO₂ como insumo e processos produtivos resultam em benefícios ambientais significativos em relação às categorias de Demanda Energética Primária (PED) e Potencial de Aquecimento Global (GWP).

7. RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS

As análises desenvolvidas neste trabalho representam uma abordagem possível e consistente para se aferir desdobramentos em termos ambientais e energéticos da captura de CO₂ para produção de ácido fórmico e metal, através de rota que utiliza o líquido iônico [Edmin][NO₂].

Esse trabalho fez a avaliação de ciclo de vida de umas das possíveis rotas para produção desse insumo químico, houveram abordagens identificadas na literatura, sobretudo relacionadas à dimensão econômica, que poderiam ter agregado informações ainda mais valiosas ao trabalho, mas que, por insuficiência de tempo e recursos, não puderam ser incorporadas ao escopo deste trabalho.

Exemplos compreendem a valoração econômico-ambiental para se aferir o valor econômico do ácido fórmico e do CO₂ com as diversas abordagens possíveis de Custo de Ciclo de Vida (*Life Cycle Costing: LCC*), que podem ser objetos de futuros estudos com o intuito de complementar ou aprimorar os resultados ora apresentados.

Além da dimensão econômica, existem aprimoramentos e aprofundamentos que podem ser desenvolvidos que se relacionam a outros aspectos desta análise, como a inclusão da síntese do líquido iônico e a inclusão da categoria ambiental de toxicidade humana.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-MAMOORI, A. et al. **Carbon Capture and Utilization Update Energy Technology** Wiley-VCH Verlag. 2017.

ALDACO, R. et al. Bringing value to the chemical industry from capture, storage and use of CO₂: A dynamic LCA of formic acid production. **Science of the Total Environment**, 663: 738–753, 2019.

ALTHAUS, H.-J.; CHUDACOFF, M.; HELLWEG, S. **Life cycle inventories of chemicals Final report ecoinvent data ...**, 2007. .

ANGELO, C.; RITTL, C. **Análise das Emissões Brasileiras de Gases de Efeito Estufa e suas implicações para as metas do Brasil**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://seeg.eco.br/>>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma Brasileira NBR ISO 14044 - Gestão ambiental: Avaliação do ciclo de vida Requisitos e orientações**. [s.l: s.n.] 2009. Disponível em: <www.abnt.org.br>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Associação Brasileira de Normas Técnicas ISO 14040: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura**. [s.l: s.n.] 2009a. Disponível em: <www.abnt.org.br>.

BAENA-MORENO, F. M. et al. Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, 41(12): 1403–1433, 2019.

BAINS, P.; PSARRAS, P.; WILCOX, J. CO₂ capture from the industry sector. **Progress in Energy and Combustion Science**, 63: 146–172. 2017.

BANK, D.; NETTO, M. BRAZIL : Mitigation and Adaptation to Climate Change. n. August, 2011.

BERGHOUT, N.; MCCULLOCH, S. **Putting CO₂ to Use**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.iea.org/topics/carbon-capture-and-storage/policiesandinvestment/>>.

BRANDÃO, M., MARTIN, M., COWIE, A., HAMELIN, L., ZAMAGNI, A. Consequential Life Cycle Assessment: What, How, and Why? **Encyclopedia of Sustainable Technologies**, p. 277–284, 2017.

BRANDÃO, M.; WEIDEMA, B. What can LCA learn from economics? **LCA XIV**, v. 2050, p. 31–36, 2014.

BRASIL. **Plano Nacional sobre Mudança do Clima - PNMC. Comitê interministerial sobre mudança do clima**, 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/smcq_climaticas/_arquivos/plano_nacional_mudanca_clima.pdf>.

