



Avaliação de Ciclo de Vida de biodiesel de óleo de girassol de fitorremediação de solos

CRISTIANA SOFIA ALVES RIBEIRO

julho de 2022

AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA DE BIODIESEL DE ÓLEO DE GIRASSOL DE FITORREMEDIAÇÃO DE SOLOS

Cristiana Ribeiro
1161556

2022

Instituto Superior de Engenharia do Porto
Departamento de Engenharia Mecânica



AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA DE BIODIESEL DE ÓLEO DE GIRASSOL DE FITORREMEDIAÇÃO DE SOLOS

Cristiana Ribeiro
1161556

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Energias Sustentáveis, realizada sob a orientação da Doutora Nídia de Sá Caetano.

2022

Instituto Superior de Engenharia do Porto
Departamento de Engenharia Mecânica



JÚRI

Presidente

Doutora Florinda Figueiredo Martins

Professor Adjunto do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Orientador

Doutora Nídia de Sá Caetano

Professora Coordenadora do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Coorientador

Doutor António Augusto Areosa Martins

Doutorado de Nível Inicial, LEPABE/FEUP

Arguente

Doutora Maria Isabel da Silva Nunes

Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

AGRADECIMENTOS

Esta é uma página difícil de escrever, uma vez que, são inúmeros aqueles que contribuíram para a concretização deste trabalho. Mesmo não sendo possível nomear todos, existem alguns a quem não posso deixar de manifestar a minha gratidão. Foram anos difíceis, de muito trabalho, mas também de evolução constante.

Expresso, primeiramente, o meu agradecimento à professora Nídia, orientadora desta dissertação, pilar fundamental do meu percurso. Agradeço por toda a ajuda que me forneceu e pela disponibilidade sem igual.

Ao Doutor António Martins, coorientador desta dissertação, agradeço pelo conhecimento transmitido, pela ajuda na construção deste estudo e, com certeza, pela sua boa disposição.

À Doutora Ana Marques, deixo o meu agradecimento pelos dados fornecidos, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

À Doutora Teresa Mata, Investigadora do INEGI, não poderia deixar de agradecer por participar nas reuniões realizadas ao longo deste percurso e pelo conhecimento transmitido que, sem dúvida, fez a diferença.

Por fim, agradeço à minha família e amigos que, mesmo nos momentos mais difíceis desta jornada, nunca deixaram de me incentivar.

A todos, obrigada.

A Prof.^a Nídia de Sá Caetano, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC). Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto PHYTOENERGY-PTDC/BTA-BTA/28761/2017 (POCI-01-0145-FEDER-028761), financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e com o apoio financeiro da FCT/MCTES através de fundos nacionais (PIDDAC).



PALAVRAS CHAVE

Avaliação de ciclo de vida; Biodiesel; Biomassa de girassol; Fitorremediação; Metais pesados; Solos contaminados.

RESUMO

Esta dissertação foi realizada no âmbito da unidade curricular Dissertação/Projeto/Estágio, que integra o segundo ano do Mestrado em Energias Sustentáveis do Instituto Superior de Engenharia do Porto. A dissertação foi desenvolvida em ambiente académico, integrada no projeto PhytoEnergy.

A contaminação do solo é um problema atual, principalmente quando esta contaminação é devida a metais pesados. A fim de promover a descontaminação dos solos, têm sido estudadas alternativas menos agressivas e economicamente viáveis de remediação dos mesmos. Para o efeito, como tecnologia alternativa surge a fitorremediação. Esta técnica consiste na utilização de plantas com o intuito de diminuir a toxicidade e a concentração dos contaminantes presentes no solo ou, até mesmo, na água ou no ar.

De forma a avaliar a sustentabilidade da utilização do óleo de girassol proveniente de solos contaminados para a produção de biodiesel, realizou-se um estudo de avaliação de ciclo de vida (ACV). O estudo de ACV realizado no presente trabalho, teve como objetivo avaliar o desempenho ambiental de biodiesel produzido a partir de óleo de girassol de fitorremediação de solos contaminados com zinco e cádmio, a fim de averiguar se a utilização de sementes cultivadas em solos contaminados constitui uma boa alternativa para a valorização da biomassa resultante da fitorremediação dos referidos solos. Para a aplicação da metodologia de ACV, foram utilizadas as normas ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006, as quais serviram de guia para o desenvolvimento do trabalho prático. O estudo de ACV realizado seguiu uma abordagem *cradle-to-gate* e a unidade funcional foi definida como 1 kg de biodiesel. De forma a quantificar os impactos ambientais, utilizou-se o método *ILCD 2011 Midpoint+ V1.10 / EC-JRC Global, equal weighting*, no qual foram selecionadas dez categorias de impacto ambiental consideradas relevantes para o estudo.

Consideraram-se quatro cenários para o estudo: cenário base, o qual considerou a utilização do *Mix* energético nacional como fonte de energia e hexano 100% virgem para extração do óleo; cenário 1, o qual considerou a utilização de energia renovável fotovoltaica e hexano 100% virgem para extração do óleo; cenário 2, o qual considerou a utilização do *Mix* energético nacional como fonte de energia com hexano 80% reciclado e 20% virgem para extração do óleo; cenário 3, no qual foi combinada a utilização de energia renovável fotovoltaica e hexano 80% reciclado e 20% virgem para extração do óleo.

Conclui-se que os impactes gerados na produção de biodiesel proveniente de solo industrial (contaminado), no máximo são cerca de 35% superiores em relação aos do solo de controlo. A conclusão é semelhante em todos os cenários apresentados. De todas as etapas de produção de biodiesel, o cultivo revelou ser a que contribuiu com os maiores impactes. Os valores obtidos no cultivo não se alteraram nos diferentes cenários por dependerem apenas do consumo de água. Desta etapa, destacam-se os maiores impactes ambientais associados às categorias de impacte alterações climáticas (CC) e ecotoxicidade da água doce (FEC), as quais apresentam valores de 1,16E+02 kg CO₂ eq e 1,25E+03 CTUe para o solo de controlo e 1,56E+02 kg CO₂ eq e 1,67E+03 CTUe para o solo industrial, respetivamente. Quanto às restantes etapas envolvidas na produção de biodiesel, em todos os cenários, as categorias que registaram maiores impactes as alterações climáticas e a ecotoxicidade da água doce.

Neste estudo, determinou-se, ainda, para ambos os solos, a importância relativa dos diferentes materiais utilizados ao longo do ciclo de vida, para o cenário base e para o cenário em que se considerou a utilização de hexano 80% reciclado sem alteração da fonte energética. Desta análise, conclui-se que em ambos os cenários, o consumo de água provoca os maiores impactes, seguindo-se o hexano. Fazendo uma análise geral, comparativamente ao cenário base, os restantes cenários apresentam impactes menores em quase todas as categorias de impacte.

Deste modo, de forma a garantir a melhor utilização do solo industrial, o cenário que deve ser tomado em consideração para originar os menores impactes ambientais, é o que combina a mudança do *mix* energético nacional atual com a alteração do solvente hexano virgem para hexano 20% virgem + 80% reciclado, portanto, o último cenário.

Para concluir, é de esperar que a utilização de girassol proveniente de fitorremediação de solos contaminados na produção de biodiesel seja uma boa alternativa para evitar a utilização desnecessária de terras aráveis e para promover a reutilização de solos sem utilidade, permitindo uma valorização adicional da biomassa resultante de fitorremediação de solos contaminados, enquanto os solos não puderem ser utilizados para culturas alimentares.

KEYWORDS

Biodiesel; Life cycle assessment; Heavy metal contaminated soil; Phytoremediation; Sunflower biomass.

ABSTRACT

This dissertation was performed in the scope of the curricular unit Dissertation/Project/Internship, which integrates the second year of the Sustainable Energies Master degree from Instituto Superior de Engenharia do Porto. The dissertation was developed in an academic environment, integrated in the PhytoEnergy project.

Soil contamination is a current problem, especially when this contamination is caused by heavy metals. In order to promote soil decontamination, less aggressive and economically feasible alternatives for soil remediation have been studied. For this purpose, the concept of phytoremediation emerges as an alternative. This technique consists in the use of green plants with the purpose of decreasing the toxicity and the concentration of soil, water or air contaminants. The application of phytoremediation allows contaminated soils to be useful again, promoting sustainability concept.

In order to evaluate the sustainability of using phytoremediated soils for biodiesel production, a life cycle assessment (LCA) study was conducted. LCA is considered a suitable tool for sustainability evaluation, which allows the quantification of environmental impacts caused by a specific product/process, helping in decision making in the selection of products or processes that have less impact on the environment. Therefore, the LCA study performed in this work intended to characterize the environmental performance of the different stages of biodiesel production, in order to investigate if the use of seeds grown in phytoremediated soil are a good alternative for the reuse of contaminated land. To implement the LCA methodology, the ISO 14040:2006 and ISO 14044:2006 standards were used as a guide for the development of the practical work. The performed Life Cycle Assessment study followed a cradle-to-gate approach, where all life cycle steps were considered from raw material cultivation to the obtaining of the final product. The functional unit was defined as 1 kg of biodiesel. In order to quantify the environmental impacts, the ILCD 2011 Midpoint+ V1.10 / EC-JRC Global, equal weighting method was used, in which ten relevant environmental impact categories for the study were selected.

Four scenarios were considered for the study: baseline scenario, which considered the use of the national energy mix as the energy source and 100% virgin hexane for oil extraction; scenario 1, which considered the use of photovoltaic renewable energy and 100% virgin hexane for oil extraction; scenario 2, which considered the use of the national energy mix as the energy source with 80% recycled and 20% virgin hexane for oil extraction; scenario 3, in which the use of photovoltaic renewable energy and 80% recycled and 20% virgin hexane for oil extraction was combined.

From this study, it can be concluded that the impacts generated by biodiesel from industrial soil, in all the presented scenarios, differ at most about 35% compared to the control soil, and the impacts were always higher in the contaminated soil. Of all the biodiesel production stages, cultivation was the one that produced the greatest impacts. The values obtained in the cultivation did not change in the different scenarios because they only depend on water consumption. From this stage, the biggest environmental impacts associated with the impact categories of climate change (CC) and freshwater ecotoxicity (FEC) stand out, with values of $1.16E+02$ kg CO₂ eq and $1.25E+03$ CTUe for the control soil and $1.56E+02$ kg CO₂ eq and $1.67E+03$ CTUe for the industrial soil, respectively. As for the remaining steps involved in biodiesel production, it was unanimous that the categories that caused the most impacts were those associated with climate change and freshwater ecotoxicity.

In this study, it was also determined, for both soils, the relative importance of the different materials used throughout the life cycle, for the baseline scenario and considering the use of 80% recycled hexane without changing the energy source. From this analysis, it can be concluded that in both scenarios, water causes the greatest impacts, followed by hexane as a contributing material. Making an overall analysis, compared to the baseline scenario, the other scenarios present lower impacts in almost all impact categories.

In order to ensure the best use of industrial soil, the scenario that should be taken into consideration to cause the lowest environmental impacts, is the one that compiles the change of the national energy mix with the change of the solvent hexane 100% virgin for recycled hexane, therefore, the last scenario.

To conclude, it can be expected that the use of sunflower from phytoremediation of contaminated soils in the production of biodiesel is a good alternative to avoid unnecessary use of arable land and to promote the reuse of unused soils, allowing an additional valorization of biomass resulting from phytoremediation of contaminated soils, while the soils cannot be used for food crops.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Lista de Siglas

ACV	Avaliação de Ciclo de Vida
AICV	Avaliação de Impacte de Ciclo de Vida
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
EEA	<i>European Environment Agency</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ERASE	Agrupamento para a Regeneração Ambiental dos Solos de Estarreja
FC	Fator de Conversão
INEGI	Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
UF	Unidade Funcional

Lista de Abreviaturas

As	Arsénio
Ba	Bário
Be	Berílio
Cd	Cádmio
Cr	Crómio
g	Gramma
Hg	Mercúrio
kg	Quilograma
kg óleo/kg biodiesel	Quilograma de óleo por quilograma de biodiesel
kg etanol/kg biodiesel	Quilograma de etanol por quilograma de biodiesel
kg/ha	Quilograma por hectare
kg KOH/kg biodiesel	Quilograma de hidróxido de potássio por quilograma de biodiesel
kg MgO/kg biodiesel	Quilograma de óxido de magnésio por quilograma de biodiesel
kg/m ³	Quilograma por metro cúbico
kg sementes/kg biodiesel	Quilograma de sementes por quilograma de biodiesel
m ²	Metro quadrado
m ³	Metro cúbico
MJ/kg biodiesel	Megajoule por quilograma de biodiesel
Mo	Molibdénio
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Sb	Antimónio
Se	Selénio
U	Urânio
V	Vanádio

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - PERCENTAGEM DOS PRINCIPAIS CONTAMINANTES DO SOLO NA EUROPA (ADAPTADO DE [28]).	8
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE FITOEXTRAÇÃO (ADAPTADO DE: [35])	11
FIGURA 3 - SISTEMA DE RIZOFILTRAÇÃO (ADAPTADO DE: [34]).	11
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE FITOESTABILIZAÇÃO [36]	12
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE RIZODEGRADAÇÃO (ADAPTADO DE: [37])	12
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE FITODEGRADAÇÃO (ADAPTADO DE: [32]).....	13
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DOS MECANISMOS DE FITOVOLATILIZAÇÃO (ADAPTADO DE: [38]).....	13
FIGURA 8 - ESBOÇO DO MECANISMO DE CONTROLO HIDRÁULICO (ADAPTADO DE: [11])	14
FIGURA 9 - REAÇÃO GERAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS (ADAPTADO DE: [50]).....	20
FIGURA 10 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO POR ETAPAS (ADAPTADO DE: [5])	20
FIGURA 11 – SISTEMA CONSIDERADO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUAS FRONTEIRAS	27
FIGURA 12 – VALORES NORMALIZADOS DOS DIFERENTES IMPACTES AMBIENTAIS OBTIDOS EM CADA CATEGORIA DE IMPACTE	40
FIGURA 13 – VALORES RELATIVOS OBTIDOS PARA CADA CATEGORIA DE IMPACTE ASSOCIADA ÀS DIFERENTES ETAPAS DO CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE GIRASSOL PROVENIENTE DE A) SOLO DE CONTROLO E B) SOLO INDUSTRIAL	42
FIGURA 14 - VALORES RELATIVOS OBTIDOS PARA CADA CATEGORIA DE IMPACTE ASSOCIADA AOS DIFERENTES ITENS DO INVENTÁRIO DO CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE GIRASSOL PROVENIENTE DE A) SOLO DE CONTROLO E B) SOLO INDUSTRIAL	43
FIGURA 15 - VALORES RELATIVOS OBTIDOS PARA CADA CATEGORIA DE IMPACTE ASSOCIADA AOS DIFERENTES MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE GIRASSOL PROVENIENTE DE A) SOLO DE CONTROLO E B) SOLO INDUSTRIAL.....	43
FIGURA 16 - VALORES NORMALIZADOS DOS DIFERENTES IMPACTES AMBIENTAIS OBTIDOS EM CADA CATEGORIA DE IMPACTE	45
FIGURA 17 – COMPARAÇÃO DOS DIFERENTES IMPACTES AMBIENTAIS OBTIDOS UTILIZANDO DIFERENTES FONTES DE ENERGIA NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	47
FIGURA 18 - VALORES NORMALIZADOS DOS DIFERENTES IMPACTES AMBIENTAIS OBTIDOS EM CADA CATEGORIA DE IMPACTE	48

FIGURA 19 - VALORES RELATIVOS OBTIDOS PARA CADA CATEGORIA DE IMPACTE ASSOCIADA AOS DIFERENTES MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE GIRASSOL PROVENIENTE DE A) SOLO DE CONTROLO E B) SOLO INDUSTRIAL.....	50
FIGURA 20 - VALORES NORMALIZADOS DOS DIFERENTES IMPACTES AMBIENTAIS OBTIDOS EM CADA CATEGORIA DE IMPACTE	51
FIGURA 21 – NORMALIZAÇÃO DOS IMPACTES AMBIENTAIS EM RELAÇÃO AO CENÁRIO BASE DO SOLO DE CONTROLO, OBTIDOS NOS DIFERENTES CENÁRIOS.....	53
FIGURA 22 - NORMALIZAÇÃO DOS IMPACTES AMBIENTAIS EM RELAÇÃO AO CENÁRIO BASE DO SOLO DE CONTROLO, OBTIDOS NOS DIFERENTES CENÁRIOS.....	54
FIGURA 23 - EXCERTO DA FOLHA DE EXCEL COM O VALOR DO RÁCIO DE CARBONO CAPTURADO NO SOLO DE CONTROLO, BEM COMO DOS CÁLCULOS INTERMÉDIOS PARA O OBTER	76
FIGURA 24 - EXCERTO DA FOLHA DE EXCEL COM O VALOR DO RÁCIO DE CARBONO CAPTURADO NO SOLO INDUSTRIAL, BEM COMO DOS CÁLCULOS INTERMÉDIOS PARA O OBTER.....	76

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – CONDIÇÕES NECESSÁRIAS À APLICAÇÃO DE FITORREMEDIAÇÃO EM SOLOS CONTAMINADOS (ADAPTADO DE: [32]).....	10
TABELA 2 - PRINCIPAIS ARTIGOS SOBRE AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA ASSOCIADOS A FITORREMEDIAÇÃO (ADAPTADO DE: [12]).....	18
TABELA 3- DESCRIÇÃO DAS CATEGORIAS DE IMPACTE SELECIONADAS NO PRESENTE TRABALHO.....	29
TABELA 4 – RÁCIO DE CARBONO CAPTURADO PARA O CENÁRIO DE CONTROLO	35
TABELA 5 - RÁCIO DE CARBONO CAPTURADO PARA O CENÁRIO INDUSTRIAL	36
TABELA 6 – <i>INPUTS</i> DO CULTIVO DO GIRASSOL POR KG DE BIODIESEL PRODUZIDO.....	37
TABELA 7 – <i>INPUTS</i> DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DAS SEMENTES DE GIRASSOL POR KG DE BIODIESEL PRODUZIDO	37
TABELA 8 – <i>INPUTS</i> DA PURIFICAÇÃO DO ÓLEO POR KG DE BIODIESEL PRODUZIDO	37
TABELA 9 – <i>INPUTS</i> ASSOCIADOS AO TRANSPORTE POR KG DE BIODIESEL PRODUZIDO	38
TABELA 10 – <i>INPUTS</i> DE ENERGIA ASSOCIADOS AO PROCESSO DE MOAGEM POR KG DE BIODIESEL PRODUZIDO	38
TABELA 11 – <i>INPUTS</i> ASSOCIADOS À PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR KG DE BIODIESEL PRODUZIDO	38
TABELA 12 – APRESENTAÇÃO SÍNTESE DAS CONSIDERAÇÕES TOMADAS NOS DIFERENTES CENÁRIOS....	39
TABELA 13 – VALORES ABSOLUTOS OBTIDOS PARA O CENÁRIO BASE NAS DIFERENTES ETAPAS DO CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	41
TABELA 14 - VALORES ABSOLUTOS OBTIDOS PARA O CENÁRIO 1 NAS DIFERENTES ETAPAS DO CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	46
TABELA 15 - VALORES ABSOLUTOS OBTIDOS NO CENÁRIO 2 NAS DIFERENTES ETAPAS DO CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	49
TABELA 16 - VALORES ABSOLUTOS OBTIDOS NO CENÁRIO 3 NAS DIFERENTES ETAPAS DO CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	52
TABELA 17 – SÍNTESE DAS PRINCIPAIS CONCLUSÕES RETIRADAS DE CADA CENÁRIO APRESENTADO	55

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Enquadramento geral	1
1.2	Objetivos da Dissertação.....	3
1.3	Estrutura da Dissertação	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1	Solos contaminados	7
2.2	Fitorremediação	9
2.2.1	Técnicas de fitorremediação	10
2.2.2	Vantagens e limitações da fitorremediação.....	14
2.3	Avaliação de Ciclo de Vida.....	15
2.3.1	Estudos de ACV associados a fitorremediação.....	15
2.4	Biodiesel	19
2.4.1	Processo de produção de biodiesel.....	20
2.4.2	Estudos de ACV aplicados à produção de biodiesel	21
2.5	Conclusões e motivação do estudo realizado.....	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	Definição do objetivo, âmbito, unidade funcional e fronteiras	25
3.1.1	Objetivo e âmbito.....	25
3.1.2	Unidade Funcional.....	26
3.1.3	Fronteiras do sistema	26
3.2	Análise de Inventário de Ciclo de Vida.....	27
3.3	Carbono capturado	28
3.4	Avaliação de Impactes.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35

4.1	Caracterização da biomassa e Carbono capturado.....	35
4.2	Inventário de Ciclo de Vida	36
4.3	Cenários.....	38
4.3.1	Cenário base.....	39
4.3.2	Análise de potenciais melhorias.....	44
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	59
5.1	Conclusões	59
5.2	Sugestões de trabalhos futuros	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
	ANEXOS.....	73
	Anexo 1. Cálculo das energias consumidas durante o processo de produção de biodiesel.....	73
	Anexo 2. Cálculo da energia de transporte.....	75
	Anexo 3. Cálculo do carbono capturado	75
	Anexo 4. Cálculo do Fator de Conversão	77

INTRODUÇÃO

- 1.1 Enquadramento Geral
- 1.2 Objetivos da Dissertação
- 1.3 Estrutura da Dissertação

1 INTRODUÇÃO

A presente dissertação foi realizada no âmbito da unidade curricular Dissertação/Projeto/Estágio, que integra o segundo ano do Mestrado em Energias Sustentáveis do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Esta dissertação foi desenvolvida em ambiente académico, tendo como objetivo a realização de estudos de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV), a fim de comparar o desempenho ambiental da produção de biodiesel de girassol de fitorremediação de solos contaminados com Zn e Cd, e de solos agrícolas, sem qualquer tipo de contaminação.