- BRASIL. **Projeto de Lei n. 4816** 2019. Disponível em: <<https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/138480> >
- CARVALHO, K.; ALVES, R. M. B.; KULAY, L. Environmental Performance of Alternative Green Polyol Synthesis Routes : A Proposal for Improvement. 2021.
- CHUA, W. X. et al. Design and optimization of Kemira-Leonard process for formic acid production. **Chemical Engineering Science: X**, 2019.
- CONFORTO, E. C.; AMARAL, D. C.; SILVA, S. L. Da. Roteiro para revisão bibliográfica sistemática : aplicação no desenvolvimento de produtos e gerenciamento de projetos. **8º Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de Produto - CNGDP 2011**, n. 1998, p. 1–12, 2011. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/cbgdp2011/downloads/9149.pdf>>.
- COPERNICUS (C3S). Europe's Eye in the Earth. Disponível em <https://www.copernicus.eu/pt-pt/servicos/alteracoes-climaticas>
- CORSTEN, M. et al. Environmental impact assessment of CCS chains - Lessons learned and limitations from LCA literature. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. 13: 59–71, 2013.
- DA CUNHA, S.; RANGAIAH, G. P.; HIDAJAT, K. Design, Optimization, and Retrofit of the Formic Acid Process I: Base Case Design and Dividing-Wall Column Retrofit. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 57(29): 9554–9570, 2018.
- DA SILVA, H. M. R.; RIVAS, D. H.; UEMA, E. E. Ações Do Governo Bolsonaro Para Desmontar As Políticas De Meio. **ASCEMA Nacional**, 2018.
- DENNIG, F. et al. Inequality, climate impacts on the future poor, and carbon prices. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 112, n. 52, p. 15827–15832, 2015.
- DONES, R. et al. Life Cycle Inventories of Energy Systems : Results for Current Systems in Switzerland and other UCTE Countries. Ecoinvent report No. 5. Paul Scherrer Institut Villigen, Swiss Centre for Life Cycle Inventories. **Ecoinvent report**, n. 5, 2007.
- DUMONT, M. N. et al. Assessing the environmental potential of carbon dioxide utilization. A graphical targeting approach. **Computer Aided Chemical Engineering**, 31:1407–1411, 2012.
- EKVALL, T.; WEIDEMA, B. P. System boundaries and input data in consequential life cycle inventory analysis. **International Journal of Life Cycle Assessment**, 9 (3):161–171, 2004b.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Balanco Energético Nacional 2019: Ano base 2018**. [s.l: s.n.].
- FERNÁNDEZ-DACOSTA, C.; STOJCHEVA, V.; RAMIREZ, A. Closing carbon cycles: Evaluating the performance of multi-product CO₂ utilisation and storage configurations in a refinery. **Journal of CO₂ Utilization**, 2018.

FINNVEDEN, G.; HAUSCHILD, M.Z.; EKVALL, T.; GUINÉE, J.; HEIJUNGS, R.; HELLWEG, S.; KOEHLER, A.; PENNINGTON, D.; SUH, S. **Journal of Environmental Management**. 91(1):1-21. 2009

FINNVEDEN, G.; POTTING, J. **Life Cycle Assessment**. Third Edit ed. [s.l.] Elsevier, 2014. v. 2

FORSTER, P. et al. **Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.** [s.l: s.n.].

FRISCHKNECHT, R. et al. Overview and Methodology. **Ecoinvent Centre**, n. 1, p. 1–77, 2007. Disponível em: <http://www.ecoinvent.org/fileadmin/documents/en/01_OverviewAndMethodology.pdf>.

FRISCHKNECHT, R. et al. Cumulative energy demand in LCA: the energy harvested approach. **International Journal of Life Cycle Assessment**. 20(7): 957–969, 2015.

GUINÉE, J. B. et al. **Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards. I: LCA in perspective. IIa: Guide. IIb: Operational annex. III: Scientific background.** [s.l: s.n.].

HAUSCHILD, M. Z. et al. Identifying best existing practice for characterization modeling in life cycle impact assessment. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, 18:683–697, 2013.

HÉDER, M. From NASA to EU: The evolution of the TRL scale in Public Sector Innovation. **Innovation Journal**, 22(2): 1–23, 2017.

HEIJUNGS, R. Ten easy lessons for good communication of LCA. **International Journal of Life Cycle Assessment**, 19(3): 473–476, 2014.

HISCHIER, R. et al. Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods Data v2.2 (2010). **Ecoinvent Report No. 3**, 176 p. 2010. Disponível em: <https://www.ecoinvent.org/files/201007_hischier_weidema_implementation_of_lcia_methods.pdf>.

HUIJBREGTS, M. A. J. **Life-cycle impact assessment of acidifying and eutrophying air pollutants. Calculation of equivalency factors with RAINS-LCA.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/11245/1.160018>>.

HUIJBREGTS, M. A. J. et al. **ReCiPe 2016 v1.1: A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. Report 1: Characterization.** [s.l: s.n.].