Neste capítulo apresenta-se o enquadramento do tema da dissertação, bem como os objetivos da mesma. Ainda, para finalizar o capítulo, expõe-se a estrutura da dissertação.

1.1 Enquadramento geral

Ao longo dos anos, de forma a garantir a sua sobrevivência e bem-estar, o Homem, modificou o ambiente natural. No entanto, essas alterações provocadas tomaram grande dimensão, com o passar do tempo.

O rápido crescimento da população mundial resultou num aumento da utilização de combustíveis fósseis [1]. As mudanças climáticas decorrentes de atividades que recorrem ao uso deste tipo de combustível, fazem-se notar cada vez mais, podendo, o planeta, enfrentar uma mudança “potencialmente cataclísmica” se o consumo excessivo destes combustíveis não for travado [2]. A extração e a queima destes combustíveis poluem o ar e as águas e contribuem para o efeito de estufa e o aquecimento global [3]. Estas alterações ameaçam desestabilizar os ecossistemas, contribuindo para a extinção em massa dos organismos animais, bem como dos vegetais [2].

Assim, é primordial a adoção de medidas que permitam caminhar na direção de um futuro sustentável, que garanta a sobrevivência das gerações futuras.

A partir da década de 1970, a Humanidade começou a demonstrar preocupação pelo uso dos recursos naturais, tomando consciência de que os mesmos eram limitados e, por essa razão, se poderiam esgotar [2].

Neste contexto, surge como alternativa a produção e utilização de biocombustíveis como o biodiesel e o bioetanol, os quais são produzidos a partir de biomassa. Para que a biomassa possa ser utilizada para efeitos de produção de biocombustíveis, necessita de ser primeiramente cultivada. O cultivo desta biomassa é, geralmente, feito em solos

aráveis, os quais são adequados para efeitos agrícolas [4]. Contudo, a utilização destes solos para cultivo de biomassa para biocombustíveis levanta questões éticas, uma vez que, se gera competição com a utilização destes mesmos solos para produção de culturas com fins alimentares. A utilização de terra arável, água e fertilizantes na produção de biomassa para combustível em vez de alimentos, afeta não só o preço dos alimentos, mas também levanta questões de sustentabilidade [5].

Com o intuito de ultrapassar esta situação são, cada vez mais, utilizados solos contaminados. Os solos contaminados são áreas que merecem especial atenção [6]. A sua contaminação por metais pesados é uma das grandes preocupações ambientais, sendo que este tipo de contaminação pode ser provocado por causas naturais ou por atividades antropogénicas como a atividade industrial, mineração, incineração de resíduos ou uso de pesticidas [7]. Os metais pesados “são um grupo de elementos químicos com propriedades metálicas que existem naturalmente na crosta terrestre” e cuja massa volúmica é superior a 4000 kg/m³ ou cinco vezes superior à massa volúmica da água [7].

Em Portugal, existem largas áreas de solos contaminados, como resultado de atividades industriais e da deposição não controlada de resíduos produzidos pelas mesmas. No entanto, até à data, não existe legislação específica para áreas contaminadas [8]. A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) fornece, contudo, auxílios na seleção dos valores de referência para os principais contaminantes do solo, no caso de estudos de avaliação da qualidade do solo, de forma a verificar resultados alcançados com processos de remediação [9].

Alguns metais pesados como arsénico, cádmio e níquel são, ainda, sujeitos a regulamentação e controlo através do Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de setembro [7]. De forma a diminuir as concentrações destes metais pesados, bem como as suas emissões, existe um controlo das emissões nas fontes mais importantes, nas quais são impostos valores-limite de emissão através de instrumentos legais [7].

A fim de promover a descontaminação dos solos, têm sido estudadas alternativas menos agressivas e economicamente viáveis de remediação dos mesmos. Para o efeito, como alternativa surge o conceito de fitorremediação [6]. A fitorremediação consiste na utilização de plantas verdes com a finalidade de reduzir a concentração de determinados contaminantes presentes no ambiente, seja no solo ou na água, através de processos de degradação, extração, contenção ou imobilização. Esta tecnologia pode ser utilizada para remover metais pesados ou poluentes orgânicos [6], [10].

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*U.S. Environmental Protection Agency* – EPA), existem nove técnicas de fitorremediação: fitoextração, rizofiltração, fitoestabilização, rizodegradação, fitodegradação, fitovolatilização, controlo hídrico, cobertura vegetativa e tiras-tampão [11].

A fitorremediação permite que solos contaminados possam voltar a ter utilidade, contribuindo para o conceito de sustentabilidade, particularmente quando a biomassa resultante do processo puder ser valorizada, e não apenas descartada em aterros. A

avaliação de sustentabilidade é necessária para que todo o potencial desta abordagem possa ser explorado. A eficácia da fitorremediação depende da gestão do local, bem como das condições do mesmo ao longo do tempo [12].

A avaliação de ciclo de vida (ACV) é considerada uma ferramenta adequada para avaliação de sustentabilidade, e permite quantificar os impactes ambientais provocados por um determinado produto/processo, podendo auxiliar na tomada de decisão na seleção de produtos ou processos que apresentem menor impacte para o ambiente [13].

No presente estudo, a avaliação dos impactes foi aplicada ao processo de produção de biodiesel, onde as principais etapas da produção foram consideradas para o estudo de ACV.

1.2 Objetivos da Dissertação

A presente dissertação tem como objetivo a realização de estudos comparativos de avaliação de ciclo de vida de biodiesel de girassol cultivado para fitorremediação de solos contaminados e em solos não contaminados.

Neste trabalho, integrado no projeto PhytoEnergy, pretendeu-se avaliar o impacte ambiental associado à produção de biodiesel a partir de óleo de girassol e bioetanol produzido a partir dos caules de girassol, como forma integrada de fitorremediação de um solo contaminado e valorização das várias partes da biomassa resultante. De modo a poder melhor avaliar estes impactes, comparou-se com os obtidos na produção de biomassa em solo não contaminado.

Assim, tornou-se possível averiguar se a utilização de óleo de girassol cultivado para fitorremediação de solos contaminados constitui uma boa alternativa para a biomassa resultante da remediação de terreno contaminado, permitindo, desta forma, a implementação de uma solução sustentável do ponto de vista ambiental.

1.3 Estrutura da Dissertação

A dissertação divide-se em cinco capítulos. No primeiro capítulo encontra-se um breve enquadramento do trabalho, a introdução ao tema em estudo e, ainda, são apresentados os objetivos propostos para a realização da dissertação.

No segundo capítulo encontra-se a revisão bibliográfica, onde foram analisados estudos de ACV associados a fitorremediação de solos. Ainda no mesmo capítulo, aborda-se a temática da fitorremediação com maior detalhe e o processo de produção de biodiesel.

No terceiro capítulo descreve-se o trabalho experimental realizado, referindo quais os materiais e metodologias utilizadas para a realização do estudo de ACV.

No quarto capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos, interpretando-os e comparando-os entre si. No mesmo capítulo, apresentam-se oportunidades de melhoria.

No quinto capítulo enumeram-se as conclusões do trabalho e aspetos a ter em consideração em estudos futuros.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- 2.1 Solos contaminados
- 2.2 Fitorremediação
- 2.3 Avaliação de Ciclo de Vida
- 2.4 Biodiesel

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo aborda-se a problemática dos solos contaminados, apresentando-se soluções para a descontaminação dos mesmos. Como alternativa viável e de baixo custo, aborda-se a fitorremediação, sendo expostas as suas principais técnicas, vantagens e desvantagens. Seguidamente, apresenta-se a temática principal desta dissertação, na qual serão discutidos estudos de ACV associados a fitorremediação de solos. O último tópico do capítulo refere-se ao produto obtido (biodiesel) com a matéria-prima estudada (óleo de girassol) onde é descrita a produção do mesmo.

2.1 Solos contaminados

O solo é um recurso não renovável à escala humana, sendo considerado o principal reservatório de diversidade biológica, que funciona como um sistema dinâmico [14]. Como consequência da sobre-exploração do solo, este recurso começa a apresentar sinais de degradação por contaminação, impermeabilização e erosão [15].

A grande preocupação reside na degradação por contaminação, uma vez que, é uma ameaça às funções naturais do solo, um perigo para o ambiente e, essencialmente, para a saúde humana [15]. A crescente industrialização, ao longo dos anos, tornou-se a grande responsável por esta contaminação, contribuindo para o derrame de resíduos e para a deposição atmosférica de poluentes [16], [17].

Em Portugal, existem vários locais contaminados, servindo como exemplo, a zona de Estarreja, no distrito de Aveiro. A contaminação desta área deve-se, essencialmente, à atividade da indústria química que, durante anos, foi responsável pela deposição não controlada de resíduos, e pela descarga de águas residuais contaminadas [18].

O projeto ERASE (Agrupamento para a Regeneração Ambiental dos Solos de Estarreja, A.C.E.) foi iniciado no ano de 1994, com o objetivo de reduzir os impactes ambientais decorrentes dos resíduos industriais depositados no Complexo Químico de Estarreja [19], [20]. No ano de 2021, o ERASE anunciou que iria ser realizada a empreitada para remediação ambiental de terras contaminadas da vala de S. Filipe, obra essa cuja conclusão foi anunciada pela Câmara de Estarreja no mesmo ano, pelo que, atualmente, a referida vala de S. Filipe já “não se encontra contaminada” [21].

São Pedro da Cova, vila localizada no município de Gondomar, é também, um caso importante de contaminação de solos. A escombreira da mina de carvão existente nesta vila, começou a sofrer processos de autocombustão após um incêndio se propagar na sua superfície [22]. Este fenómeno teve como causa a deposição na escombreira de milhares de toneladas de resíduos perigosos, resultantes da Siderurgia Nacional,

localizada na Maia [23]. Estudos realizados nos solos abrangidos pela escombreira permitiram identificar a presença de contaminantes como antimónio, bário, urânio, arsénio, vanádio, berílio, crómio, molibdénio, chumbo e selénio (Sb, Ba, U, As, V, Be, Cr, Mo, Pb e Se, respetivamente). A contaminação destes solos levanta sérias questões, já que os mesmos podem ser, em alguns casos, utilizados para fins agrícolas, o que poderá implicar danos na saúde pública [22]. Dada a perigosidade para a saúde pública, o caso foi levado a tribunal, não sendo, ainda, conhecido o desfecho do processo [24]. Com o objetivo de remover os resíduos perigosos depositados na escombreira, foi lançado um concurso público, tendo este sido aprovado. A data de conclusão do projeto foi adiada devido à pandemia, contudo, previa-se que, no início de 2022, a remoção estivesse completa [25].

A refinaria da Galp, localizada em Matosinhos, é outro caso relevante. O complexo encerrou a sua atividade no ano de 2021, dadas as metas de redução de emissões impostas a Portugal [26]. Após a cessação da atividade, foi já apresentado um plano de limpeza dos resíduos. O documento encontra-se em análise, na posse da Agência Portuguesa do Ambiente [27].

No contexto europeu, de acordo com a Agência Europeia do Ambiente (EEA), destacam-se como contaminantes maioritários do solo os metais pesados com cerca de 35%, seguidamente os hidrocarbonetos com cerca de 29% e, os óleos minerais, com cerca de 24% (Figura 1) [16], [28].

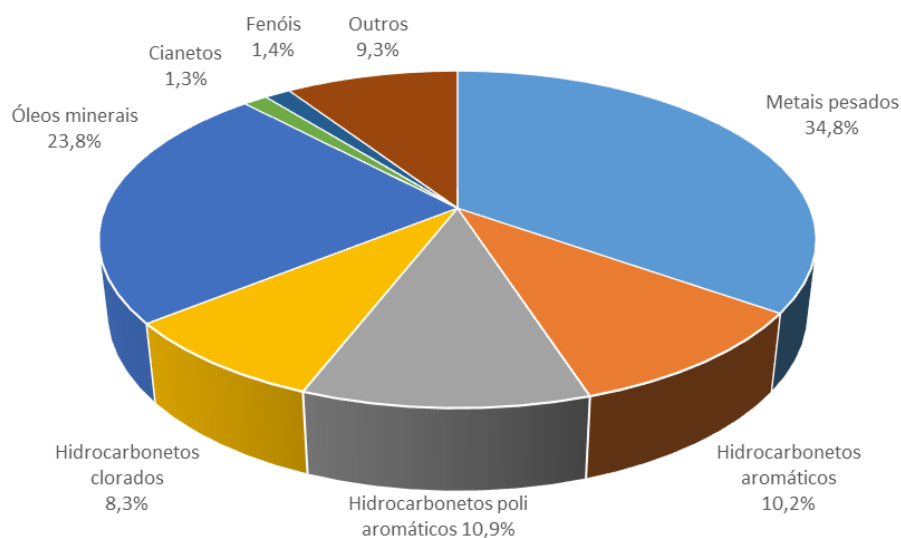


Figura 1 - Percentagem dos principais contaminantes do solo na Europa (Adaptado de [28]).

Os metais pesados são, na sua maioria, não biodegradáveis, sendo, desta forma, acumulados no meio ambiente [10]. Os mesmos, como já referido, “são um grupo de elementos químicos com propriedades metálicas que existem naturalmente na crosta terrestre” e cuja massa volúmica é superior a 4000 kg/m³ ou cinco vezes superior à massa volúmica da água [7]. Em Portugal, alguns metais pesados como arsénio, cádmio

e níquel (As, Cd e Ni, respetivamente) são sujeitos a regulamentação e controlo através do Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de setembro [7].

Os metais pesados têm efeitos adversos na saúde humana, sendo, por isso, importante monitorizar a cadeia alimentar, de forma a evitar a transferência dos mesmos para níveis tróficos superiores (bioacumulação), diminuindo, assim, os seus efeitos nocivos. No entanto, nem todos os metais pesados são considerados nocivos para a saúde humana. Os mesmos dividem-se em essenciais e não essenciais. Os metais pesados essenciais são aqueles que são necessários às funções vitais dos organismos vivos, respeitando sempre a sua concentração limite, como é o caso do ferro, manganês, cobre, zinco e níquel. Pelo contrário, os metais pesados não essenciais não têm qualquer função para o desempenho vital dos organismos vivos. São exemplos o cádmio, chumbo, arsénio, mercúrio e crómio [10]. Dos metais pesados referidos, é importante salientar que parte deles são resultantes de atividades antropogénicas e que apresentam efeitos nocivos na saúde humana, quando em concentrações indesejáveis, como o cádmio, crómio, cobre, chumbo, mercúrio e níquel [10].

Existem, contudo, técnicas para remover os metais pesados dos solos contaminados. As técnicas de remediação de solos contaminados com metais pesados podem ser realizadas *in situ* ou *ex situ*. Quando uma técnica é aplicada *in situ*, não existe a necessidade de escavar o solo, nem de o transportar para outros locais de tratamento, sendo reduzida a perturbação do mesmo. No entanto, as técnicas realizadas *in situ* dependem de condições específicas como as condições meteorológicas, permeabilidade do solo, profundidade de contaminação e potencial lixiviação. São exemplos de técnicas *in situ* a cobertura da superfície, encapsulação, extração eletrocinética, arrastamento e bio-arrastamento, imobilização química, biorremediação e fitorremediação, sendo esta última técnica a explorada no presente estudo [29].

As técnicas realizadas *ex situ* requerem escavação e transporte do solo contaminado para outro local de tratamento, exigindo, por isso, maiores custos. Contudo, o tratamento *ex situ*, é realizado em condições controladas, sendo possível obter melhores resultados num menor período de tempo. São exemplos de técnicas *ex situ* a lavagem do solo, solidificação, vitrificação e deposição em aterro [29].

2.2 Fitorremediação

A fitorremediação surge como uma alternativa sustentável à problemática da contaminação dos solos. Esta técnica consiste na utilização de plantas verdes com o intuito de diminuir a toxicidade e a concentração dos contaminantes presentes no solo ou, até mesmo, na água ou no ar [30]. A prática da fitorremediação baseia-se na seletividade que algumas espécies de plantas apresentam quando em contacto com determinados compostos [31]. Esta técnica aplica-se a compostos orgânicos como hidrocarbonetos de petróleo, solventes clorados e pesticidas, a compostos inorgânicos como nitratos, sulfitos e cianetos, e a metais pesados [6].

As plantas utilizadas para efeitos de fitorremediação devem ser tolerantes aos contaminantes, podendo crescer na sua presença sem alterar significativamente a sua taxa de crescimento. No entanto, nem todas as plantas apresentam a mesma tolerância quando em contacto com contaminantes, sendo que algumas são apenas tolerantes a um contaminante específico. Assim, torna-se importante o estudo de espécies diversificadas, de forma a garantir a remoção do contaminante desejado [6]. Algumas espécies de plantas têm, ainda, a capacidade natural de absorver grandes quantidades de metais pesados nos seus tecidos. Estas plantas são chamadas de hiperacumuladoras e, para além de apresentarem maior tolerância, conseguem suportar concentrações 100 vezes maiores de metais pesados do que uma planta não hiperacumuladora. Adicionalmente, as plantas hiperacumuladoras mostram-se menos seletivas, sendo capazes de absorver mais de um contaminante em simultâneo [6], [32]. São exemplos de plantas hiperacumuladoras a espécie *Thlaspi caerulescens*, *Haumaniastrum robertii*, *Haumaniastrum katangense*, *Thlaspi calaminare*, *Alyssum bertolonii*, *Ipomea alpina*, *Arabidopsis halleri*, entre outras [6].

Na Tabela 1 resumem-se as condições necessárias para aplicação da fitorremediação a solos contaminados.

Tabela 1 – Condições necessárias à aplicação de fitorremediação em solos contaminados (*Adaptado de: [32]*)

Pré-requisitos para aplicação de fitorremediação	
Boa capacidade de absorção e tolerância ao contaminante	Capacidade de desenvolver-se bem em condições diversas
Resistente a pragas e doenças	Boa capacidade de exsudação radicular
Fácil colheita após processo de remoção de contaminantes	Fácil controlo

2.2.1 Técnicas de fitorremediação

As técnicas de fitorremediação incluem diferentes estratégias, dependendo da natureza química e das propriedades do contaminante, bem como das características da planta. Deste modo, a fitorremediação encontra-se repartida em nove estratégias, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, sendo elas: fitoextração, rizofiltração, fitoestabilização, rizodegradação, fitodegradação, fitovolatilização, controlo hídrico, cobertura vegetativa e tiras-tampão [6], [11].

A fitoextração é uma técnica na qual se dá a absorção dos contaminantes, bem como a sua translocação e acumulação acima do solo (Figura 2) [33]. Neste processo, utilizam-se, maioritariamente plantas hiperacumuladoras, já que as mesmas, têm capacidade de armazenar grandes concentrações de certos metais [30], [33]. Estudos realizados em

diversas plantas demonstraram que este mecanismo mostra ser apropriado para remover níquel, zinco e cobre [34].

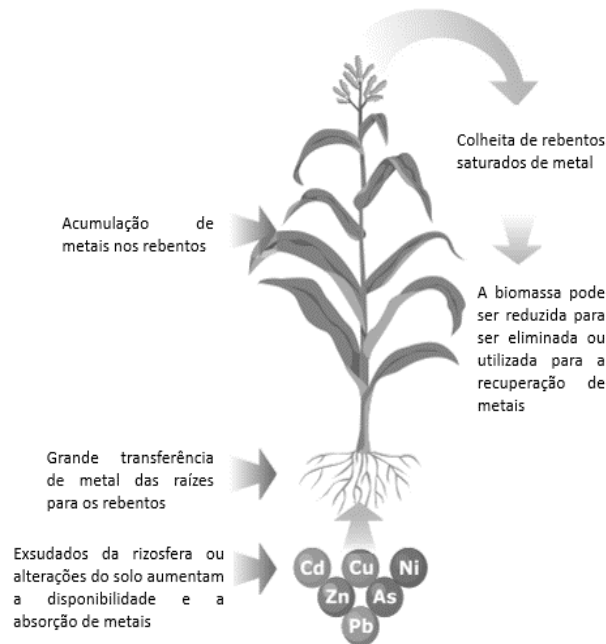


Figura 2 - Representação do mecanismo de fitoextração (Adaptado de: [35])

A rizofiltração é um mecanismo utilizado, principalmente, para remover contaminantes da água. Na prática, utiliza-se um sistema hidropónico, onde as raízes das plantas se encontram em contacto com a água e os contaminantes são absorvidos e concentrados pelas raízes. Quando as plantas se encontram saturadas, procede-se à colheita das mesmas. Plantas como *Helianthus annuus*, mais conhecida por girassol e *Brassica juncea*, a típica mostarda, são utilizadas nesta técnica dado o seu potencial para remoção de contaminantes, provocado pelos seus grandes sistemas radiculares [32], [34]. Na Figura 3, apresenta-se um sistema de rizofiltração, onde a água entra contaminada e sai limpa.