IEA. World Energy Outlook 2019 エグゼクティブサマリー. 2019.

IPCC. **Climate Change 2013: The Physical Science Basis IPCC.** [s.l: s.n.].

ITTEN, R. et al. Life Cycle Inventories of Electricity Mixes and Grid. **Paul Scherrer Institut (PSI)**, n. June, p. 1–229, 2014.

KÄTELHÖN, A. et al. Climate change mitigation potential of carbon capture and utilization in the chemical industry. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. 166(23): 11187–11194, 2019.

KÄTELHÖN, A.; BARDOW, A.; SUH, S. Stochastic Technology Choice Model for Consequential Life Cycle Assessment. **Environmental Science & Technology**, [s.d.]

KOORNNEEF, J. et al. Life cycle assessment of a pulverized coal power plant with post-combustion capture, transport and storage of CO₂. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2 (4): 448–467, 2008.

KOTELNIKOVA, T. S.; VORONINA, S. G.; PERKEL, A. L. Formation of formic acid and cyclohexyl formate in oxidation of cyclohexane. **Russian Journal of Applied Chemistry** 79(3): 416–420, 2006.

LOPES, J. V. M. et al. Multi-criteria decision approach to select carbon dioxide and hydrogen sources as potential raw materials for the production of chemicals Intergovernmental Panel on Climate Change. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 151: 111542, 2021.

MACIEL, M. **Contribuição ambiental para o planejamento da oferta futura de gás natural no Brasil**. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química. Universidade de São Paulo, p. 86, 2018.

MACIEL, V. G. et al. State-of-the-art and limitations in the life cycle assessment of ionic liquids. **Journal of Cleaner Production**, 217: 844–858, 2019.

MANDOLINI, M. et al. A standard data model for life cycle analysis of industrial products: A support for eco-design initiatives. **Computers in Industry**, 2019.

MARSHALL, A. **Principles of Economics**. Disponível em: <https://www.econlib.org/library/Marshall/marP.html?chapter_num=1#book-reader>. Acesso em: 14 jan. 2022.

MEHRKESH, A.; KARUNANITHI, A. T. Life-Cycle Perspectives on Aquatic Ecotoxicity of Common Ionic Liquids. **Environmental Science and Technology**, 50(13): 6814–6821, 2016.

MEYS, R.; KÄTELHÖN, A.; BARDOW, A. Towards sustainable elastomers from CO₂: Life cycle assessment of carbon capture and utilization for rubbers. **Green Chemistry**. 21: 3334–3342, 2019.

MÜLLER, L. J. et al. A Guideline for Life Cycle Assessment of Carbon Capture and Utilization. **Frontiers in Energy Research**, 8: 1–20, 2020.

NAPP, T. A. et al. A review of the technologies, economics and policy instruments for decarbonising energy-intensive manufacturing industries. **Renewable and Sustainable**

Energy Reviews, 30: 616–640, 2014.

NDC BRASIL, R. F. do B. Contribuição Nacionalmente Determinada Para Consecução Do Objetivo Da Convenção-Quadro Das Nações Unidas Sobre Mudança Do Clima. **UNFCCC**, v. 9, p. 6, 2015. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80108/BRASIL_iNDC_portugues_FINAL.pdf>.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. **A comparative overview of hydrogen production processes** **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2017.

OTTO, A. et al. Closing the loop: Captured CO₂ as a feedstock in the chemical industry. **Energy and Environmental Science**. 8(11): 3283–3297, 2015.

PÉREZ-FORTES, M. et al. Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41(37):16444 –16462, 2016.

PÉREZ-FORTES, M.; BOCIN-DUMITRIU, A.; TZIMAS, E. CO₂ utilization pathways: Techno-economic assessment and market opportunities. In: *Energy Procedia*, **Anais...**2014.

PNUD. **Relatório do Desenvolvimento Humano 2014 - Sustentar o progresso humano: reduzir as vulnerabilidades e reforçar a resiliência**. [s.l: s.n.]

REUTMANN, W.; KIECZKA, H. Formic acid Formic acid In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. ICIS CHemical Business. [s.l: s.n.]1p. 1–12. 2012. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. DOI: 10.1002/14356007.a12_013.pub2

ROSA, F. Análise de Eco-eficiência da substituição de coalescente na formulação de tinta decorativa. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 105 p, 2019.

RUMAYOR, M.; DOMINGUEZ-RAMOS, A.; IRABIEN, A. Formic Acid Manufacture: Carbon Dioxide Utilization Alternatives. **Applied Sciences**. 8(6): 914, 2018.

SAKAMOTO, H. et al. Energy and Environmental Contributions for Future Natural Gas Supply Planning in Brazil. **Energy Technology**, 1900976: 1–13, 2019a.

SAKAMOTO, H. et al. Environmental performance of effluent conditioning systems for reuse in oil refining plants: A case study in Brazil. **Energies**. 12(2) 2019b.

SAKAMOTO, H. **Análise de Ecoeficiência de rota processual para recuperação de água em planta petroquímica**. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química. Universidade de São Paulo, p. 232, 2019.

SAWANT, A. Global Formic Acid Market. 2018. Disponível em: <<https://www.marketresearchfuture.com/reports/formic-acid-market-1132>>.

SCACHETTI, M. T. **Avaliação Consequencial do Ciclo de Vida: discussão e aplicação comparativa com a abordagem atribucional**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 160 p. 2016.

SEO, E.; KULAY, L. Avaliação do ciclo de vida: Ferramenta gerencial para tomada de decisão. **InterfacEHS - Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 1, n. 1, p. 1–23, 2013.

SHEMFE, M. et al. Life cycle, techno-economic and dynamic simulation assessment of bioelectrochemical systems: A case of formic acid synthesis. **Bioresource Technology**, 255: 39–49, 2018.

SILVA, C. H. R. T. Mudança do Clima. v. 55, n. 61, 2010.

SILVA, G. A. da; KULAY, L. A. Avaliação do Ciclo de Vida. In: VILELA JR., A.; DEMAJOROVIC, J. (Ed.). **Modelos e ferramentas de Gestão Ambiental - Desafios e Perspectivas para as Organizações**. São Paulo: Editora Senac, 2019. p. 257–290.

SIMONEN, K. **Life cycle assessment**. [s.l: s.n.]

SISTEMA DE ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA. **Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa (SEEG)**, 2018. . Disponível em: <<https://seeg.eco.br/>>.

SISTEMA DE ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA. Análise das Emissões Brasileiras de Gases de Efeito Estufa e suas Implicações para as Metas de Clima do Brasil 1970-2019. p. 41, 2020a. Disponível em: <https://seeg-br.s3.amazonaws.com/Documentos/Analiticos/SEEG_8/SEEG8_DOC_ANALITICO_SINTESE_1990-2019.pdf>.

SISTEMA DE ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA. **ANÁLISE DAS EMISSÕES BRASILEIRAS DE GASES DE EFEITO ESTUFA E SUAS IMPLICAÇÕES PARA AS METAS DE CLIMA DO BRASIL**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://seeg.eco.br/>>.

THAMBIMUTHU, K.; SOLTANIEH, M.; ABANADES, J. C. Capture of CO₂. In: **IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage**. [s.l: s.n.]p. 105–178.

THONEMANN, M. A. N. Environmental impacts of CO₂-based chemical production: A systematic literature review and meta-analysis. **Applied Energy**, 263: 114599, 2020.

THONEMANN, N.; PIZZOL, M. Consequential life cycle assessment of carbon capture and utilization technologies within the chemical industry. **Energy and Environmental Science**. 12(7): 2253–2263, 2019.

TILLMAN, B. and. BALMANN, H. The Hitch Hiker's Guide to LCA - An orientation in LCA methodology and application. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, 11(2): 142, 2006.

UNFCCC. CONFERENCE OF THE PARTIES (COP). ADOPTION OF THE PARIS AGREEMENT - Conference of the Parties COP 21. **Adoption of the Paris Agreement. Proposal by the President.**, 21932, 2015.

VON DER ASSEN, N. et al. Selecting CO₂ Sources for CO₂ Utilization by Environmental-Merit-Order Curves. **Environmental Science and Technology**, 50(3): 1093–1101, 2016.

VON DER ASSEN N., JUNG, J., BARDOW, A. Life-cycle assessment of carbon dioxide capture and utilization: avoiding the pitfalls. **Energy Environ. Sci.** 6(9): 2721–2734, 2014.