Figura 3 - Sistema de rizofiltração (Adaptado de: [34]).

A fitoestabilização consiste na utilização de plantas para imobilizar contaminantes do solo e das águas subterrâneas através de mecanismos de absorção e acumulação nas raízes, adsorção nas mesmas ou, ainda, por precipitação na rizosfera (Figura 4). O

sistema vegetal formado pelas raízes impede que os ventos espalhem os contaminantes. São exemplos de plantas com capacidade para promover a fitoestabilização a *Haumaniastrum caeruleum*, *Eragrostis spectabilis* e *Ascolepis capensis* [32], [34].

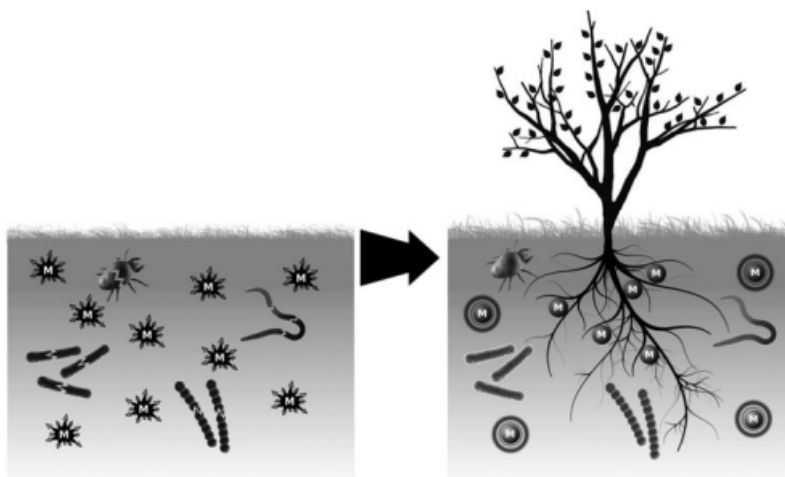


Figura 4 – Representação do mecanismo de fitoestabilização [36]

A rizodegradação ou também chamada fitoestimulação, consiste na degradação dos contaminantes nas raízes da planta. Esta ação desencadeia-se através de microrganismos presentes dentro da rizosfera. Estes microrganismos prevalecem nestas zonas dado que utilizam exsudados e metabolitos das plantas como fonte de carbono e energia. Para além da ação dos microrganismos, as plantas podem exsudar enzimas biodegradáveis [30], [33], [34]. A aplicação da rizodegradação está limitada a contaminantes orgânicos, pelo que é indicada para eliminar contaminantes como hidrocarbonetos de petróleo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, solventes clorados, pesticidas, entre outros [34]. A espécie *Canavalia ensiformes* é indicada para o mecanismo descrito [32]. O mecanismo de fitoestimulação encontra-se representado na Figura 5.

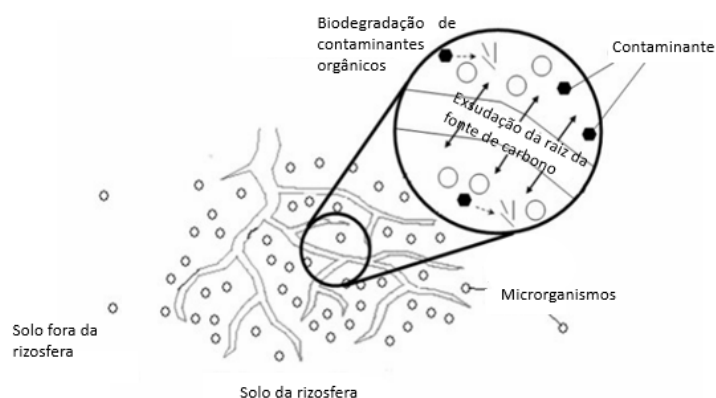


Figura 5 - Representação do mecanismo de rizodegradação (Adaptado de: [37])

A fitodegradação consiste na degradação dos contaminantes ou mineralização dos mesmos dentro de células vegetais, através de diferentes enzimas como nitrorreductases, desalogenases e lacases, como é possível observar na Figura 6 [30], [33]. Dado que os metais pesados não são biodegradáveis, é de esperar que esta técnica

possa estar limitada à remoção de contaminantes orgânicos [30]. São exemplos de espécies detentoras destas enzimas a *Populus sp.* e *Myriophyllum spicatum* [32].

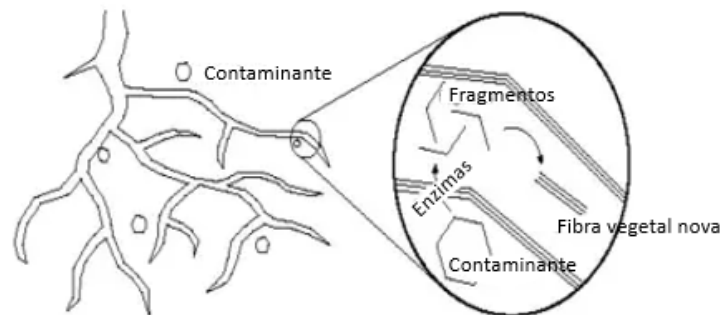


Figura 6 - Representação do mecanismo de fitodegradação (Adaptado de: [32])

A fitovolatilização consiste na absorção pelas raízes de determinadas plantas, de contaminantes de natureza volátil, como mercúrio, arsénio e selénio, onde estes são convertidos em formas não tóxicas e, posteriormente, são volatilizados para a atmosfera a partir das raízes, rebentos ou folhas [30], [33], [38]. A fitovolatilização pode ser direta ou indireta (Figura 7). Na fitovolatilização direta dá-se a libertação dos contaminantes para a atmosfera, através do caule ou tronco e folhas, por transpiração. Na fitovolatilização indireta cria-se um fluxo de contaminantes voláteis no subsolo, resultante da atividade radicular das plantas [38].

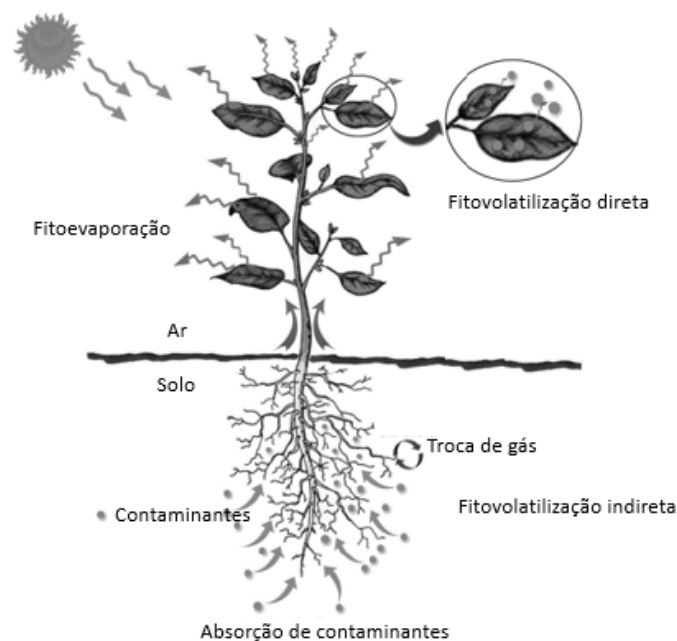


Figura 7 - Representação dos mecanismos de fitovolatilização (Adaptado de: [38])

No controlo hidráulico são utilizadas plantas freatófitas, as quais possuem grandes raízes, como é o caso de algumas árvores, e que são capazes de transpirar grandes volumes de água. Este mecanismo permite reduzir infiltrações por precipitação, com consequente diminuição da lixiviação de contaminantes na zona de aeração. Assim, reduz-se também a migração de contaminantes do local para plumas de águas

subterrâneas. O controlo hidráulico pode ser aplicado no tratamento de solos ou águas subterrâneas (Figura 8) [34].

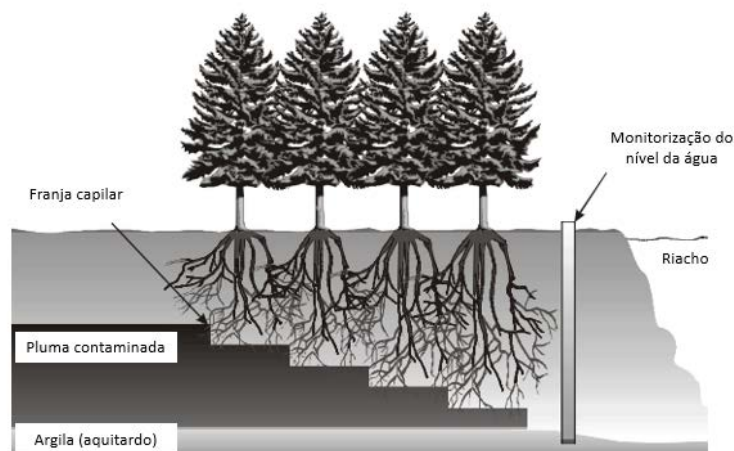


Figura 8 - Esboço do mecanismo de controlo hidráulico (Adaptado de: [11])

Uma cobertura vegetativa representa um sistema autossustentável de plantas que se desenvolvem sobre materiais que apresentam risco ambiental. A cobertura vegetativa permite diminuir o risco ambiental representado por alguns materiais e, por ser autossustentável, requer baixa manutenção. Existem dois tipos de coberturas vegetativas: cobertura para evapotranspiração e cobertura para fitorremediação [11].

As tiras-tampão são geralmente aplicadas ao longo dos cursos de água e margens dos rios, para controlar e remediar escoamentos superficiais e para evitar a contaminação das águas subterrâneas que se deslocam para o rio. Estes sistemas também podem ser instalados para evitar a migração descendente de uma pluma de água subterrânea contaminada, e para degradar contaminantes na pluma [11].

2.2.2 Vantagens e limitações da fitorremediação

Em relação a outras técnicas convencionais de remediação de solos, a fitorremediação apresenta grande potencial de utilização, uma vez que, é uma técnica realizada *in situ*, pelo que apresenta menor custo em relação a técnicas realizadas *ex situ*. Se for realizada em áreas agrícolas, o custo será ainda menor, as propriedades biológicas e físicas do solo não sofrem alteração e, em alguns casos, podem até sofrer melhorias. No caso de não haver necessidade de retirar as plantas fitorremediadoras do solo, dá-se a incorporação de matéria orgânica no mesmo; a energia utilizada no processo de fitorremediação é de fonte renovável, sendo utilizada a energia solar para a realização de fotossíntese pelas plantas; a planta poderá ter valor económico, no caso de recuperação de áreas contaminadas por metais pesados, uma vez que, é possível fazer reciclagem dos mesmos [32], [33], [38].

Contudo, a fitorremediação apresenta, ainda, algumas limitações. Esta técnica poderá ser bastante demorada, uma vez que, as plantas utilizadas para fins de fitorremediação podem levar algum tempo para conseguir eliminar completamente os contaminantes.

No que respeita à seleção de plantas para fitorremediação, ainda existe alguma dificuldade na escolha, sobretudo em relação à descontaminação de herbicidas de amplo espectro de ação ou em misturas no solo. No caso de as plantas fitorremediadoras serem ingeridas por animais, existe probabilidade de contaminação da cadeia alimentar. O crescimento das plantas está sujeito às condições climáticas, o que poderá constituir também uma desvantagem. A fitorremediação é uma técnica ainda recente e, por essa razão, a sua tecnologia ainda se encontra em desenvolvimento [32], [33], [38].

2.3 Avaliação de Ciclo de Vida

A Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta definida pelas normas internacionais ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006 para analisar e quantificar os aspetos e impactes ambientais associados a um determinado produto, atividade ou processo, ao longo da sua vida, desde a extração da matéria-prima até ao seu destino final. Esta ferramenta permite identificar, quantificar e avaliar os recursos consumidos, e todas as emissões e resíduos libertados para o ambiente. Desta forma, é possível determinar quais as etapas do ciclo de vida com maior contribuição para os impactes ambientais, podendo, assim, aplicar melhorias ou alternativas, a fim de diminuir os impactes associados [39]–[41].

Um estudo de ACV divide-se em quatro fases: definição do objetivo e âmbito; inventário de ciclo de vida (ICV); avaliação de impacte de ciclo de vida (AICV); interpretação do ciclo de vida [39]–[41].

Na fase de definição do objetivo e âmbito é definido o propósito do estudo, bem como a sua profundidade e amplitude. Nesta fase inclui-se, ainda, a unidade funcional e a fronteira do sistema.

Na fase de ICV são recolhidos todos os dados necessários para atingir o objetivo proposto, apresentando-se todos os fluxos, entradas e saídas relativos ao sistema em estudo.

Na fase de AICV são fornecidas informações adicionais que apoiem os dados recolhidos no inventário. Nesta fase são selecionadas as categorias de impacte de acordo com a análise realizada de inventário.

Na última fase de uma ACV, isto é, na interpretação do ciclo de vida, os dados recolhidos no ICV e na AICV, após serem conjugados, são alvo de interpretação de acordo com o objetivo e âmbito, de forma a serem apresentadas conclusões e realizadas tomadas de decisão [39]–[41].

2.3.1 Estudos de ACV associados a fitorremediação

Num estudo realizado na China por Nie et al. [42], foi utilizada a metodologia de avaliação de ciclo de vida para determinar os potenciais de fitorremediação de sistemas de cultivo baseados em milho, em solos com doses excessivas de fertilizantes azotados.

Este estudo teve como objetivos a avaliação da aplicação de fitorremediação num campo arável de calcário e a análise dos impactes desta mesma prática aplicada em diferentes sistemas de cultivo sobre o ambiente. Para avaliar os impactes produzidos sobre o ambiente, foram utilizados os seguintes sistemas de cultivo: milho apenas, milho + soja e milho + amendoim. A unidade funcional utilizada para comparar os efeitos dos diferentes sistemas de cultivo sobre o ambiente foi o rendimento da bioprodutividade [42]. A análise dos resultados mostrou que intercalar milho com soja e amendoim reduz os efeitos adversos no ambiente da aplicação de fertilizantes azotados. Para além disso, intercalar culturas mostrou-se conveniente e eficaz para a fitorremediação dos campos contaminados com azoto. O estudo mostrou, ainda, que o método de ACV pode ser uma boa abordagem para a análise do impacte ambiental no que respeita à gestão de fertilizantes nos campos agrícolas [42].

Num outro estudo realizado por Suer e Andersson-Sköld [43] na Suécia, foi plantado *Salix viminalis*, conhecido habitualmente como salgueiro, em solo contaminado. Ao longo do estudo realizou-se uma avaliação de ciclo de vida, de forma a comparar os impactes resultantes do cultivo com uma remediação através de produção de biocombustível ou através de escavação e despejo tradicional. Este estudo teve como objetivos avaliar a extensão dos benefícios ambientais da produção de biomassa em comparação com a atual prática sueca de escavação para remoção do solo contaminado, e identificar os processos com maior impacte ambiental, de forma a poder promover melhorias nesses mesmos processos [43]. Assim, as consequências ambientais da remediação do solo através de produção de biocombustível ou através de escavação e reenchimento foram comparadas utilizando a ACV. O salgueiro foi cultivado *in-situ* num depósito de petróleo desativado, como um tratamento de fitorremediação. Os dados de escavação e reenchimento foram estimados com base na experiência. Uma área com 5000 m² foi utilizado como unidade funcional [43]. A remediação por escavação e reenchimento revelou maiores impactes no ambiente, sobretudo pelo despejo em aterro sanitário e pelo transporte de solo contaminado e material de re-enchimento [43].

Um outro estudo foi realizado por Witters et al. [44], com o objetivo de examinar o potencial energético e de redução de CO₂ do cultivo de algumas culturas em terras contaminadas com cádmio, chumbo e zinco. A análise foi baseada num caso de estudo na região de Campine, na Bélgica, onde os solos se encontravam contaminados. Para o efeito, realizou-se uma avaliação de ciclo de vida, de forma a mostrar que para culturas como salgueiro, milho e colza, a fitorremediação, quando utilizada para produção de biomassa como fonte de energia renovável, poderia contribuir para a redução de CO₂. Neste estudo foi utilizada como unidade funcional "um hectare de terra que pode ser utilizado com segurança" [44]. Do estudo realizado, concluiu-se que a fitorremediação, quando utilizada para a produção de energia renovável, poderia reduzir o CO₂, constituindo uma vantagem em relação às tecnologias convencionais de remediação que, geralmente, emitem CO₂ através da utilização de equipamentos. Para além disso, os resultados obtidos no estudo contribuem para uma tomada de decisão suportada em

critérios de sustentabilidade, sobre qual a cultura mais indicada para ser aplicada em solos contaminados com metais pesados [44].

Foi realizado por Vigil et al. [45], um estudo para avaliar o potencial da fitorremediação aplicada a campos contaminados com metais pesados, de forma a perceber se esta técnica é uma solução sustentável para recuperar “campos castanhos”. A investigação teve como objetivos entender como a utilização da biomassa gerada como matéria-prima para a co-digestão anaeróbia, contribui para a sustentabilidade de projetos de fitorremediação e, ainda, entender qual o contributo da distância entre o local de produção e o ponto de gestão da biomassa e as suas implicações para o desempenho ambiental da fitorremediação de metais pesados. Para efeitos de investigação, foi examinado um caso nas Astúrias, no norte de Espanha, onde a terra foi poluída com chumbo (Pb). Com base neste caso, foi avaliado um cenário de fitorremediação, através de uma ACV, usando o ReCiPe como método para a avaliação do impacto do ciclo de vida. Foi utilizada como unidade funcional um hectare de solo descontaminado [45].

O cenário base utilizou a biomassa produzida em solo contaminado como matéria-prima para um digestor anaeróbio produtor de biogás. O cenário base foi comparado com dois cenários alternativos: um cenário que considera a deposição da biomassa produzida em aterro, e o outro que considera a escavação do solo contaminado, a sua deposição em aterro, e o reenchimento do local com solo não contaminado. Foi realizada uma análise de sensibilidade utilizando diferentes rendimentos de biomassa e biogás, e utilizando diferentes distâncias entre o local e o centro de valorização/descarga de biomassa [45]. Os resultados obtidos mostraram que os impactes causados durante as atividades agrícolas e a valorização da biomassa foram compensados pela produção de biogás como alternativa à produção de gás natural. Para além disso, verificou-se que não havendo valorização da biomassa produzida, torna-se discutível a sustentabilidade da fitorremediação. A fitorremediação pode contribuir para a sustentabilidade quando utilizada para recuperar solos poluídos com metais pesados. A distância entre o local e o centro de processamento da biomassa não foi um fator importante para determinar a sustentabilidade da tecnologia, desde que as distâncias fossem inferiores a 300 km. No entanto, a distância até ao aterro ou até à fonte de solo intacto foi um fator chave na tomada de decisão para utilização da fitorremediação [45].

Num estudo mais recente, concretizado por L. Lin et al. [46], realizou-se uma fitoextração através de espécies de *Chenopodium formosanum* nativa de Taiwan e *Pennisetum purpureum*, para remover metais pesados como crómio, níquel e cobre, e procedeu-se a uma avaliação de ciclo de vida para comparar os desempenhos ambientais da fitoextração e da remediação convencional para dois locais contaminados [46].

De forma a avaliar os impactes ambientais produzidos por ambas as técnicas, utilizou-se o método *IMPACT 2002+ v2.12* com recurso ao *software SimaPro 8.2*. O método utilizado analisou quatro tipos diferentes de danos: saúde humana, qualidade do ecossistema, alterações climáticas e recursos. Selecionaram-se como unidades

funcionais uma “operação única de escavação-e-reenchimento” e uma “operação de fitorremediação com a duração de um ano” [46].

Assumindo um ano de crescimento, foram feitas três colheitas e a biomassa recolhida foi enviada para os incineradores municipais mais próximos. A fitoextração realizada por ambas as plantas, demonstrou desempenhos ambientais superiores aos métodos convencionais de remediação de locais contaminados. No entanto, certas condições físicas, químicas e sociais específicas do local podem ainda favorecer os métodos convencionais de remediação. O menor consumo de combustível e a subsequente emissão de carbono favoreceram também a fitorremediação como uma medida de remediação mais sustentável. A reutilização energética da biomassa recuperada a partir da fitorremediação tornou esta técnica ainda mais sustentável [46].

Na Tabela 2 encontra-se uma síntese dos artigos anteriormente referidos.

Tabela 2 - Principais artigos sobre avaliação de ciclo de vida associados a fitorremediação (*Adaptado de: [12]*)

Referência	Ano	Localização	Descrição	Unidade Funcional
[42]	2010	China	Aplicação de uma ACV para avaliar os efeitos de sistemas de cultivo na remediação do solo com doses excessivas de fertilizantes	Rendimento da bioprodutividade
[47]	2011	Suécia	Comparação de impactes provocados por técnicas de fitorremediação e técnicas tradicionais, através de uma ACV	5000 m ²
[48]	2012	Bélgica	Avaliar o potencial de redução de CO ₂ do cultivo de salgueiros em terrenos contaminados	Um hectare de terra
[45]	2015	Espanha	Avaliar o potencial da fitorremediação aplicada a campos contaminados com metais pesados e gestão da biomassa	Um hectare de solo descontaminado
[46]	2021	Taiwan	Estudo de ACV realizado para comparar os desempenhos ambientais da fitoextração e da remediação convencional para dois locais contaminados	Operação única de escavação-e-reenchimento e operação de fitorremediação com duração de um ano

2.4 Biodiesel

O biodiesel é um combustível formado por ésteres (metílicos, etílicos ou propílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa) de ácidos gordos, sendo considerado uma fonte de energia renovável, com potencial para substituir o gásóleo derivado do petróleo [1], [49].

O biodiesel apresenta-se como um bom substituto do gásóleo, uma vez que, para além de ter propriedades muito semelhantes a este, é um combustível biodegradável e apresenta baixa toxicidade. Adicionalmente, o biodiesel provoca menos emissões de combustão, dado que o CO₂ produzido por este processo pode ser reciclado pelo processo de fotossíntese na produção de nova matéria-prima (biomassa), criando-se um ciclo de carbono neutro, pelo que não há uma contribuição significativa para o aquecimento global [1], [50]. A presença de uma quantidade significativa de oxigénio no biodiesel contribui também para que a taxa de combustão seja acelerada, minimizando a produção de poluentes, tais como partículas em suspensão, monóxido de carbono (CO), e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos [50].

O biodiesel pode ser utilizado na sua forma mais pura, sendo denominado assim por B100, ou pode ser misturado com gásóleo. As misturas são designadas como "B" seguidas por um número que indica a percentagem de biodiesel. A utilização do biocombustível puro ou a sua incorporação no gásóleo, obrigam a que o biodiesel seja caracterizado e obedeça às especificações da norma europeia NP EN 14214, de forma a garantir a qualidade do mesmo [5]. A norma NP EN 14214 descreve os requisitos e métodos de teste para FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*) que é o tipo mais comum de biodiesel, produzido por via metílica. A norma referida não se aplica a este biocombustível produzido por via etílica [49], [51].

Embora o metanol seja o álcool usado mais frequente e industrialmente para a produção de biodiesel, a sua origem é, geralmente, não renovável, pelo que, nesse caso, o biodiesel não deveria ser considerado um combustível 100% renovável. Deste modo, como o etanol é um álcool também muito reativo, mas de origem renovável, faz sentido utilizar-se etanol para a produção de biodiesel, para usar apenas matérias-primas de origem renovável no processo.

As propriedades do biodiesel dependem das condições de produção, bem como do tipo de álcool e, sobretudo, da oleaginosa utilizada. O biodiesel pode ser classificado em primeira, segunda, terceira ou quarta geração, mediante a matéria-prima que é utilizada para a sua produção [52]. O biodiesel de primeira geração é obtido a partir de produtos alimentares próprios para consumo, como é o caso do óleo vegetal. O biodiesel de segunda geração é obtido a partir de produtos não alimentares, como óleo vegetal residual ou biomassa não-alimentar. O biodiesel de terceira geração obtém-se através da utilização de microrganismos, como é o caso das microalgas. A quarta geração de biodiesel já implica manipulação genética de organismos vegetais, de forma a obter culturas com maior rendimento [53].

2.4.1 Processo de produção de biodiesel

O biodiesel pode ser obtido através da reação de transesterificação entre lípidos, óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal com um álcool na presença de um catalisador, seja este um ácido, uma base ou, até mesmo, enzimas [5]. Na Figura 9 apresenta-se a reação geral do processo de transesterificação de óleos vegetais.

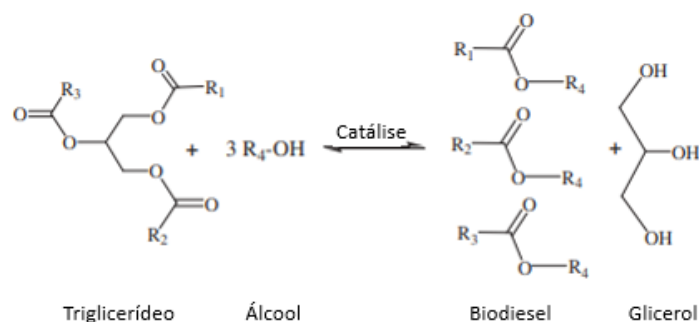


Figura 9 - Reação geral de transesterificação de óleos vegetais (*Adaptado de:* [50])

Durante o processo de transesterificação ocorrem três reações consecutivas reversíveis, onde os triglicerídeos se convertem em éster de álcool e diglicerídeos e estes, por sua vez, são convertidos em éster de álcool e monoglicerídeos. Os monoglicerídeos são, então, convertidos em éster de álcool e glicerol. Por cada triglicerídeo que reage, ocorre a formação de três moléculas de éster (biodiesel) [5], [50]. A Figura 10 apresenta o esquema desta cadeia de reações.

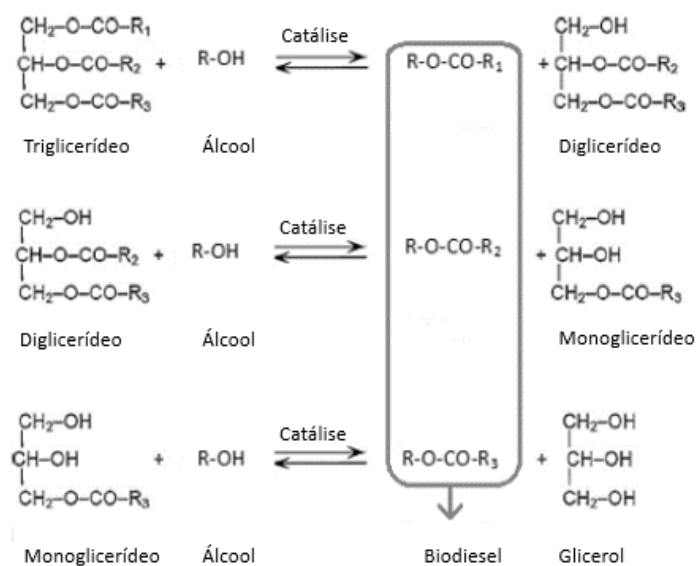


Figura 10 - Reação de transesterificação por etapas (*Adaptado de:* [5])

Em suma, da reação de transesterificação resultam ésteres de ácidos gordos (80-90%) que representam o biodiesel e, glicerol entre 10 e 20%. O glicerol é considerado um subproduto da reação e, por essa razão, pode ser aproveitado para diversos fins [49]. O

glicerol é um composto não tóxico, comestível e biodegradável, utilizado como matéria-prima em produtos farmacêuticos, cosméticos, tabaco, têxteis ou alimentos. Devido ao seu valor comercial, é importante que este seja obtido com elevada pureza [5].

2.4.2 Estudos de ACV aplicados à produção de biodiesel

Foi realizado um estudo de ACV na Tailândia por Harris et al. [54], com o objetivo de investigar a produção de biodiesel de girassol de baixo consumo em solos de minas abandonadas, a partir de detritos de mineração de carvão tratados com resíduos de bauxite. A utilização de solos de minas abandonadas para produção de biodiesel foi comparada com outros métodos tradicionais, nos quais se realiza a remoção completa dos resíduos da mina de carvão [54].

A unidade funcional selecionada para a realização da ACV foi a produção de biodiesel por unidade de área, expressa em kg de biodiesel por hectare de terra de minas abandonadas (kg/ha). Uma pilha de resíduos de uma mina de carvão de 26 ha localizada em *Mather* foi utilizada como modelo de localização. Uma pesquisa permitiu estimar um rendimento de sementes de girassol de 500 kg/ha, com posterior produção de 190 kg de biodiesel por hectare [54].

A análise baseou-se em dois intervalos de tempo, de forma a quantificar os impactos cumulativos do primeiro e do vigésimo ano, ambos analisados nas mesmas condições de inclusão da melhoria inicial da terra e de transporte dos resíduos de bauxite até à unidade de produção de biodiesel. Para determinar os impactos provocados neste estudo, utilizou-se o método *TRACI 2.1 V1.01.*, onde se consideraram as seguintes categorias de impacto: depleção da camada de ozono, aquecimento global, poluição atmosférica, acidificação, eutrofização, carcinogénicos, não carcinogénicos, efeitos respiratórios, ecotoxicidade e depleção de combustíveis fósseis [54].

Os resultados obtidos permitiram concluir que os impactos ambientais se mostraram significativos dada a correção/melhoramento inicial do solo, no entanto, quando estes impactos são comparados a processos de reparação completa de terras de minas abandonadas e a atividades semelhantes de produção de combustível, os impactos ambientais globais ao longo de um ciclo de produção de vinte anos são menores. A matéria-prima de girassol cultivada em solos de minas abandonadas para produção de biodiesel, parece ser uma alternativa favorável para valorização destes solos, quando desenvolvida num período mínimo de vinte anos [54].

Outro estudo de ACV foi realizado por Requena et al. [55], com o objetivo de analisar as diferentes etapas de produção de biodiesel adequado ao consumo da unidade de produção, de forma a quantificar os impactos ambientais causados ao longo de todo o processo de produção.

Para efeitos do estudo, foram utilizadas sementes de girassol, sementes de soja e sementes de colza. O processo dividiu-se em produção de sementes, secagem e preparação das mesmas, extração dos óleos e refino dos mesmos. A unidade funcional selecionada foi 1 kg de biocombustível. Para a avaliação dos impactos ambientais

utilizou-se o método *Eco-Indicator 99*, no qual foram selecionadas as seguintes categorias de impacto: carcinogénicos, efeitos respiratórios orgânicos, efeitos respiratórios inorgânicos, alterações climáticas, radiação ionizante, depleção da camada de ozono, ecotoxicidade, acidificação, eutrofização, uso da terra, minerais e combustíveis fósseis [55].

Conclui-se que de todos os processos envolvidos na produção de biocombustíveis, a etapa de produção das matérias-primas, apresenta um maior impacto ambiental, em praticamente todas as categorias de impacto estudadas. A produção de girassol é, no entanto, a que produz os maiores impactos. Por outro lado, observou-se que, a produção de colza e girassol tem uma contribuição positiva para as alterações climáticas [55].

2.5 Conclusões e motivação do estudo realizado

Conforme referido anteriormente, a fitorremediação de solos é uma técnica interessante, económica e potencialmente sustentável, para a descontaminação de solos contaminados com metais pesados. No entanto, a biomassa que resulta nesses processos retém parte dos contaminantes, pelo que não pode ser introduzida na cadeia alimentar. Restam, assim, como destino potencial para esta biomassa, a sua deposição em aterro (a opção menos desejável, mas a mais frequente), a sua utilização como matéria-prima para biocombustível sólido, em sistemas centralizados de produção de energia a biomassa, cujo custo é elevado, e com baixa eficiência energética, ou ainda a produção de biocombustíveis (gasosos e líquidos), que podem ser armazenados e utilizados apenas quando necessários.

Na literatura consultada não se encontram frequentemente estudos de avaliação de ciclo de vida de produção de biocombustíveis produzidos a partir de biomassa cultivada em solos contaminados.

Neste trabalho, integrado no projeto PhytoEnergy, pretendeu-se assim avaliar o impacto ambiental associado à produção de biodiesel a partir de óleo de girassol e bioetanol produzido a partir dos caules de girassol, como forma integrada de fitorremediação de um solo contaminado e valorização das várias partes da biomassa resultante. De modo a poder melhor avaliar estes impactos, comparou-se com os obtidos na produção de biomassa em solo não contaminado. O catalisador utilizado para a produção do biodiesel estudado foi uma base, conforme usado industrialmente.

Assim, no presente estudo, existem duas gerações de biodiesel: pode ser de primeira ou de segunda geração, uma vez que, foi obtido através de óleo vegetal extraído das sementes de girassol de solos agrícolas, mas também da fitorremediação de solos contaminados, os quais não podem ser utilizados para fins alimentares.

MATERIAIS E MÉTODOS

- 3.1 Definição do objetivo, âmbito, unidade funcional e fronteiras
- 3.2 Análise de Inventário de Ciclo de Vida
- 3.3 Carbono capturado
- 3.4 Avaliação de Impactes

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrita a aplicação da metodologia de Avaliação de Ciclo de Vida, ACV, ao caso de estudo analisado neste trabalho, que pretende avaliar a influência da contaminação de solos nos impactos ambientais associados à produção de biodiesel a partir de óleo de girassol de fitorremediação de solos. Esta metodologia segue as diretivas definidas nas normas ISO 14040 [56] e ISO 14044 [57], consensualmente consideradas como sendo as mais adequadas para a realização de estudos de ACV.

De acordo com as normas acima referidas, e conforme explicitado anteriormente, a metodologia de ACV compreende quatro etapas fundamentais: definição do objetivo e âmbito; inventário de ciclo de vida (ICV); avaliação de impacto de ciclo de vida (AICV); interpretação do ciclo de vida [39]–[41].

3.1 Definição do objetivo, âmbito, unidade funcional e fronteiras

Na fase de definição do objetivo e âmbito – o objeto (produto ou processo) de estudo é definido. Esta fase incluiu o propósito do estudo, as suas aplicações e o seu público-alvo. A unidade funcional é também definida e as fronteiras do sistema são caracterizadas.

3.1.1 Objetivo e âmbito

O presente estudo tem como objetivo principal avaliar e analisar os impactos ambientais associados à produção de biodiesel a partir de óleo de girassol cultivado para fitorremediação de solos, e comparar os resultados com os obtidos para o biodiesel de óleo de girassol produzido em solos não contaminados. Para o efeito, foi cultivado girassol: a) em solo proveniente de Estarreja, localização de um cluster industrial com uma forte presença da indústria química, e que se considera contaminado por atividades industriais; e b) em solo não contaminado da zona do Porto. As culturas foram feitas em solo colocado em *big-bags* de 1 m³, em estufa, na zona do Porto. Como as condições climáticas são similares entre os dois locais, visto terem condições climáticas e de solo similares (distam cerca de 55 km os locais de origem dos solos), assume-se que esses efeitos são pouco significativos quando comparados com os efeitos da contaminação dos solos.

O estudo é atributivo, visto que apenas se consideraram os impactos ambientais associados a um produto específico, neste caso biodiesel, e não às consequências resultantes da sua produção, como por exemplo a redução dos impactos ambientais potenciais resultantes da contaminação dos solos e/ou na produção de biodiesel. Em

relação ao enquadramento geográfico, consideram-se, na medida do possível, condições portuguesas (em particular usando o *mix* elétrico nacional) e europeias.

Neste estudo, pretende-se, ainda, avaliar quais as etapas do processo de produção de biodiesel que provocam maiores impactos ambientais, de forma a poder propor e avaliar melhorias no processo, para melhorar o seu desempenho ambiental.

Como resultado da ACV realizada, também será possível, averiguar se a utilização de óleo de girassol de fitorremediação de solos contaminados para produção de biodiesel, é uma alternativa mais sustentável do ponto de vista ambiental.

3.1.2 Unidade Funcional

A unidade funcional (UF) usada num estudo de ACV deverá ser definida tomando em conta qual é a função do sistema, e qual é o objetivo e âmbito do estudo. Assim, tomando em conta o produto obtido, a unidade funcional selecionada para o produto em análise foi 1 kg de biodiesel. A unidade funcional (UF) é a unidade de referência à qual todos os fluxos internos, entradas e saídas do sistema da ACV estão relacionados, e permite minimizar a dependência dos impactos ambientais em função das dimensões do sistema, em particular da capacidade de produção [41]. A seleção da unidade funcional possibilita, também, uma leitura e interpretação global dos resultados mais simples, e permite ainda comparar os resultados obtidos com os valores reportados na literatura, de modo a averiguar o desempenho ambiental da produção biodiesel, usando matéria-prima obtida no processo de fitorremediação de solos contaminados. No entanto, neste estudo, a comparação dos resultados será apenas realizada entre o biodiesel produzidos nos dois tipos de solo, uma vez que, dada a escala da produção de biodiesel, não foram encontrados na literatura valores comparáveis.

3.1.3 Fronteiras do sistema

A avaliação dos impactos ambientais da produção de biodiesel segue uma abordagem *cradle-to-gate*, considerando os passos do ciclo de vida desde o cultivo da matéria-prima até à obtenção do produto final, como se pode observar na Figura 11. Nesta figura é possível identificar quais são os fluxos de entrada de materiais e energia no sistema, assim como os fluxos de saída de resíduos e energia. Entre as diferentes partes do sistema há fluxos internos de materiais, em particular sementes entre o cultivo do girassol e a extração do óleo, mistura óleo com hexano entre a extração de óleo e o rotavapor onde se faz a recuperação do hexano e separação do óleo para posterior processamento, e óleo antes da transesterificação (não representados na Figura 11).

A Figura 11 encontra-se dividida em duas partes, correspondendo a: a) todo o processo de produção de biodiesel; e b) uma ampliação da etapa de “produção e processamento do girassol”, a qual inclui todas as etapas desde o cultivo até ao processamento prévio à extração.

Da análise realizada, foram excluídas as etapas associadas à colheita, secagem e armazenagem, uma vez que, não foi possível obter dados para quantificar os

correspondentes impactes associados. Adicionalmente, da análise realizada, excluíram-se os *outputs* associados à biomassa residual da etapa do cultivo, ao farelo e calor desperdiçado na etapa da extração do óleo, e ainda, à glicerina e calor desperdiçado resultantes da transesterificação. O calor desperdiçado é implicitamente incluído nos *inputs* de energia.

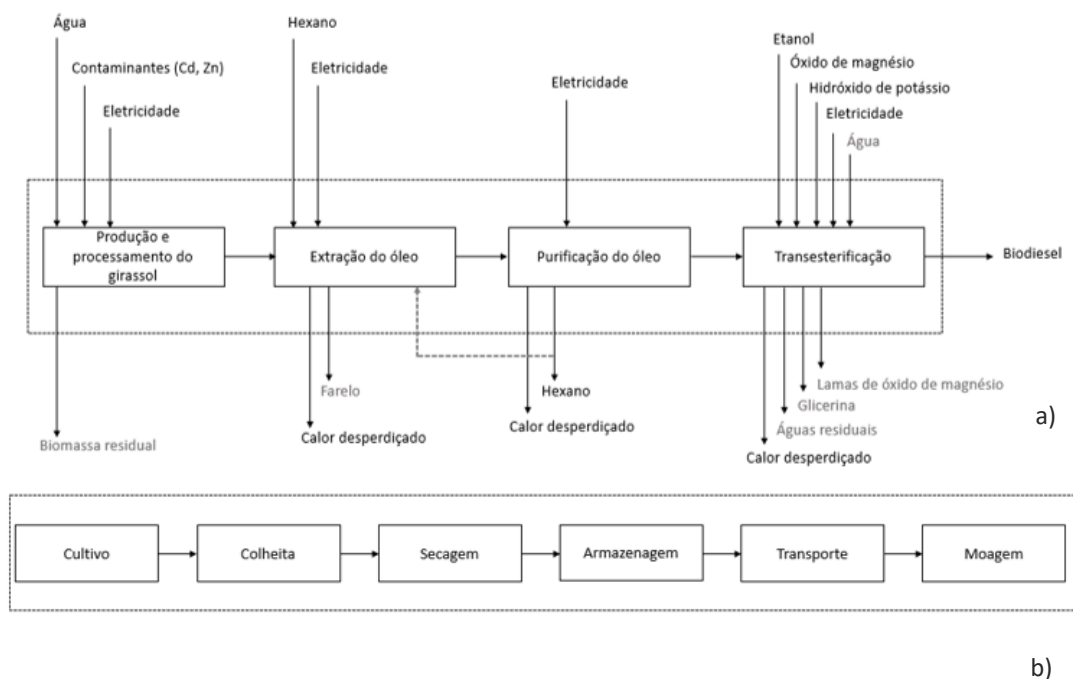


Figura 11 – Sistema considerado do processo de produção de biodiesel e suas fronteiras

3.2 Análise de Inventário de Ciclo de Vida

No inventário de ciclo de vida (ICV) são contabilizados os consumos de matéria-prima, materiais, água e de energia usados no sistema, assim como os resíduos (águas residuais e emissões) gerados no processo. Os dados recolhidos para realizar o inventário devem ser o mais aproximado possível da realidade. Neste estudo, os dados foram obtidos do trabalho experimental da produção de biodiesel em laboratório, no âmbito do projeto PhytoEnergy [58], podendo estes ser considerados como dados primários. Os dados foram ajustados à unidade funcional selecionada neste trabalho, assumindo uma variação linear entre a escala laboratorial e a escala necessária para se obter 1 kg de biodiesel, tanto para cultivo em solo de controlo (sem contaminação) como para cultivo em solo contaminado. Visto que apenas o produto biodiesel foi obtido, não foi necessário fazer procedimentos de alocação.

Os dados relativos ao consumo de energia foram obtidos considerando os equipamentos utilizados e a potência dos mesmos, sendo a forma como estes foram calculados apresentada no Anexo 1. O consumo de água foi contabilizado considerando, essencialmente, as necessidades do cultivo do girassol. De modo a complementar os dados experimentais, recorreu-se, ainda a dados adicionais (secundários) obtidos na

base de dados de inventário *EcoInvent V 3.5*. No transporte, considerou-se a deslocação da matéria-prima até ao laboratório, assumindo uma distância média de 50 km. No Anexo 2 é possível consultar o cálculo da energia associada ao transporte.