VON DER ASSEN, N.; VOLL, P.; PETERS, M.; BARDOW, A. Life cycle assessment of CO₂ capture and utilization: A tutorial review. 1018 **Chem. Soc. Rev.** 43: 7982–7994, 2014.

VON MISES, L.; SALERNO, J. T. **Biography of Carl Menger: The Founder of the Austrian School (1840-1921)**. Disponível em: <<http://mises.org/about/3239%0A%0A%0A>>. Acesso em: 14 jan. 2022.

WANG, F. et al. CO₂ reforming with methane over small-sized Ni@SiO₂ catalysts with unique features of sintering-free and low carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2018.

WEI, P-S. et al. Adsorption coefficient of carbon dioxide across atmospheric troposphere layer. **Heliyon**. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00785>

WEIDEMA, B. P. Market information in life cycle assessment. **Danish Environmental Protection Agency Environmental Project**, 863: 147, 2003.

WEIDEMA, B. P.; SCHMIDT, J. H. Avoiding Allocation in Life Cycle Assessment Revisited. **Journal of Industrial Ecology**, 14(2): 192–195, 2010.

WUNDERLICH, J.; BUCHNER, G. **Techno-Economic Assessment & Life Cycle Assessment Guidelines for CO₂ Utilization**. [s.l: s.n.]

XIAO, W.; YANG, Q.; ZHU, S. Comparing ion transport in ionic liquids and polymerized ionic liquids. **Scientific Reports**, 10(1): 1–12, 2020.

ZENG, S. et al. Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process. **Chemical Reviews**, 117(14): 9625–9673, 2017.

ZHANG, Y.; BAKSHI, B. R.; DEMESSIE, E. S. Life cycle assessment of an ionic liquid versus molecular solvents and their applications. **Environmental Science and Technology**, 42(5): 1724–1730, 2008.

ZHU, M.; GE, Q.; ZHU, X. Catalytic Reduction of CO₂ to CO via Reverse Water Gas Shift Reaction: Recent Advances in the Design of Active and Selective Supported Metal Catalysts. **Transactions of Tianjin University**, 26(3): 172–187, 2020.

ZIMMERSCHIED, W.J. Butane oxidation to acetic acid. **US Patent** US4111986A. 1977. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US4111986A/en>>.

ZIMMERMANN, A.; KANT, M.; ASSESSMENT, T. The Business Side of Innovative CO₂ Utilisation Report 2015 for the wider public. n. May, 2016.

ZIMMERMANN, A. W. et al. Techno-Economic Assessment Guidelines for CO₂ Utilization. **Frontiers in Energy Research**, 8: 1–23, 2020.

ZOCCHÉ, L. Identificação das limitações da acv sob a ótica de pesquisas acadêmicas. **Dissertação de mestrado** - Engenharia da Produção, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, p. 108, 2014.

APÊNDICES

APÊNDICE A:
Fluxogramas de processos

APÊNDICE B:
Inventários de Ciclo de Vida (ICV)

Apêndice B1 – Electricity, high voltage {BR-Southern grid} high voltage Conseq, U		
Products		Unit
Electricity, high voltage {BR-Southern grid} high voltage Conseq, U	1,00	kWh
Resources		
Materials/fuels		
Transmission network, electricity, high voltage {GLO} market for Conseq, U	6,58E-09	km
Transmission network, long-distance {GLO} market for Conseq, U	3,17E-10	km
Electricity/heat		
Electricity, high voltage {BR-Southern grid} electricity production, hydro, reservoir, tropical region Conseq, U	0,839	kWh
Electricity, high voltage {GLO} electricity production, wood, future Conseq, U	0,019	kWh
Electricity, high voltage {RoW} electricity production, solar thermal parabolic trough, 50 MW Conseq, U	0,0036	kWh
Electricity, high voltage {BR-Southern grid} electricity production, wind, 1-3MW turbine, onshore Conseq, U	0,0429	kWh
Electricity, high voltage {BR-Southern grid} electricity production, natural gas, combined cycle power plant Conseq, U	0,114	kWh
Emissions to air		
Dinitrogen monoxide	5,00E-06	kg
Ozone	4,16E-06	kg