De acordo com a Figura 11, a fase de ciclo de vida da utilização do biodiesel produzido no processo não foi tomada em conta. Assim neste estudo o inventário de ciclo de vida deve tomar em conta o carbono capturado pelas plantas e que foi incorporado no óleo. A descrição da forma como este foi estimado é feita na subsecção 3.3.

3.3 Carbono capturado

O dióxido de carbono (CO_2) é um dos principais gases que contribuem para o efeito de estufa, e desse modo para as mudanças climáticas, com os correspondentes impactos ambientais, sociais e económicos. A captura e utilização de carbono surge como uma abordagem favorável para reduzir as emissões líquidas deste gás, ou mesmo para alcançar a neutralidade carbónica, visto considerar-se que os biocombustíveis estão integrados no ciclo de carbono [59].

O carbono capturado resulta do crescimento da biomassa. Esta captação de carbono é resultante do processo de fotossíntese realizado pelas plantas, na qual estas captam CO_2 da atmosfera para gerar biomassa usando também água, e libertando O_2 para a atmosfera [59]. Assim, é necessário estimar a quantidade de carbono capturado, que corresponde a uma entrada no sistema, de modo a fazer um inventário o mais rigoroso possível das entradas e saídas.

O valor do carbono capturado pode ser estimado conhecendo a composição do óleo extraído das sementes, em particular as percentagens em massa de cada ácido gordo presente no óleo. Esse valor pode ser determinado por cromatografia ou outra técnica analítica adequada, ou então obtido da literatura.

Conhecida a massa total de óleo, m_o , a massa de cada ácido gordo, m_i , pode ser obtida usando a expressão $m_i = m_o x_i$, em que x_i representa a fração mássica de cada ácido gordo.

Usando a massa molecular de cada óleo é possível estimar a quantidade de moles de cada ácido gordo presente na mistura, n_i , que é igual a $n_i = MM_i * m_i$, sendo MM_i a massa molecular do ácido gordo i . Conhecendo a fórmula química de cada ácido, o número de moles de carbono associado a cada ácido gordo, nc_i , é calculado pela seguinte fórmula: $nc_i = n_i * c_i$, em que c_i é o número de átomos de carbono numa molécula do ácido gordo i .

A quantidade total de moles de átomos de carbono presente no óleo, nc_T , é obtida somando os valores de nc_i para cada um dos ácidos gordos presentes na mistura. Esse valor deverá agora ser convertido em massa, bastando para isso multiplicar nc_T por 44, que é a massa molecular do dióxido de carbono. No Anexo 3, a informação descrita, encontra-se disponível para consulta.

3.4 Avaliação de Impactes

Tomando em consideração os termos do inventário de ciclo de vida que se espera serem os dominantes, numa primeira fase foram selecionadas as categorias de impacto ambiental consideradas como sendo as potencialmente mais relevantes. Numa segunda fase, os indicadores, que quantificarão cada uma das categorias de impacto ambiental, deverão ser calculados usando uma metodologia de avaliação de impacto ambiental, que deverá ser o mais consensual e atual possível, além de outros fatores relevantes.

Tomando em conta que se estão a usar dados primários obtidos numa unidade experimental, é possível assumir que os impactes ambientais resultantes da geração de energia, em particular eletricidade, vão ser o fator dominante. A maior parte das metodologias existentes pode ser usada nestas condições, tendo neste trabalho sido selecionado o método *ILCD 2011 Midpoint+ V1.10 / EC-JRC Global, equal weighting* com as seguintes categorias de impacto ambiental:

- Alterações climáticas (CC);
- Depleção da camada de ozono (OD);
- Formação de ozono fotoquímico (POF);
- Acidificação (AD);
- Eutrofização terrestre (TE);
- Eutrofização da água doce (FE);
- Eutrofização marinha (ME);
- Ecotoxicidade da água doce (FEC);
- Depleção de água doce (WRD);
- Depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis (MFRRD).

As categorias de impacto selecionadas vão de encontro às categorias utilizadas no projeto PhytoEnergy.

Na Tabela 3 são descritas as categorias de impacto selecionadas, fazendo-se também uma breve descrição destas e da sua relevância para o sistema.

Tabela 3- Descrição das categorias de impacto selecionadas no presente trabalho

Categoria	Unidade	Descrição
Alterações climáticas [60]	kg CO ₂ eq	Emissão de uma determinada quantidade de gases com efeito de estufa, resultando no aumento da concentração atmosférica de gases com efeito de estufa que, por sua vez, leva ao aumento da temperatura média global. Como consequência deste aumento, são estimados danos na saúde humana e nos ecossistemas.

Categoria	Unidade	Descrição
Depleção de ozono [60]	kg CFC ⁻¹¹ eq	Destruição da camada de ozono devido às emissões antropogênicas CFCs e óxidos de azoto. A diminuição da concentração atmosférica de ozono leva ao aumento da radiação ultravioleta (UV), provocando efeitos negativos na saúde humana e ecossistemas.
Formação de ozono fotoquímico [60]	kg NMVOC eq	Poluição atmosférica que gera aerossóis primários e secundários na atmosfera. A formação de ozono é um processo complexo que depende das condições meteorológicas e das concentrações de NO _x e NMVOCs. O aumento da concentração de ozono provoca danos na saúde humana e na vegetação, com consequente redução do crescimento e da produção de sementes.
Acidificação [60]	molc H ⁺ eq	Deposição atmosférica de substâncias inorgânicas, tais como sulfatos, nitratos e fosfatos, alterando a acidez do solo e da água. Como consequência, os ecossistemas sofrem danos.
Eutrofização terrestre [61]	molc N eq	Deposição de emissões atmosféricas de compostos azotados, como por exemplo óxidos de azoto provenientes de processos de combustão e amoníaco proveniente da agricultura, resultando em danos nos ecossistemas
Eutrofização da água doce [60]	kg P eq	Ocorre devido à descarga de nutrientes, no solo ou em água doce. A absorção de fósforo (P) causa crescimento excessivo de algas, com impactos profundos em ecossistemas de corpos água doce, como lagos e albufeiras.
Eutrofização marinha [60]	kg N eq	Ocorre devido ao escoamento e lixiviação de nutrientes das plantas do solo, e à descarga dos mesmos nos sistemas fluviais ou marinhos, e o subsequente aumento dos níveis de nutrientes. Assume-se o azoto (N) como sendo o nutriente limitante nas águas marinhas.
Ecotoxicidade da água doce [61]	CTUe	Acumulação na cadeia alimentar humana (exposição), e toxicidade (efeito) de produtos químicos tóxicos. A emissão causa dano nos ecossistemas e na saúde humana.
Depleção de água doce [60]	m ³ água eq	Falta de recursos de água doce disponíveis suficientes para satisfazer a procura de água.
Depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis [61]	kg Sb eq	Consequências futuras da extração de recursos, relevantes nas geração de energia devido ao grande consumo.

Para a quantificação dos impactes ambientais associados ao ciclo de vida do biodiesel de girassol de fitorremediação de solos utilizou-se como base de dados a *Ecoinvent V 3.5*.

O cálculo do indicador correspondente às mudanças climáticas deverá tomar em conta o valor estimado do carbono capturado, subtraindo esse valor ao valor do indicador calculado pelo *software*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- 4.1 Caracterização da biomassa e Carbono capturado
- 4.2 Inventário de Ciclo de Vida
- 4.3 Cenários

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos do estudo de ACV que decorrem das fases do ciclo de vida do biodiesel de girassol. Ainda, neste capítulo, discutem-se os resultados obtidos e apresentam-se oportunidades de melhoria.

4.1 Caracterização da biomassa e Carbono capturado

O girassol, cientificamente denominado *Helianthus annuus* L., é uma planta cujas sementes são ricas em óleo. Esta oleaginosa mostra-se bastante interessante, uma vez que é adaptável, pelo que apresenta facilidade de desenvolvimento em ambientes diversos, podendo tolerar uma vasta gama de temperaturas, sejam altas ou baixas e, ainda, *stress* hídrico [62], [63].

O óleo extraído das sementes de girassol é composto, essencialmente, por ácido oleico e linoleico. A extração de óleos vegetais é tradicionalmente realizada utilizando solventes orgânicos, como o n-hexano [63].

Para o cenário de controlo, resumem-se na Tabela 4 os dados obtidos considerando a massa de óleo extraída - 18,3 g - e a percentagem relativa de cada ácido gordo.

O rácio de carbono capturado obtido, considerando o fator de conversão (FC) foi de 2,78.

Tabela 4 – Rácio de carbono capturado para o cenário de controlo

Ácidos gordos	Teor (%)	Massa de ácido gordo (g)	Número de moles CO ₂ (mol)	Massa de CO ₂ capturado (kg)
Ácido mirístico (C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	0,04	0,00732	0,000449	0,0000197
Ácido palmítico (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	4,96	0,908	0,0566	0,00249
Ácido palmitoleico (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)	0,07	0,0128	0,000806	0,0000354
Ácido esteárico (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	2,80	0,512	0,0324	0,00143
Ácido oleico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	49,10	8,99	0,572	0,0252
Ácido linoleico (C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	41,72	7,63	0,490	0,0216
Ácido araquídico (C ₂₀ H ₃₂ O ₂)	0,05	0,00915	0,000601	0,0000264
Ácido linolénico (C ₁₈ H ₃₀ O ₂)	0,17	0,0311	0,00201	0,0000885
TOTAL				0,0508
TOTAL C/FC				2,78

Para o cenário industrial, os dados apresentados na Tabela 5 foram obtidos considerando a massa de óleo extraída – 13,725 g – e a percentagem relativa de cada ácido gordo.

O rácio de carbono capturado obtido, considerando o FC foi de 2,78.

Tabela 5 - Rácio de carbono capturado para o cenário industrial

Ácidos gordos	Teor (%)	Massa de ácido gordo (g)	Número de moles CO ₂ (mol)	Massa de CO ₂ capturado (kg)
Ácido mirístico (C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	0,04	0,00549	0,000337	0,0000148
Ácido palmítico (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	4,96	0,681	0,0425	0,00187
Ácido palmitoleico (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)	0,07	0,00961	0,000604	0,0000266
Ácido esteárico (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	2,80	0,384	0,0243	0,00107
Ácido oleico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	49,10	6,74	0,429	0,0188950
Ácido linoleico (C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	41,72	5,73	0,368	0,0161708
Ácido araquídico (C ₂₀ H ₃₂ O ₂)	0,05	0,00686	0,000451	0,0000198
Ácido linolénico (C ₁₈ H ₃₀ O ₂)	0,17	0,0233	0,00151	0,0000664
			TOTAL	0,0381
			TOTAL C/FC	2,78

4.2 Inventário de Ciclo de Vida

Durante o período de crescimento do girassol, realizou-se uma rega diária com 10 L de água por cada m² de solo, num intervalo de 180 dias. Por cada m² de solo de controlo, foram obtidas 62,57 g de sementes. No solo industrial, por cada m² foram obtidas 51,92 g de sementes.

Como referido no capítulo anterior, os resultados serão apresentados por unidade funcional. A unidade funcional selecionada foi “1 kg de biodiesel”. Assim, tomando como base a produtividade em sementes por m² de solo e o correspondente rendimento em óleo que posteriormente foi convertido a biodiesel, são necessários 3,42 kg_{sementes}/kg_{biodiesel} no solo controlo e 3,78 kg_{sementes}/kg_{biodiesel} no solo industrial. Para obter estes valores por unidade funcional, calculou-se primeiramente o fator de conversão (FC). Obteve-se um FC de 54,65 para o solo controlo e 72,86 para o solo industrial. O FC foi utilizado no cálculo de todos os restantes *inputs*, *outputs* e fluxos. O cálculo do fator de conversão encontra-se no Anexo 3.

Na Tabela 6 apresentam-se os inputs relativos à etapa do cultivo, por unidade funcional.

Tabela 6 – *Inputs* do cultivo do girassol por kg de biodiesel produzido

<i>Inputs</i>	Quantidade		Unidade
	Controlo	Industrial	
Água	98163	130885	kg água/kg biodiesel

A extração do óleo das sementes de girassol via Soxhlet foi realizada com o solvente n-hexano. Cada 10 g de sementes foram extraídas com 200 mL de n-hexano com o auxílio de uma manta de aquecimento.

Os inputs desta etapa encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – *Inputs* da extração do óleo das sementes de girassol por kg de biodiesel produzido

<i>Inputs</i>	Quantidade		Unidade
	Controlo	Industrial	
Hexano	44,8	49,6	kg hexano/kg biodiesel
Eletricidade	24,2	26,8	MJ/kg biodiesel

Posteriormente à extração em Soxhlet, foi realizada uma destilação no rotavapor. O rotavapor operou a uma temperatura constante de 60 °C à pressão de 360 mbar (usando uma bomba de vácuo, Vacuum Pump V-700), a fim de diminuir o ponto de ebulição do hexano (69 °C). Os *inputs* podem ser consultados na Tabela 8. Da purificação, resulta o óleo de girassol puro. Do solo de controlo, cada 62,57 g_{sementes}/m² resultou em 20 mL_{óleo}/m². Do solo industrial, cada 51,92 g sementes por m² resultou em 15 mL_{óleo}/m². Para ambos os solos, circula no sistema um fluxo de 1 kg óleo/kg biodiesel.

Tabela 8 – *Inputs* da purificação do óleo por kg de biodiesel produzido

<i>Inputs</i>	Quantidade		Unidade
	Controlo	Industrial	
Hexano	44,8	49,6	kg hexano/kg biodiesel
Eletricidade	24,1	26,6	MJ/kg biodiesel

Após ser realizada a purificação do óleo extraído, perde-se uma parte do hexano utilizado no processo. Foram assumidas perdas de 20%, sendo que 80% do hexano pode voltar a ser inserido no sistema, necessitando apenas de 20% de hexano virgem para realizar nova extração, para compensar as perdas durante a obtenção do óleo. Para determinar a energia necessária à etapa do transporte da biomassa para o local de

processamento, foi assumida uma distância de 50 km. A energia gasta neste processo, encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9 – *Inputs* associados ao transporte por kg de biodiesel produzido

<i>Inputs</i>	Quantidade		Unidade
	Controlo	Industrial	
Energia de transporte	0,171	0,189	tkm/kg _{biodiesel}

Para determinar a energia gasta no processo de moagem, considerou-se um moinho com uma potência de 1100 W, a triturar num intervalo de tempo de 1 minuto (valor assumido). Com efeito, na Tabela 10, encontram-se os *inputs* de energia obtidos nesta etapa.

Tabela 10 – *Inputs* de energia associados ao processo de moagem por kg de biodiesel produzido

<i>Inputs</i>	Quantidade		Unidade
	Controlo	Industrial	
Energia	4,33	5,77	MJ/kg _{biodiesel}

Na etapa da transesterificação, utilizou-se, por cada 2,5 mL de óleo, 1 mL de etanol (CH₃CH₂OH) 47,8 mg de hidróxido de potássio (KOH) e 10,8 mg de óxido de magnésio (MgO). Ainda, nesta etapa, para se gerar a reação entre o álcool e o óleo, foi utilizada uma manta de aquecimento, a qual aqueceu a mistura até 75 °C. Os *inputs* desta etapa, podem ser consultados na Tabela 11.

Tabela 11 – *Inputs* associados à produção de biodiesel por kg de biodiesel produzido

<i>Inputs</i>	Quantidade		Unidade
	Controlo	Industrial	
Etanol	0,316	0,316	kg _{etanol} /kg _{biodiesel}
Hidróxido de potássio	0,0191	0,0191	kg _{KOH} /kg _{biodiesel}
Óxido de magnésio	0,00432	0,00432	kg _{MgO} /kg _{biodiesel}
Eletricidade	0,580	0,636	MJ/kg _{biodiesel}

4.3 Cenários

Nesta subsecção expõem-se os diferentes cenários considerados no presente estudo. Primeiramente, apresenta-se o cenário base, no qual se considera a utilização de energia proveniente do *mix* energético nacional e hexano 100% virgem para a extração do óleo.

Num cenário posterior, os resultados são apresentados considerando apenas a mudança da fonte de energia utilizada no cenário base para energia renovável fotovoltaica. O terceiro cenário (2) apresentado, considera a mudança do solvente hexano, utilizando-se para determinação de impactes 80% de hexano reciclado em substituição de hexano 100% virgem, considerando como fonte de energia o *mix* energético nacional. Por último, apresenta-se o cenário que combina a mudança do *mix* energético nacional para energia renovável fotovoltaica com a alteração do solvente hexano 100% virgem para hexano 80% reciclado. Na Tabela 12 apresenta-se um resumo das considerações tomadas nos diferentes cenários.

Tabela 12 – Apresentação síntese das considerações tomadas nos diferentes cenários

Cenário	Considerações
Base	<i>Mix</i> energético nacional; produção em solo agrícola e produção em solo contaminado; 100% hexano virgem
1	Energia renovável fotovoltaica; produção em solo agrícola e produção em solo contaminado; 100% hexano virgem
2	<i>Mix</i> energético nacional; produção em solo agrícola e produção em solo contaminado; 80% hexano reciclado + 20% hexano virgem
3	Energia renovável fotovoltaica; produção em solo agrícola e produção em solo contaminado; 80% hexano reciclado + 20% hexano virgem

4.3.1 Cenário base

O cenário base deste estudo corresponde a todos os impactes ambientais gerados através da utilização da energia do *mix* português. Este cenário inclui a apresentação dos impactes ambientais normalizados, gerados pelo processo de produção de biodiesel, a apresentação dos valores absolutos dos impactes obtidos nas diferentes etapas principais do ciclo de vida (cultivo, moagem, extração e transesterificação) para os solos de controlo e industrial, a análise da importância relativa de cada etapa de ciclo, bem como da importância relativa dos diferentes itens de inventário e dos diferentes materiais utilizados ao longo de todo o processo.

Na Figura 12 apresenta-se uma comparação entre os impactes ambientais obtidos para o solo de controlo e para o solo industrial, através da normalização dos valores obtidos em relação ao controlo.

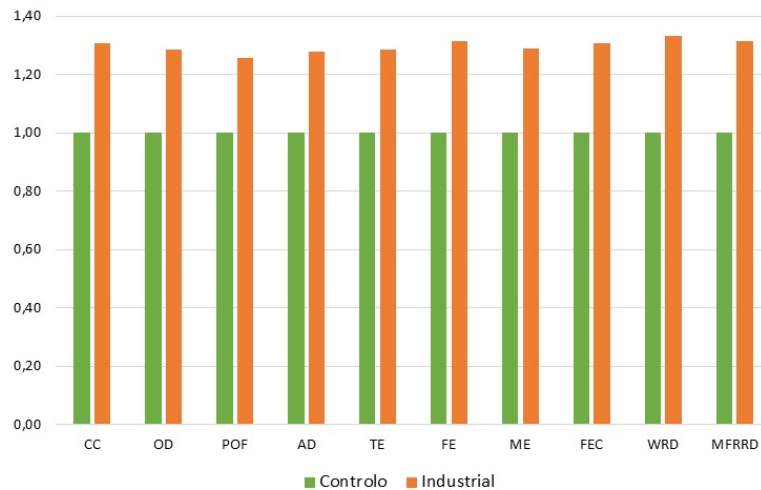


Figura 12 – Valores normalizados dos diferentes impactes ambientais obtidos em cada categoria de impacte

Analisando a Figura 12, é evidente a diferença entre os valores obtidos para o solo de controlo e para o solo industrial. Os impactes ambientais foram todos mais elevados quando se produziu biodiesel de girassol proveniente de um solo industrial. Os valores obtidos para o solo industrial apresentam uma diferença máxima de cerca de 35% em relação ao controlo.

Na Tabela 13, os impactes associados a cada etapa do processo de produção de biodiesel, encontram-se listados em valores absolutos.

Da análise da Tabela 13, conclui-se que os impactes associados ao biodiesel de solo de controlo e de solo industrial, não apresentam diferenças significativas. Da etapa do cultivo, destacam-se os maiores impactes ambientais associados às categorias de impacte das alterações climáticas (CC) e da ecotoxicidade da água doce (FEC), as quais apresentam valores de $1,16E+02$ kg CO₂ eq e $1,25E+03$ CTUe para o solo de controlo e $1,56E+02$ kg CO₂ eq e $1,67E+03$ CTUe para o solo industrial, respetivamente. Quanto à moagem, destaca-se apenas a categoria de impacte da ecotoxicidade da água doce com valores de $3,87E$ CTUe para o solo de controlo e $5,15E$ CTUe para o solo industrial. Esta etapa apresenta menores impactes por considerar apenas uma pequena parte da energia gasta na moagem das sementes. Da etapa da extração são também destacadas as categorias de impacte das alterações climáticas e da ecotoxicidade da água doce, com valores de $1,68E+01$ kg CO₂ eq e $1,22E+02$ CTUe para o solo de controlo e $1,86E+01$ kg CO₂ eq e $1,36E+02$ CTUe para o solo industrial, respetivamente. As etapas de purificação e extração destacam a mesma categoria com os maiores impactes, sendo ela, uma vez mais, a ecotoxicidade da água doce.

Tabela 13 – Valores absolutos obtidos para o cenário base nas diferentes etapas do ciclo de vida da produção de biodiesel

Categoria de impacte	Cultivo		Moagem		Extração		Purificação		Transesterificação	
	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial
CC	1,16E+02	1,56E+02	4,69E-01	6,26E-01	1,68E+01	1,86E+01	2,61E+00	2,89E+00	4,68E-01	4,89E-01
OD	4,00E-05	5,33E-05	1,70E-08	2,26E-08	1,09E-05	1,20E-05	9,44E-08	1,04E-07	1,65E-08	1,72E-08
POF	2,52E-01	3,36E-01	1,47E-03	1,95E-03	1,21E-01	1,33E-01	8,15E-03	9,01E-03	2,05E-03	2,11E-03
AD	5,84E-01	7,79E-01	4,27E-03	5,69E-03	1,60E-01	1,78E-01	2,37E-02	2,63E-02	2,16E-03	2,35E-03
TE	9,45E-01	1,26E+00	5,31E-03	7,08E-03	2,09E-01	2,31E-01	2,96E-02	3,27E-02	3,61E-03	3,85E-03
FE	7,10E-02	9,46E-02	1,56E-04	2,08E-04	4,53E-03	5,01E-03	8,68E-04	9,60E-04	2,02E-04	2,09E-04
ME	9,56E-02	1,28E-01	5,02E-04	6,69E-04	1,95E-02	2,16E-02	2,79E-03	3,09E-03	3,38E-04	3,60E-04
FEC	1,25E+03	1,67E+03	3,87E+00	5,15E+00	1,22E+02	1,36E+02	2,15E+01	2,38E+01	2,65E+00	2,82E+00
WRD	1,67E+01	2,23E+01	2,48E-03	3,30E-03	2,51E-02	2,78E-02	1,38E-02	1,52E-02	1,16E-03	1,27E-03
MFRD	1,03E-02	1,37E-02	3,85E-06	5,13E-06	8,41E-04	9,31E-04	2,14E-05	2,37E-05	1,72E-05	1,74E-05

Na Figura 13, apresentam-se os gráficos a) e b) onde é possível observar a importância relativa das principais etapas do ciclo de vida da produção de biodiesel.

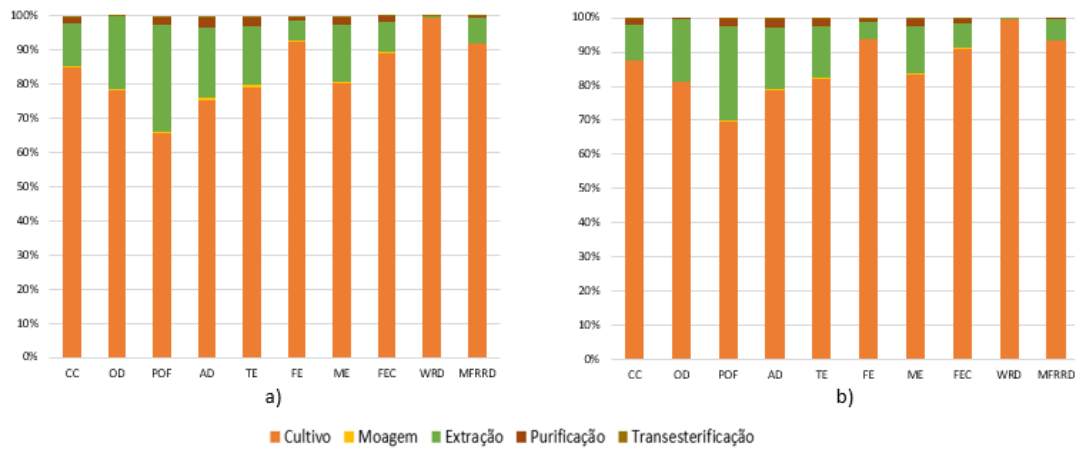


Figura 13 – Valores relativos obtidos para cada categoria de impacto associada às diferentes etapas do ciclo de vida da produção de biodiesel de girassol proveniente de a) solo de controlo e b) solo industrial

Observando a Figura 13, é possível verificar que as etapas que promovem maiores impactos ambientais são o cultivo e a extração, tendo as etapas da moagem, purificação e transesterificação pesos desprezáveis, tanto para o solo de controlo como para o solo industrial. Por comparação dos gráficos a) e b), verifica-se que ambos os solos utilizados originam impactos semelhantes. A maior diferença destaca-se no impacto associado à depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis (MFRRD), onde se verifica, para a etapa do cultivo, um maior impacto provocado quando é utilizado solo industrial, o que se deve provavelmente à menor produtividade areal deste solo, originando um maior consumo de recursos por unidade funcional.

A etapa do cultivo é a fase do ciclo de vida com impactos ambientais mais elevados, sendo responsável por mais de 70% dos impactos gerados em todas as categorias de impacto, devido à quantidade de água utilizada neste processo. Foram utilizados grandes volumes de água para o crescimento do girassol e, por essa razão, todas as categorias de impacto são influenciadas.

A extração tem, também, um peso significativo nos impactos ambientais gerados, uma vez que, neste processo, os impactos associados derivam de uma grande quantidade de energia e hexano, elementos fundamentais para o sucesso da extração do óleo.

Nos gráficos a) e b) da Figura 14, observa-se a importância relativa dos impactos globais associados a cada item do inventário (materiais, energia, tratamento de águas e transporte) associados, ao biodiesel proveniente de girassol de solo de controlo e de solo industrial, respetivamente.

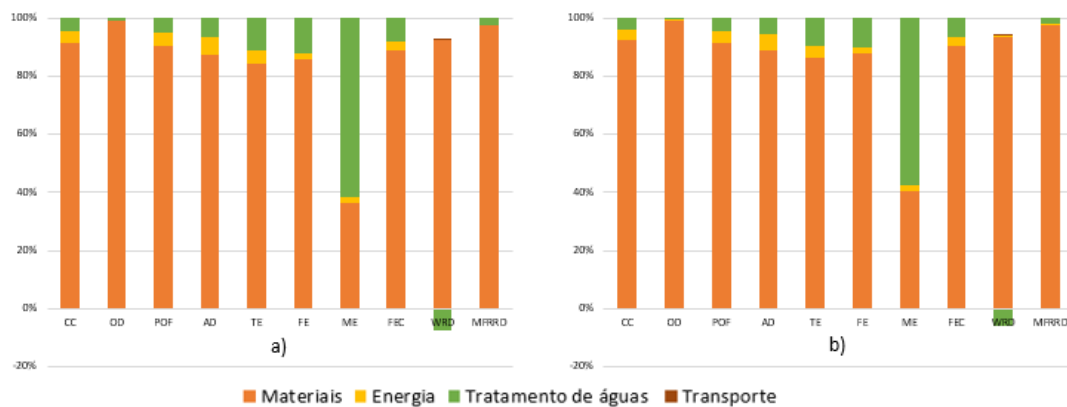


Figura 14 - Valores relativos obtidos para cada categoria de impacte associada aos diferentes itens do inventário do ciclo de vida da produção de biodiesel de girassol proveniente de a) solo de controlo e b) solo industrial

Verifica-se, por observação dos referidos gráficos, que os materiais e o tratamento de águas são os itens do inventário com maior peso nos impactes provocados. O transporte, quando comparado a estes dois itens, apresenta um peso tão inferior que parece insignificante. A energia, por outro lado, apresenta impactes insignificantes em algumas categorias de impacte, como a depleção da camada de ozono (OD), depleção de água doce (WRD) e depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis, no entanto, nas restantes categorias de impacte analisadas, os impactes provocados pelo consumo de energia não se mostram indiferentes. Nas categorias de impacte de depleção da camada de ozono (OD) e depleção de água doce (WRD) é dominante o item dos materiais, sendo que o mesmo é responsável por mais de 90% dos impactes ambientais causados. Na categoria de impacte da eutrofização marinha (ME), o tratamento de águas é dominante, sendo responsável por cerca de 60% dos impactes associados.

A importância relativa dos diferentes materiais utilizados ao longo do ciclo de vida, encontra-se na Figura 15, a qual se encontra dividida em dois gráficos a) e b), associados, ao biodiesel proveniente de girassol de solo de controlo e de solo industrial, respetivamente.

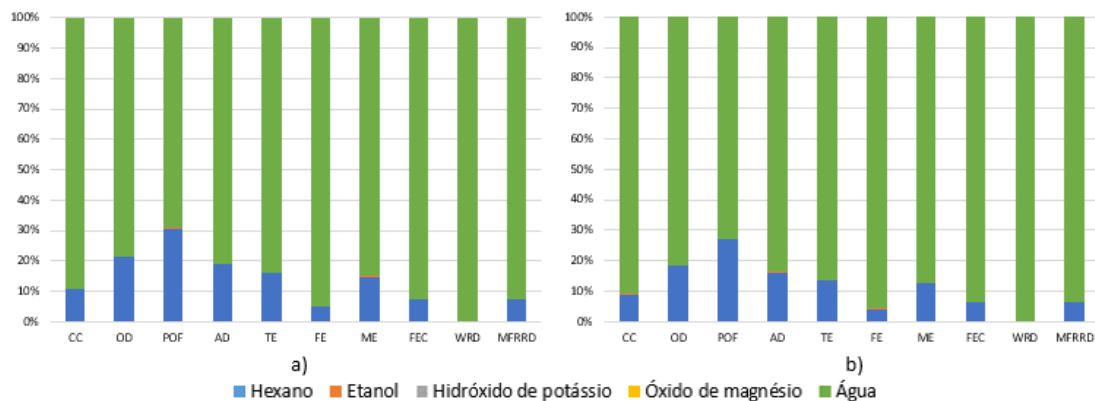


Figura 15 - Valores relativos obtidos para cada categoria de impacte associada aos diferentes materiais utilizados na produção de biodiesel de girassol proveniente de a) solo de controlo e b) solo industrial

Por observação do gráfico a) e b) da Figura 15, é de notar que a água e o hexano são os materiais com maior contribuição para os impactes ambientais. Este resultado seria o esperado, uma vez que, foram utilizadas grandes quantidades de água e hexano, comparativamente a outros materiais como o etanol, o hidróxido de potássio e o óxido de magnésio (utilizado apenas na secagem do biodiesel). Na categoria de impacte da depleção de água doce, a água é o material dominante, sendo responsável por cerca de 100% dos impactes causados. Entre o gráfico a) correspondente ao solo de controlo e o gráfico b) correspondente ao solo industrial não existem diferenças significativas.

4.3.2 Análise de potenciais melhorias

Nesta subsecção apresentam-se os cenários possíveis de promover melhorias no processo de produção de biodiesel. Esta subsecção engloba, por isso, o cenário com a alteração do *mix* energético nacional para energia renovável fotovoltaica, a mudança do solvente hexano 100% virgem para hexano 80% reciclado com 20% de hexano virgem e a mudança do solvente hexano 100% virgem para hexano 80% reciclado com 20% de hexano virgem combinado com energia renovável fotovoltaica.

4.3.2.1 Mudança do *mix* energético nacional para eletricidade renovável fotovoltaica

Neste cenário apresentam-se os impactes ambientais normalizados em relação ao solo de controlo, bem como os valores absolutos dos impactes obtidos nas diferentes etapas do ciclo de vida da produção de biodiesel para os solos de controlo e industrial. Ainda, neste cenário, apresenta-se uma comparação do mesmo com o cenário base, através de uma escalação dos impactes obtidos ao longo do processo, variando a fonte de energia. Todos os gráficos apresentados nesta divisão foram elaborados alterando apenas a fonte de energia para eletricidade de natureza renovável fotovoltaica.

Na Figura 16 apresenta-se uma comparação entre os impactes ambientais obtidos para o solo de controlo e para o solo industrial, substituindo a fonte de energia fóssil por energia renovável. A Figura 16 foi obtida através da normalização dos valores obtidos em relação aos valores do solo de controlo.

Analisando a Figura 16, é visível a diferença entre os valores obtidos para o solo de controlo e para o solo industrial. Os impactes ambientais foram todos mais elevados quando se utilizaram sementes de girassol de um solo industrial. Os valores obtidos para o solo industrial apresentam uma diferença máxima de cerca 35% em relação ao solo de controlo.

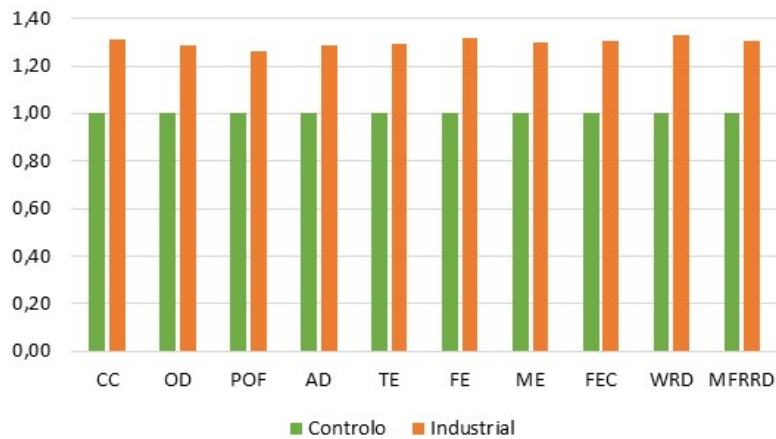


Figura 16 - Valores normalizados dos diferentes impactes ambientais obtidos em cada categoria de impacte

Tal como para o cenário base, também para o cenário alternativo com alteração da fonte de energia, são apresentados na Tabela 14 os valores absolutos dos impactes ambientais, obtidos em cada etapa do ciclo de vida.

Comparando os valores obtidos apresentados na Tabela 14, correspondentes ao cenário com utilização de *mix* energético renovável com os valores da Tabela 13, correspondentes ao cenário base com utilização de *mix* energético nacional, é de notar que os impactes ambientais da Tabela 14 são menores em todas as categorias de impacte de todas as etapas do ciclo de vida, à exceção da etapa do cultivo, cujos impactes estão associados apenas à utilização de água e, por essa razão, são os mesmos nos dois cenários.

A análise destes resultados permite afirmar que a utilização de uma fonte renovável de energia durante todo o processo de produção de biodiesel, deverá constituir uma alternativa mais sustentável para o ambiente, já que provoca menores impactes do que uma fonte de energia fóssil (*mix* energético).

Tal como na Tabela 13, analisando os valores apresentados na Tabela 14, conclui-se que a etapa com maior relevância pelos impactes que provoca é a do cultivo. Nesta etapa, as categorias de impacte com maior peso são as alterações climáticas (CC) e a ecotoxicidade da água doce (FEC). Na etapa da moagem os maiores impactes são provocados pela ecotoxicidade da água doce que apresenta valores de 6,31 e 8,41 CTUe com o solo de controlo e com o solo industrial, respetivamente. Na extração, uma vez mais, a ecotoxicidade da água doce provoca os maiores impactes, com valores de 1,36E+02 CTUe com o solo de controlo e 1,51E+02 CTUe com o solo industrial. Por sua vez, ainda na extração, as alterações climáticas também têm um peso significativo com valores de 1,46E+01 kg CO₂ eq com o solo de controlo e 1,61E+01 kg CO₂ eq com o solo industrial. Na purificação e extração a ecotoxicidade da água doce assume os maiores impactes com valores de 3,51E+01 e 2,98 CTUe com o solo controlo e 3,88E+01 e 3,26 CTUe com o solo industrial.

Em todas as etapas do ciclo de vida, bem como em todas as categorias de impacte, os impactes ambientais registaram-se sempre superiores no solo industrial (contaminado).

Tabela 14 - Valores absolutos obtidos para o cenário 1 nas diferentes etapas do ciclo de vida da produção de biodiesel

Categoria de impacte	Cultivo		Moagem		Extração		Purificação		Transesterificação	
	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial
CC	1,16E+02	1,56E+02	7,58E-02	1,01E-01	1,46E+01	1,61E+01	4,22E-01	4,66E-01	4,15E-01	4,19E-01
OD	4,00E-05	5,33E-05	9,70E-09	1,29E-08	1,08E-05	1,20E-05	5,40E-08	5,97E-08	1,55E-08	1,59E-08
POF	2,52E-01	3,36E-01	2,84E-04	3,79E-04	1,14E-01	1,26E-01	1,58E-03	1,75E-03	1,89E-03	1,90E-03
AD	5,84E-01	7,79E-01	5,67E-04	7,57E-04	1,40E-01	1,55E-01	3,16E-03	3,49E-03	1,67E-03	1,69E-03
TE	9,45E-01	1,26E+00	8,33E-04	1,11E-03	1,84E-01	2,03E-01	4,63E-03	5,12E-03	3,01E-03	3,05E-03
FE	7,10E-02	9,46E-02	6,75E-05	9,00E-05	4,04E-03	4,47E-03	3,76E-04	4,15E-04	1,90E-04	1,93E-04
ME	9,56E-02	1,28E-01	8,91E-05	1,19E-04	1,72E-02	1,90E-02	4,96E-04	5,48E-04	2,82E-04	2,86E-04
FEC	1,25E+03	1,67E+03	6,31E+00	8,41E+00	1,36E+02	1,51E+02	3,51E+01	3,88E+01	2,98E+00	3,26E+00
WRD	1,67E+01	2,23E+01	8,60E-04	1,15E-03	1,61E-02	1,78E-02	4,78E-03	5,29E-03	9,46E-04	9,84E-04
MFRRD	1,03E-02	1,37E-02	3,74E-05	4,99E-05	1,03E-03	1,14E-03	2,08E-04	2,30E-04	2,17E-05	2,34E-05

Na Figura 17, apresenta-se um gráfico onde é possível observar uma comparação dos diferentes impactes ambientais obtidos utilizando diferentes fontes de energia no processo de produção de biodiesel. Os valores desta figura encontram-se escalados, de forma a ser possível representar todos os impactes numa escala graficamente visível.

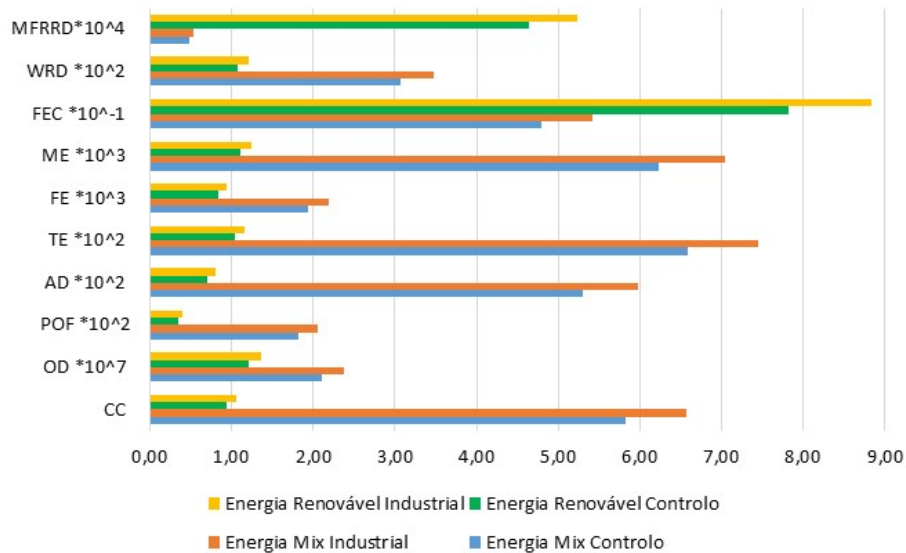


Figura 17 – Comparação dos diferentes impactes ambientais obtidos utilizando diferentes fontes de energia no processo de produção de biodiesel

A partir da Figura 17, é possível corroborar a informação da Tabela 14. Quando é utilizada energia proveniente do *mix* energético português para produção de biodiesel, os impactes mostram-se mais elevados na maioria das categorias de impacte, à exceção das categorias associadas à ecotoxicidade da água doce (FEC) a qual apresenta valores de quase 8,0E+04 CTUe com o solo de controlo e quase 9,0E+04 CTUe com o solo industrial, e à depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis (MFRRD), apresentando esta valores de 4,64 kg Sb eq com o solo de controlo e 5,24 kg Sb eq com o solo industrial, as quais provocam maiores impactes quando associadas à utilização de energia de fonte renovável.

4.3.2.2 Reciclagem de hexano combinada com *mix* energético nacional

Neste cenário apresentam-se os impactes ambientais normalizados em relação ao solo de controlo, bem como os valores absolutos dos impactes obtidos nas diferentes etapas do ciclo de vida da produção de biodiesel para os solos de controlo e industrial e a importância relativa dos diferentes materiais utilizados ao longo de todo o processo. Todos os gráficos apresentados nesta divisão foram elaborados alterando apenas o solvente hexano 100% virgem para hexano 80% reciclado com 20% de hexano virgem

Na Figura 18 apresenta-se uma comparação entre os impactes ambientais obtidos neste cenário, para o solo de controlo e para o solo industrial. A Figura 18 foi obtida através da normalização dos valores obtidos em relação aos do solo de controlo.