Apêndice B2 – Heat, central or small-scale, natural gas {BR} heat production, at boiler modulating <100kW Conseq, U		
Products	unit	
Heat, central or small-scale, natural gas {BR} heat production, natural gas, at boiler modulating <100kW Conseq, U	1,00	MJ
Resources		
Materials/fuels		
Natural gas, high pressure {BR} production mix Conseq, U	0,0267	m3
Electricity/heat		
Electricity, low voltage {BR} market group for electricity, low voltage Conseq, U	0,0029	kWh
Gas boiler {GLO} market for Conseq, U	6,86E-07	p
Emissions to air		
Acetaldehyde	1,04E-09	kg
Acetic acid	1,56E-07	kg
Benzene	4,16E-07	kg
Benzo(a)pyrene	1,04E-11	kg
Butane	7,28E-07	kg
Carbon dioxide, fossil	0,0582	kg
Carbon monoxide, fossil	8,11E-06	kg
Dinitrogen monoxide	5,20E-07	kg
Formaldehyde	1,04E-07	kg
Mercury	3,12E-11	kg
Methane, fossil	2,08E-06	kg
Nitrogen oxides	1,51E-05	kg
PAH, polycyclic aromatic hydrocarbons	1,04E-08	kg
Particulates, < 2.5 um	1,04E-07	kg
Pentane	1,25E-06	kg
Propane	2,08E-07	kg
Propionic acid	2,08E-08	kg
Sulfur dioxide	5,72E-07	kg
Toluene	2,08E-07	kg

Apêndice B3 – Heat, central or small-scale, natural gas {BR} heat production, at boiler modulating <100kW Conseq, U*		
Products		
Heat, central or small-scale, natural gas {BR} heat production, natural gas, at boiler modulating <100kW Conseq, U*	1,00	MJ
Resources		
Materials/fuels		
Natural gas, high pressure {BR} production mix Conseq, U	0,026667	m3
Electricity/heat		
Electricity, low voltage {BR} market group for electricity, Conseq, U	0,00289	kWh
Gas boiler {GLO} market for Conseq, U	6,86E-07	p
Emissions to air		
Acetaldehyde	1,04E-09	kg
Acetic acid	1,56E-07	kg
Benzene	4,16E-07	kg
Benzo(a)pyrene	1,04E-11	kg
Butane	7,28E-07	kg
Carbon dioxide, fossil	0,05824	kg
Carbon monoxide, fossil	8,11E-06	kg
Dinitrogen monoxide	5,20E-07	kg
Formaldehyde	1,04E-07	kg
Mercury	3,12E-11	kg
Methane, fossil	2,08E-06	kg
Nitrogen oxides	1,51E-05	kg
PAH, polycyclic aromatic hydrocarbons	1,04E-08	kg
Particulates, < 2.5 um	1,04E-07	kg
Pentane	1,25E-06	kg
Propane	2,08E-07	kg
Propionic acid	2,08E-08	kg
Sulfur dioxide	5,72E-07	kg
Toluene	2,08E-07	kg

Apêndice B4 – Natural gas, high pressure {BR} production mix Conseq, U		
Products		Unit
Natural gas, high pressure {BR} production mix Conseq, U	1,00	m3
Resources		
Materials/fuels		
Natural gas, high pressure {NL} petroleum and gas production, off-shore Conseq, U	0,61	m3
Natural gas, high pressure {NL} petroleum and gas production, on-shore Conseq, U	0,39	m3

Apêndice B5 – Electricity, high voltage {BR} electricity production, wind >3MW turbine, onshoreConseq, U		
Products		Unit
Electricity, high voltage {BR} electricity production, wind, >3MW turbine, onshore Conseq, U	1,00	kWh
Resources		
Energy, kinetic (in wind), converted	3,87	MJ
Materials/fuels		
Lubricating oil {RoW} market for lubricating oil Conseq, U	5,50E-05	kg
Electricity/heat		
Wind turbine network connection, 4.5MW onshore {GLO} construction Conseq, U	7,76E-09	p
Wind turbine, 4.5MW, onshore {GLO} market for Conseq, U	7,76E-09	p
Waste to treatment		
Waste mineral oil {RoW} market for waste mineral oil Conseq, U	5,50E-05	kg