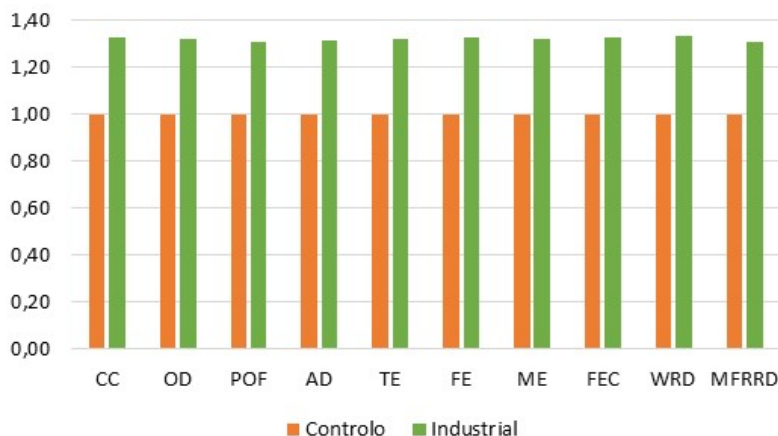


Figura 18 - Valores normalizados dos diferentes impactes ambientais obtidos em cada categoria de impacte

Uma vez mais, é possível verificar, pela Figura 18, que os impactes ambientais utilizando hexano reciclado, foram todos mais elevados quando se produziu biodiesel de girassol proveniente de um solo industrial. Os valores obtidos para o solo industrial apresentam uma diferença máxima de cerca de 35% em relação ao controlo.

Na Tabela 15, encontram-se listados em valores absolutos, os impactes ambientais, associados a cada etapa do processo de produção de biodiesel, utilizando hexano reciclado combinado com o *mix* energético nacional. Na mesma tabela, é possível observar que a etapa com maior relevância pelos impactes que provoca é a do cultivo, na qual, as categorias de impacte com maior peso são as alterações climáticas (CC) e a ecotoxicidade da água doce (FEC). Na etapa da moagem os maiores impactes são provocados pela ecotoxicidade da água doce que apresenta valores de 3,87 e 5,15 CTUe com o solo de controlo e com o solo industrial, respetivamente. Na extração, a ecotoxicidade da água doce provoca os maiores impactes, com valores de 4,18E+01 CTUe com o solo de controlo e 4,63E+01 CTUe com o solo industrial. Por sua vez, ainda na extração, as alterações climáticas também têm um peso significativo com valores de 5,46 kg CO₂ eq com o solo de controlo e 6,04 kg CO₂ eq com o solo industrial. Na purificação e extração a ecotoxicidade da água doce assume os maiores impactes com valores de 2,15E+01 e 2,65 CTUe com o solo controlo e 2,38E+01 e 2,82 CTUe com o solo industrial.

A produção de biodiesel de óleo proveniente de sementes de um solo industrial promove, em todas as etapas do ciclo de vida, bem como em todas as categorias de impacte, impactes superiores comparativamente à produção de biodiesel de óleo proveniente de sementes de um solo de controlo (agrícola).

Tabela 15 - Valores absolutos obtidos no cenário 2 nas diferentes etapas do ciclo de vida da produção de biodiesel

Categoria de impacto	Cultivo		Moagem		Extração		Purificação		Transesterificação	
	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial
CC	1,16E+02	1,56E+02	4,69E-01	6,26E-01	5,46E+00	6,04E+00	2,61E+00	2,89E+00	4,68E-01	4,89E-01
OD	4,00E-05	5,33E-05	1,70E-08	2,26E-08	2,25E-06	2,49E-06	9,44E-08	1,04E-07	1,65E-08	1,72E-08
POF	2,52E-01	3,36E-01	1,47E-03	1,95E-03	3,07E-02	3,39E-02	8,15E-03	9,01E-03	2,05E-03	2,11E-03
AD	5,84E-01	7,79E-01	4,27E-03	5,69E-03	5,12E-02	5,67E-02	2,37E-02	2,63E-02	2,16E-03	2,35E-03
TE	9,45E-01	1,26E+00	5,31E-03	7,08E-03	6,55E-02	7,25E-02	2,96E-02	3,27E-02	3,61E-03	3,85E-03
FE	7,10E-02	9,46E-02	1,56E-04	2,08E-04	1,61E-03	1,78E-03	8,68E-04	9,60E-04	2,02E-04	2,09E-04
ME	9,56E-02	1,28E-01	5,02E-04	6,69E-04	6,15E-03	6,80E-03	2,79E-03	3,09E-03	3,38E-04	3,60E-04
FEC	1,25E+03	1,67E+03	3,87E+00	5,15E+00	4,18E+01	4,63E+01	2,15E+01	2,38E+01	2,65E+00	2,82E+00
WRD	1,67E+01	2,23E+01	2,48E-03	3,30E-03	1,61E-02	1,78E-02	1,38E-02	1,52E-02	1,16E-03	1,27E-03
MFRRD	1,03E-02	1,37E-02	3,85E-06	5,13E-06	1,85E-04	2,05E-04	2,14E-05	2,37E-05	1,81E-04	1,74E-05

A importância relativa dos diferentes materiais utilizados ao longo do ciclo de vida, considerando a utilização de hexano reciclado, encontra-se na Figura 19, a qual se encontra dividida em dois gráficos a) e b), associados, ao biodiesel proveniente de girassol de solo de controlo e de solo industrial, respetivamente.

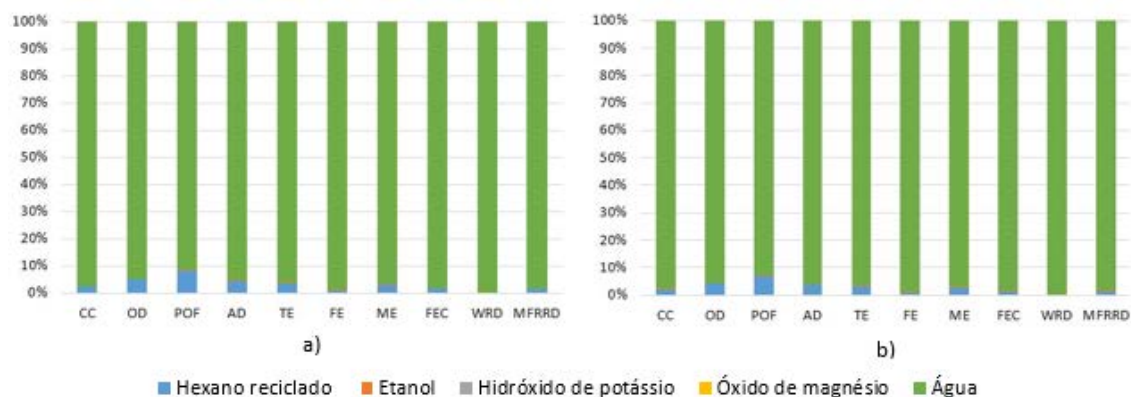


Figura 19 - Valores relativos obtidos para cada categoria de impacto associada aos diferentes materiais utilizados na produção de biodiesel de girassol proveniente de a) solo de controlo e b) solo industrial

Por observação do gráfico a) e b) da Figura 19, é perceptível que a água é o material que maior contribui para a geração de impactes ambientais. A água provoca mais de 90% dos impactes em todas as categorias, provocando quase a totalidade dos impactes na categoria da depleção de água doce (WRD). O hexano 80% reciclado, por sua vez, é o segundo material com maior contribuição para os impactes provocados, no entanto, contribui apenas com uma pequena parte, nunca ultrapassando os 10%. Os restantes materiais apresentam valores tão pequenos que parecem desprezáveis.

É, ainda, importante, referir que, comparativamente à Figura 15, a qual mostra a importância relativa dos diferentes materiais com utilização de 100% de hexano virgem, neste cenário a contribuição do hexano para os impactes ambientais é significativamente menor.

4.3.2.3 Reciclagem de hexano combinada com energia renovável fotovoltaica

Neste cenário apresentam-se os impactes ambientais normalizados em relação ao solo de controlo, bem como os valores absolutos dos impactes obtidos nas diferentes etapas do ciclo de vida da produção de biodiesel para os solos de controlo e industrial. Todos os gráficos apresentados nesta divisão foram elaborados alterando o solvente hexano 100% virgem para hexano 80% reciclado com 20% de hexano virgem, combinado com substituição da fonte de energia para eletricidade de natureza renovável fotovoltaica.

Na Figura 20 apresenta-se uma comparação entre os impactes ambientais obtidos para o solo de controlo e para o solo industrial. A Figura 20 foi obtida através da normalização dos valores obtidos em relação ao do solo de controlo.



Figura 20 - Valores normalizados dos diferentes impactes ambientais obtidos em cada categoria de impacte

É possível verificar, pela Figura 20, que os impactes ambientais utilizando hexano reciclado combinado com eletricidade renovável, foram todos mais elevados quando se produziu biodiesel de girassol proveniente de um solo industrial. Os valores obtidos para o solo industrial apresentam uma diferença máxima de cerca de 35% em relação ao controlo.

A informação recolhida nas figuras apresentadas anteriormente através da normalização dos impactes ambientais obtidos na produção de biodiesel, permite concluir que, em todos os cenários, os impactes obtidos no solo industrial, apresentam sempre uma diferença máxima de cerca de 35% em relação ao solo de controlo.

Na Tabela 16, encontram-se listados em valores absolutos, os impactes ambientais, associados a cada etapa do processo de produção de biodiesel, combinando a reciclagem de hexano com eletricidade renovável.

Na Tabela 16, é possível observar que a etapa com maior relevância pelos impactes que provoca é a do cultivo, afirmação válida em todos os cenários. Nesta etapa, as categorias de impacte com maior peso são as alterações climáticas (CC) e a ecotoxicidade da água doce (FEC), as quais apresentam os mesmos valores em todos os cenários, já que apenas dependem do consumo de água. Nas restantes etapas, a ecotoxicidade da água doce é a que produz os maiores impactes ambientais.

Tabela 16 - Valores absolutos obtidos no cenário 3 nas diferentes etapas do ciclo de vida da produção de biodiesel

Categoria de impacte	Cultivo		Moagem		Extração		Purificação		Transesterificação	
	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial	Controlo	Industrial
CC	1,16E+02	1,56E+02	7,58E-02	1,01E-01	4,24E-01	4,69E-01	4,22E-01	4,66E-01	4,15E-01	4,19E-01
OD	4,00E-05	5,33E-05	9,70E-09	1,29E-08	5,43E-08	6,01E-08	5,40E-08	5,97E-08	1,55E-08	1,59E-08
POF	2,52E-01	3,36E-01	2,84E-04	3,79E-04	1,59E-03	1,76E-03	1,58E-03	1,75E-03	1,89E-03	1,90E-03
AD	5,84E-01	7,79E-01	5,67E-04	7,57E-04	3,18E-03	3,51E-03	3,16E-03	3,49E-03	1,67E-03	1,69E-03
TE	9,45E-01	1,26E+00	8,33E-04	1,11E-03	4,66E-03	5,16E-03	4,63E-03	5,12E-03	3,01E-03	3,05E-03
FE	7,10E-02	9,46E-02	6,75E-05	9,00E-05	3,78E-04	4,18E-04	3,76E-04	4,15E-04	1,90E-04	1,93E-04
ME	9,56E-02	1,28E-01	8,91E-05	1,19E-04	4,99E-04	5,52E-04	4,96E-04	5,48E-04	2,82E-04	2,86E-04
FEC	1,25E+03	1,67E+03	6,31E+00	8,41E+00	3,53E+01	3,91E+01	3,51E+01	3,88E+01	2,98E+00	3,26E+00
WRD	1,67E+01	2,23E+01	8,60E-04	1,15E-03	4,81E-03	5,32E-03	4,78E-03	5,29E-03	9,46E-04	9,84E-04
MFRRD	1,03E-02	1,37E-02	3,74E-05	4,99E-05	2,09E-04	2,32E-04	2,08E-04	2,30E-04	2,17E-05	2,34E-05

Através da Figura 21, apresenta-se uma comparação de todos os cenários estudados, através da normalização dos impactes ambientais obtidos, apenas para o solo de controlo. Os valores encontram-se normalizados em relação ao cenário base do solo de controlo.

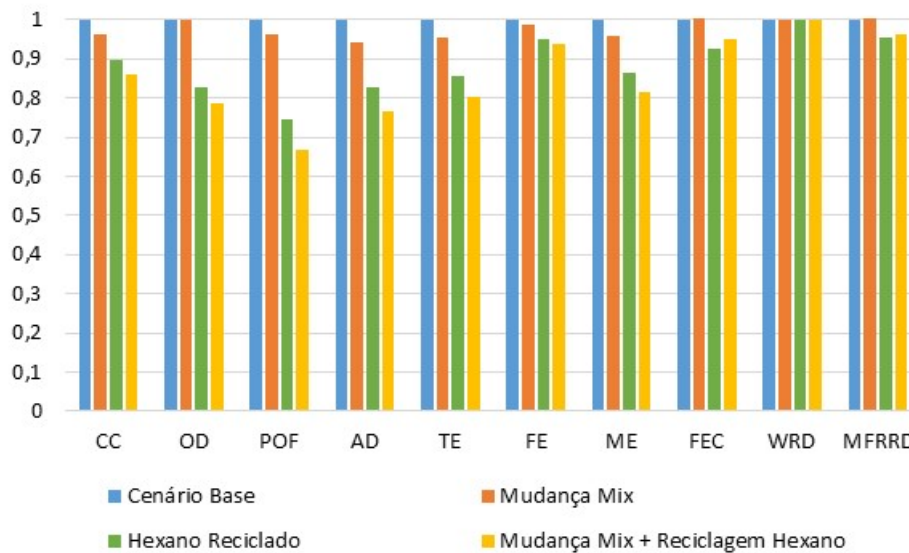


Figura 21 – Normalização dos impactes ambientais em relação ao cenário base do solo de controlo, obtidos nos diferentes cenários

De acordo com a Figura 21, comparativamente ao cenário base, os restantes cenários apresentam impactes menores em quase todas as categorias de impacte, à exceção da categoria da depleção da água doce (WRD), na qual, os cenários parecem apresentar impactes semelhantes.

Nas categorias de impacte da depleção da camada de ozono (OD), ecotoxicidade da água doce (FEC), depleção da água doce (WRD) e depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis (MFRRD) a alteração da fonte de energia não introduz variação significativa de impactes. No entanto, a reciclagem de hexano permite uma diminuição maior nos impactes provocados nestas categorias, à exceção da WRD, como referido anteriormente.

A categoria de impacte mais afetada pelas mudanças de cenário, é a formação de ozono fotoquímico (POF), a qual se traduz numa menor poluição atmosférica quando se utiliza no processo, energia renovável fotovoltaica combinada com hexano reciclado. Nesta categoria de impacte, a mudança do cenário base para o cenário onde se combina energia renovável fotovoltaica com hexano reciclado provoca uma diminuição de quase 35% nos impactes gerados. A segunda categoria mais afetada pela mudança de cenários é a acidificação (AD) que abate quase 25% dos impactes.

Uma vez realizada a análise para o solo de controlo, na Figura 21, apresenta-se a comparação de todos os cenários estudados, através da normalização dos impactes ambientais obtidos, apenas para o solo industrial. Os valores encontram-se normalizados em relação ao cenário base do solo industrial.

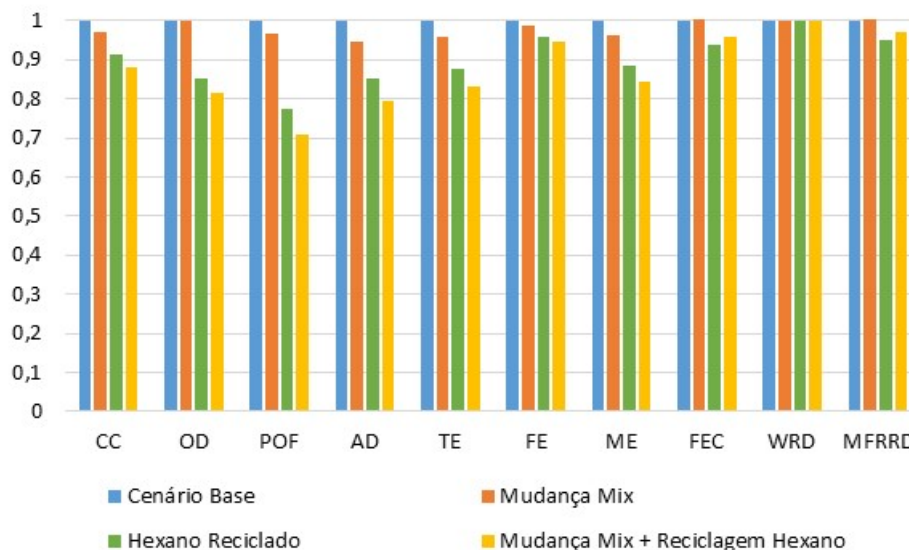


Figura 22 - Normalização dos impactes ambientais em relação ao cenário base do solo de controlo, obtidos nos diferentes cenários

Comparativamente ao cenário base, os restantes cenários apresentam impactes menores em quase todas as categorias de impacte, à exceção da categoria da depleção da água doce (WRD), na qual, os cenários parecem apresentar impactes semelhantes.

Nas categorias de impacte da ecotoxicidade da água doce (FEC), depleção da água doce (WRD) e depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis (MFRRD) a alteração da fonte de energia não causa variação significativa nos valores dos impactes. No entanto, a reciclagem de hexano permite uma diminuição maior nos impactes provocados nestas categorias, à exceção da WRD, como referido anteriormente.

A categoria de impacte mais afetada pelas mudanças de cenário, é a formação de ozono fotoquímico (POF), a qual se traduz numa menor poluição atmosférica quando se utiliza no processo, energia renovável fotovoltaica combinada com hexano reciclado. Nesta categoria de impacte, a mudança do cenário base para o cenário onde se combina energia renovável fotovoltaica com hexano reciclado provoca uma diminuição de quase 30% nos impactes gerados. A segunda categoria mais afetada pela mudança de cenários é a acidificação (AD) que reduz cerca de 20% do valor dos impactes.

Comparando os resultados obtidos nos diferentes cenários com os encontrados na literatura apresentada nesta dissertação, é possível verificar que, os resultados vão de encontro com o esperado. Verificou-se que, a etapa do cultivo é a que produz os maiores impactes ambientais, o que é válido também para o reportado no estudo de Requena et al. [55], onde a produção da matéria-prima, que inclui processos de cultivo, provocou os maiores impactes.

Ainda, do estudo de Harris et al. [54], conclui-se que, a matéria-prima de girassol para produção de biodiesel, cultivada em terrenos contaminados, parece ser uma alternativa favorável para valorização destes solos, quando desenvolvida num período mínimo de vinte anos. Desta informação, é possível prever que, quanto maior for o tempo de fitorremediação, maior será a taxa de sucesso na reabilitação da terra contaminada.

Assim, considera-se que, se o solo industrial utilizado no presente estudo fosse sujeito a processos de fitorremediação durante um maior período de tempo, a produtividade de sementes de girassol iria ser maior, traduzindo-se num maior rendimento em biodiesel e, possivelmente, numa diminuição de impactes por unidade funcional.

De forma a resumir a informação anteriormente exposta, apresenta-se a Tabela 17, onde podem ser consultadas as principais conclusões retiradas dos diferentes cenários.

Tabela 17 – Síntese das principais conclusões retiradas de cada cenário apresentado

Cenário	Principais conclusões
Base	Os impactes gerados são sempre superiores no solo industrial; O cultivo é responsável pela maioria dos impactes; Categorias de impacte CC e FEC produzem os maiores impactes; A água é o material que mais contribui para a geração de impactes, seguida do hexano.
1	Os impactes gerados são sempre superiores no solo industrial; O cultivo é responsável pela maioria dos impactes; Categorias de impacte CC e FEC produzem os maiores impactes; A mudança da fonte de energia promove a diminuição dos impactes gerados.
2	Os impactes gerados são sempre superiores no solo industrial; O cultivo é responsável pela maioria dos impactes; Categorias de impacte CC e FEC produzem os maiores impactes; A reciclagem de hexano permite diminuir significativamente os impactes provocados por este solvente.
3	Os impactes gerados são sempre superiores no solo industrial; O cultivo é responsável pela maioria dos impactes; Categorias de impacte CC e FEC produzem os maiores impactes; A combinação de uma fonte renovável de energia com hexano 80% reciclado + 20% de hexano virgem permite uma diminuição geral dos impactes gerados; Cenário que permite obter os menores impactes na maioria das categorias de impacte estudadas.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- 5.1 Conclusões
- 5.2 Sugestões de trabalhos futuros

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo apresentam-se as conclusões mais significativas do estudo realizado nesta dissertação, incluindo as principais limitações encontradas. Por último, são exibidas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Na presente dissertação foram analisados quatro cenários distintos através de uma ACV. Apresentou-se o cenário base, o qual considerou a utilização de energia proveniente do *mix* energético nacional e hexano 100% virgem para a extração do óleo das sementes de girassol. Num cenário posterior, considerou-se apenas a mudança da fonte de energia utilizada no cenário base para energia renovável fotovoltaica. O terceiro cenário contemplou a mudança do solvente hexano, utilizando-se para determinação de impactes hexano 80% reciclado com 20% de hexano virgem em substituição de hexano 100% virgem, considerando como fonte de energia o *mix* energético nacional. Por último, foi apresentado um cenário com a combinação da mudança do *mix* energético nacional para energia renovável fotovoltaica com a alteração do solvente hexano 100% virgem para hexano 80% reciclado com 20% de hexano virgem.