Apêndice B6 – Formic acid {BR} decarboxylative cyclization of adipic acid Conseq, U		
Products		Unit
Formic acid {BR} decarboxylative cyclization of adipic acid Conseq, U	1,00	kg
Resources		
Water, cooling, unspecified natural origin, RER	0,0071	m3
Materials/fuels		
Adipic acid {BR} production Conseq, U	0,544	kg
Electricity/heat		
Electricity, medium voltage {BR-South-eastern grid} transformation from high to medium voltage Conseq, U	0,0985	kWh
Heat, central or small-scale, natural gas {BR} heat production, natural gas, at boiler modulating <100kW Conseq, U	0,5934	MJ
Emissions to air		
Carbon dioxide, fossil	0,0502	kg
Water/m3	0,0028	m3
Emissions to water		
Water, RER	0,00437	m3

Apêndice B7 – Adipic acid {BR} production Conseq, U		
Products		Unit
Adipic acid {BR} production Conseq, U	1,00	kg
Resources		
Water, cooling, unspecified natural origin, RoW	0,0164	m3
Water, river, RoW	0,00086	m3
Water, well, RoW	0,00083	m3
Materials/fuels		
Cyclohexane {BR} production Conseq, U	0,73	kg
Nitric acid, without water, in 50% solution state {BR} Conseq, U	0,36	kg
Sodium hydroxide, without water, in 50% solution {BR} Conseq, U	0,050	kg
Sulfuric acid {BR} production Conseq, U	0,080	kg
Tap water, heat exchange	0,026	kg
Electricity/heat		
Electricity, medium voltage {BR-South-eastern grid} transformation from high to medium voltage Conseq, U	0,13	kWh
Heat, central or small-scale, natural gas {BR} heat production, natural gas, at boiler modulating <100kW Conseq, U	37,06	MJ
Emissions to air		
Dinitrogen monoxide	0,030	kg
Water/m3	0,0014	m3
Emissions to water		
Water, RoW	0,017	m3
Waste to treatment		
Wastewater, average {RoW} market for wastewater, average Conseq, U	2,70E-06	m3

Apêndice B8 – Carbon monoxide {BR} production Conseq, U		
Products		
Carbon monoxide {BR} production Conseq, U	1,00	kg
Resources		
Materials/fuels		
Chemical factory, organics {GLO} market for Conseq, U	4,00E-10	p
Electricity, medium voltage {BR-South-eastern grid} transformation from high to medium voltage Conseq, U	2,30	kWh
Heavy fuel oil {BR} heavy fuel oil production, petroleum refinery Conseq, U	0,66	kg

Apêndice B9 – Methanol {BR} production Conseq, U			
Products			
Methanol {BR} production Conseq, U		1,00	kg
Resources			
Water, cooling, unspecified natural origin, BR		0,0081	m3
Materials/fuels			
Aluminium oxide, metallurgical {RNA} aluminium oxide production Conseq, U		0,00024	kg
Copper oxide {RoW} production Conseq, U		0,000090	kg
Electricity, medium voltage {BR-South-eastern grid} transformation from high to medium voltage Conseq, U		0,074	kWh
Heat, central or small-scale, natural gas {BR} heat production, natural gas, at boiler modulating <100kW Conseq, U		6,93	MJ
Methanol factory {GLO} market for Conseq, U		3,72E-11	p
Molybdenum trioxide {GLO} production Conseq, U		0,000010	kg
Natural gas, high pressure {BR} production mix Conseq, U		0,651	m3
Nickel sulfate {GLO} production Conseq, U		0,000020	kg
Water, deionised {RoW} water production, deionised Conseq, U		0,85	kg
Zinc oxide {RoW} production Conseq, U		0,000030	kg
Emissions to air			
Methane, fossil	low. pop.	0,00098	kg
Methanol	low. pop.	0,00053	kg
Nitrogen oxides	low. pop.	0,00015	kg
Sulfur dioxide	low. pop.	1,38E-05	kg
Water/m3		0,003336	m3
Emissions to water			
AOX, Adsorbable Organic Halogen as Cl		0,0000010	kg
BOD5, Biological Oxygen Demand		0,00018	kg
Chloride		0,000002	kg
COD, Chemical Oxygen Demand		0,00049	kg
DOC, Dissolved Organic Carbon		0,00024	kg
Formaldehyde		0,00010	kg
Methanol		0,000030	kg
Phenol		0,000010	kg
Phosphorus		0,000010	kg
Suspended solids, unspecified		0,000020	kg
TOC, Total Organic Carbon		0,00024	kg
Water, GLO		0,00567	m3