Do estudo realizado, é possível concluir que, no cenário base, os impactes provocados ao longo do processo de produção de biodiesel aquando da utilização de um solo industrial contaminado, diferem cerca de 35% em relação aos impactes provocados com o solo de controlo, sendo que, os impactes foram sempre mais elevados no solo contaminado. Esta afirmação é válida para todos os cenários estudados. Possivelmente, este aumento dos impactes está associado à menor produtividade em sementes (e, conseqüentemente, em óleo) do solo contaminado.

De todas as etapas de produção de biodiesel, a etapa de cultivo revelou ser a que produziu os maiores impactes, justificando-se pela grande quantidade de água utilizada no processo de crescimento do girassol. Os valores obtidos no cultivo não se alteraram nos diferentes cenários por dependerem apenas do consumo de água. Desta etapa, destacam-se os maiores impactes ambientais associados às categorias de impacto das alterações climáticas (CC) e da ecotoxicidade da água doce (FEC), as quais apresentam valores de $1,16E+02$ kg CO₂ eq e $1,25E+03$ CTUe para o solo de controlo e $1,56E+02$ kg CO₂ eq e $1,67E+03$ CTUe para o solo industrial, respetivamente. Quanto às restantes etapas envolvidas na produção de biodiesel, foi consensual que, as categorias que mais impactes provocaram foram as associadas às alterações climáticas e à ecotoxicidade da água doce.

Quanto aos diferentes itens do inventário (materiais, energia, transporte e tratamento de águas), os materiais e o tratamento de águas são os itens com maior peso nos impactes provocados. O transporte, quando comparado a estes dois, apresenta impactes tão baixos que parecem ser desprezáveis. A energia, por outro lado, apresenta impactes insignificantes em algumas categorias de impacte, como a depleção da camada de ozono (OD), depleção de água doce (WRD) e depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis, no entanto, nas restantes categorias de impacte analisadas, os impactes provocados pelo consumo de energia não se mostram indiferentes. Nas categorias de impacte de depleção da camada de ozono (OD) e depleção de água doce (WRD) é dominante o item dos materiais, sendo que o mesmo é responsável por mais de 90% dos impactes ambientais causados. Na categoria de impacte da eutrofização marinha (ME), o tratamento de águas é dominante, sendo responsável por cerca de 60% dos impactes associados. Os impactes associados aos itens do inventário foram determinados apenas para o cenário base.

Neste estudo determinou-se, ainda, para ambos os solos, a importância relativa dos diferentes materiais utilizados ao longo do ciclo de vida, para o cenário base e considerando a utilização de hexano reciclado sem alteração da fonte energética. Desta análise, conclui-se que em ambos os cenários, a água provoca os maiores impactes, seguindo-se o hexano como material contribuidor para os mesmos. Os restantes materiais, em ambos os cenários, apresentaram valores tão pequenos que se tornaram desprezáveis. De salientar que, comparativamente ao cenário base, no cenário de utilização de hexano reciclado, a contribuição deste solvente para os impactes ambientais é significativamente menor, não atingindo os 10%.

Através de uma comparação com valores normalizados dos diferentes impactes ambientais obtidos utilizando diferentes fontes de energia no processo de produção de biodiesel, foi possível corroborar o que foi escrito anteriormente. Quando é utilizada energia proveniente do *mix* energético português para produção de biodiesel, os impactes mostram-se mais elevados na maioria das categorias de impacte, à exceção das categorias associadas à ecotoxicidade da água doce (FEC) a qual apresenta valores de quase $8,00E+04$ CTUe para o biodiesel proveniente do solo de controlo e quase $9,00E+04$ CTUe para o biodiesel proveniente do solo industrial, e à depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis (MFRRD), apresentando esta valores de 4,64 kg Sb eq para o biodiesel proveniente do solo de controlo e 5,24 kg Sb eq para o biodiesel proveniente do solo industrial, as quais provocam maiores impactes quando associadas à utilização de energia de fonte renovável.

Fazendo uma análise geral aos resultados do biodiesel proveniente do solo de controlo, comparativamente ao cenário base, os restantes cenários apresentam impactes menores em quase todas as categorias de impacte, à exceção da categoria da depleção da água doce (WRD), na qual, os cenários parecem apresentar impactes semelhantes.

Nas categorias de impacte da depleção da camada de ozono (OD), ecotoxicidade da água doce (FEC), na depleção da água doce (WRD) e depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis (MFRRD) a alteração da fonte de energia não origina variação significativa

de impactes. No entanto, a reciclagem de hexano permite uma diminuição maior nos impactes provocados nestas categorias, à exceção da depleção da água doce.

A categoria de impacto mais afetada pelas mudanças de cenário, é a formação de ozono fotoquímico (POF), a qual se traduz numa menor poluição atmosférica quando se utiliza no processo, energia renovável fotovoltaica combinada com hexano reciclado. Nesta categoria de impacto, a mudança do cenário base para o cenário onde se combina energia renovável fotovoltaica com hexano reciclado provoca uma diminuição de quase 35% nos impactes gerados. A segunda categoria mais afetada pela mudança de cenários é a acidificação (AD) que reduz quase 25% dos impactes.

Quanto ao solo industrial, comparativamente ao cenário base, os restantes cenários também apresentam impactes menores em quase todas as categorias de impacto, à exceção da categoria da depleção da água doce (WRD), na qual, os cenários parecem apresentar impactes idênticos.

Nas categorias de impacto da ecotoxicidade da água doce (FEC), na depleção da água doce (WRD) e depleção dos recursos minerais, fósseis e renováveis (MFRRD) a alteração da fonte de energia não origina variação significativa de impactes. No entanto, a reciclagem de hexano permite uma diminuição maior nos impactes provocados nestas categorias, à exceção da WRD, como referido anteriormente.

A categoria de impacto mais afetada pelas mudanças de cenário, é a formação de ozono fotoquímico (POF), a qual se traduz numa menor poluição atmosférica quando se utiliza no processo, energia renovável fotovoltaica combinada com hexano reciclado. Nesta categoria de impacto, a mudança do cenário base para o cenário onde se combina energia renovável fotovoltaica com hexano reciclado provoca uma diminuição de quase 30% nos impactes gerados. A segunda categoria mais afetada pela mudança de cenários é a acidificação (AD) que provoca uma redução de cerca de 20% dos impactes.

De forma a garantir a melhor utilização do solo industrial, o cenário que deve ser tomado em consideração para provocar os menores impactes ambientais, é o que compila a mudança do *mix* energético nacional com a alteração do solvente hexano 100% virgem para hexano 80% reciclado com 20% de hexano virgem, portanto, o último cenário.

Os resultados obtidos nos diferentes cenários do presente trabalho vão de encontro ao referido na literatura. Verificou-se que, no presente trabalho, a etapa do cultivo é a que produz os maiores impactes ambientais, tal como em estudos publicados anteriormente, onde a produção da matéria-prima, que inclui processos de cultivo, provocou os maiores impactes.

Uma vez que em estudos publicados anteriormente se concluiu que a matéria-prima de girassol para produção de biodiesel, cultivada em terrenos contaminados, parece ser uma alternativa favorável para valorização destes solos, quando desenvolvida num período mínimo de vinte anos. podemos prever que, quanto maior for o tempo de fitorremediação, maior será a taxa de sucesso na reabilitação da terra contaminada. Assim, se o solo industrial utilizado no presente estudo fosse sujeito a processos de fitorremediação durante um maior período de tempo, a produtividade de sementes de

girassol poderia ser maior, traduzindo-se num maior rendimento em biodiesel e, possivelmente, numa diminuição de impactos por kg de biodiesel.

Para concluir, é de esperar que a utilização de girassol proveniente de fitorremediação de solos contaminados na produção de biodiesel seja uma boa alternativa para evitar a utilização desnecessária de terras aráveis e para promover a reutilização de solos sem utilidade, permitindo uma valorização adicional da biomassa resultante de fitorremediação de solos contaminados, enquanto os solos não puderem ser utilizados para culturas alimentares.

5.2 Sugestões de trabalhos futuros

De forma a obter, futuramente, resultados mais tangíveis e facilmente comparáveis com dados reportados na literatura, o processo de produção de biodiesel deveria ser realizado novamente em maior escala; deveriam ser utilizadas maiores quantidades de sementes na produção de óleo, de forma a obter-se quantidades mais elevadas de biodiesel e a que as perdas durante o processo produtivo fossem menos significativas, ou que a escalação para a dimensão industrial introduzisse menos erros.

No presente trabalho, não foi considerado o destino às saídas do sistema. Assim, no caso do farelo resultante da moagem das sementes extraídas, este poderia ainda ser usado na produção de bioetanol. O glicerol poderia ser valorizado quer na indústria farmacêutica, quer na indústria cosmética. Desta forma, poder-se-ia acrescentar valor e aumentar a circularidade do processo de valorização da biomassa de fitorremediação de solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. U. H. Suzihaque, H. Alwi, U. Kalthum, S. Abdullah, and N. Haron, "Biodiesel production from waste cooking oil : A brief review," *Mater. Today Proc.*, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.527.
- [2] J. Rifkin, *A Terceira Revolução Industrial: Como o Poder Lateral está Transformando a Energia, a Economia e o Mundo*. M.Books do Brasil Editora Ltda., 2012.
- [3] J. Leandro and A. De Queiroz, "O IMPACTO AMBIENTAL DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E DOS BIOCOMBUSTÍVEIS : AS CONCEPÇÕES DE ESTUDANTES DO," pp. 299–315, 2018.
- [4] L. R. da Silva, "A Química Agrícola e a Importância da Investigação Científica Correlativa para o Conhecimento do Solo Arável, 1943.
- [5] M. Ramos, A. P. S. Dias, J. F. Puna, J. Gomes, and J. C. Bordado, "Biodiesel Production Processes and Sustainable Raw Materials," *energies*, 2019.
- [6] M. C. Vasconcellos, D. Pagliuso, and V. S. Sotomaior, "Fitorremediação : Uma proposta de descontaminação do solo," vol. 34 (83), pp. 261–267, 2012, doi: 10.7213/estud.biol.7338.
- [7] APA, "Metais pesados | Agência Portuguesa do Ambiente." <https://apambiente.pt/ar-e-ruído/metais-pesados> (accessed Jul. 04, 2022).
- [8] C. R. R. Jorge, "Requalificação de Áreas Degradadas em Portugal – Contaminação de Solos," no. January 2008, pp. 2–6, 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.4060.8801.
- [9] APA - Agência Portuguesa do Ambiente, "Solos Contaminados – Guia Técnico," 2019.
- [10] H. Ali, E. Khan, and M. A. Sajad, "Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications," *Chemosphere*, vol. 91, no. 7, pp. 869–881, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.075.
- [11] EPA - Environmental Protection Agency, "Introduction to Phytoremediation," 2000.
- [12] D. O. Connor *et al.*, "Phytoremediation: Climate change resilience and sustainability assessment at a coastal brownfield redevelopment," *Environ. Int.*, 2019, doi: 10.1016/j.envint.2019.104945.
- [13] J. V. R. Ferreira, "GESTÃO AMBIENTAL - ANÁLISE DE CICLO DE VIDA DOS PRODUTOS," 2004.
- [14] E. Jurandy, B. Nogueira, and F. D. Andreote, "MICROBIOLOGIA DO SOLO," 2016.
- [15] APA - Agência Portuguesa do Ambiente, "Prevenção da contaminação e remediação do solo." <https://apambiente.pt/avaliacao-e-gestao-ambiental/prevencao-da-contaminacao-e-remediacao-do-solo> (accessed Jul. 04, 2022).
- [16] C. A. Gomes and R. U. I. T. Lanceiro, *ACTAS DO COLÓQUIO SOLOS CONTAMINADOS, RISCOS INVISÍVEIS*. 2019.
- [17] M. Marques, C. R. C. Aguiar, and J. J. L. S. da Silva, "DESAFIOS TÉCNICOS E BARREIRAS SOCIAIS, ECONÔMICAS E REGULATÓRIAS NA FITORREMEDIAÇÃO DE

- SOLOS CONTAMINADOS,” *Rev. Bras. Ciência do Solo*, vol. 35, no. 1, pp. 1–11, 2011, doi: 10.1590/S0100-06832011000100001.
- [18] S. Bento, C. Gramaglia, L. Fernandes, K. Erdlenbruch, P. Levasseur, and M. T. C. de Melo, “Contaminação de solos e água em Estarreja (Portugal): que efeitos na vida dos habitantes?,” *CAPTAR - ciência e Ambient. para todos*, vol. 10, 2021.
- [19] Notícias de Aveiro, “Estarreja: Descontaminação de vala do complexo químico arranca até março,” 2021. <https://www.noticiasdeaveiro.pt/estareja-descontaminacao-de-vala-do-complexo-quimico-arranca-ate-marco/> (accessed Jul. 04, 2022).
- [20] Estarreja Município, “ERASE anuncia obra de remediação ambiental da Vala de S. Filipe,” 2021. <https://cm-estareja.pt/noticias/8674> (accessed Jul. 04, 2022).
- [21] Notícias de Aveiro, “Estarreja: Concluída a ‘remediação ambiental’ de vala contaminada pelo complexo químico,” 2021. <https://www.noticiasdeaveiro.pt/estareja-concluida-a-remediacao-ambiental-de-vala-contaminada-pelo-complexo-quimico/> (accessed Jul. 04, 2022).
- [22] P. Santos, J. E. Marques, J. Ribeiro, J. Rocha, and D. Flores, “Caracterização da contaminação dos solos da envolvente da escombreira da antiga mina de carvão de São Pedro da Cova,” vol. 107, pp. 151–154, 2020.
- [23] M. Carneiro, “São Pedro da Cova: Um dos maiores crimes ambientais de que há registo em Portugal,” *Esquerda*, 2017. <https://www.esquerda.net/artigo/sao-pedro-da-cova-um-dos-maiores-crimes-ambientais-de-que-ha-registo-em-portugal/51961> (accessed Jul. 04, 2022).
- [24] Notícias ao minuto, “MP pede condenações no caso dos resíduos perigosos de São Pedro da Cova,” 2021. <https://www.msn.com/pt-pt/noticias/ultimas/mp-pede-condenacoes-no-caso-dos-residuos-perigosos-de-sao-pedro-da-cova/ar-AALPCX0> (accessed Jul. 04, 2022).
- [25] RTP, “Remoção dos resíduos perigosos de São Pedro da Cova concluída no início de 2022,” 2021. <https://www.msn.com/pt-pt/noticias/ultimas/remocao-dos-residuos-perigosos-de-sao-pedro-da-cova-concluida-no-inicio-de-2022/ar-AAR5hPp> (accessed Jul. 04, 2022).
- [26] Jornal Mundo Atual, “Fecho de refinaria representa perdas de 5% do PIB em Matosinhos e 1% na AMPorto,” 2021. <https://mundoatual.pt/fecho-de-refinaria-representa-perdas-de-5-do-pib-em-matosinhos-e-1-na-amporto/> (accessed Jul. 04, 2022).
- [27] A. Castro, “Galp já entregou plano de desativação da Petrogal,” *Jornal de Notícias*, 2022. <https://www.jn.pt/local/noticias/porto/matosinhos/galp-ja-entregou-plano-de-desativacao-da-petrogal-14772266.html> (accessed Jul. 04, 2022).
- [28] EEA - European Environment Agency, “Contaminants affecting soil and groundwater in Europe,” 2022. https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/overview-of-contaminants-affecting-soil/#tab-chart_3 (accessed Jul. 04, 2022).
- [29] L. Liu, W. Li, W. Song, and M. Guo, “Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability,” *Sci. Total Environ.*, vol. 633, pp. 206–219, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.161.
- [30] P. Devi and P. Kumar, “Concept and Application of Phytoremediation in the Fight of Heavy Metal Toxicity,” *J. Pharm. Sci. Res.*, vol. 12, no. 6, pp. 795–804, 2020.
- [31] F. R. Pires, C. M. Souza, A. A. Silva, S. O. Procópio, and L. R. Ferreira, “Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas,” *Planta Daninha*, vol. 21, no. 2, pp. 335–341, 2003, doi: 10.1590/s0100-83582003000200020.
- [32] D. M. de Oliveira *et al.*, “Fitorremediação: o estado da arte,” in *Série Tecnologia*

- Ambiental*, CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2006.
- [33] P. J.C., J. Pratas, M. Varun, R. DSouza, and M. S., "Phytoremediation of Soils Contaminated with Metals and Metalloids at Mining Areas: Potential of Native Flora," *Environ. Risk Assess. Soil Contam.*, no. March, 2014, doi: 10.5772/57469.
- [34] E. E. Etim, "Phytoremediation and Its Mechanisms : A Review," *Int. J. Environ. Bioenergy*, vol. 2, no. 3, pp. 120–136, 2012.
- [35] C. W. A. do Nascimento and B. Xing, "PHYTOEXTRACTION : A REVIEW ON ENHANCED METAL AVAILABILITY AND PLANT ACCUMULATION," vol. 63, no. 3, pp. 299–311, 2006.
- [36] L. Epelde, I. Alkorta, and C. Garbisu, "Adaptive Long-Term Monitoring of Soil Health in Metal Phytostabilization: Ecological Attributes and Ecosystem Services Based on Soil Microbial Parameters," *Int. J. Phytoremediation*, 2014, doi: 10.1080/15226514.2013.810578.
- [37] O. Akpor, "Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems : Processes and applications," *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 5, no. 12, pp. 1807–1817, 2010.
- [38] R. Chandra, N. K. Dubey, and V. Kumar, *Phytoremediation of Environmental Pollutants*. CRC Press, 2018.
- [39] IPQ, "NP EN ISO 14040:2006 - Gestão ambiental/Avaliação do ciclo de vida/Princípios e enquadramento.," *Norma Port.*, vol. 2005, p. 29, 2006.
- [40] IPQ, "NP EN ISO 14044:2010 - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e linhas de orientação," *Norma Port.*, 2010.
- [41] A. L. Mourad, E. E. C. Garcia, G. de C. Queiroz, J. B. Gatti, L. Coltro, and S. B. M. Jaime, "ACV de embalagens de vidro: Avaliação do Ciclo de Vida como Instrumento de Gestão," *CETEA/ITAL*, 2007.
- [42] S. Nie, W. Gao, Y. Chen, P. Sui, and A. E. Eneji, "Use of life cycle assessment methodology for determining phytoremediation potentials of maize-based cropping systems in fields with nitrogen fertilizer," *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 15, pp. 1530–1534, 2010, doi: 10.1016/j.jclepro.2010.06.007.
- [43] P. Suer and Y. Andersson-sko, "Biofuel or excavation ? - Life cycle assessment (LCA) of soil remediation options," *Biomass and Bioenergy*, 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.11.022.
- [44] N. Witters, R. Mendelsohn, S. Van Passel, S. Van Slycken, N. Weyens, and E. Schreurs, "Phytoremediation , a sustainable remediation technology? II: Economic assessment of CO2 abatement through the use of phytoremediation crops for renewable energy production," *Biomass and Bioenergy*, pp. 470–477, 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.11.017.
- [45] M. Vigil, M. F. Marey-pérez, G. Martinez, and V. Álvarez, "Is phytoremediation without biomass valorization sustainable ? — Comparative LCA of landfilling vs. anaerobic co-digestion," *Sci. Total Environ.*, pp. 844–850, 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.047.
- [46] L. Lin, J. Ho, B. Yang, and C. Ko, "Life cycle assessment of heavy metal contaminated sites : phytoremediation and soil excavation," *Int. J. Phytoremediation*, vol. 24, no. 4, pp. 334–341, 2021, doi: 10.1080/15226514.2021.1937933.
- [47] P. Suer and Y. Andersson-Sköld, "Biofuel or excavation? - Life cycle assessment (LCA) of soil remediation options," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 2, pp. 969–981, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.11.022.
- [48] N. Witters *et al.*, "Phytoremediation, a sustainable remediation technology? II: Economic assessment of CO2 abatement through the use of phytoremediation

- crops for renewable energy production,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 39, pp. 470–477, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.11.017.
- [49] L. F. B. Mendes, “Produção de biodiesel, situação atual e perspectivas futuras,” Faculdade de ciências e tecnologia, 2015.
- [50] M. R. Avhad and J. M. Marchetti, “Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review,” *Catal. Rev.*, vol. 58, no. 2, 2016, doi: 10.1080/01614940.2015.1103594.
- [51] Stringfixer, “EN 14214.” https://stringfixer.com/pt/EN_14214 (accessed Jul. 04, 2022).
- [52] D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni, S. Sharma, and P. K. Sharma, “A review on feedstocks , production processes, and yield for different generations of biodiesel,” *Fuel*, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116553.
- [53] H. A. Alalwan, A. H. Alminshid, and H. A. S. Aljaafari, “Promising evolution of biofuel generations. Subject review,” *Renew. Energy Focus*, vol. 28, pp. 127–139, 2019, doi: 10.1016/j.ref.2018.12.006.
- [54] T. M. Harris, T. A. Hottle, K. Soratana, J. Klane, and A. E. Landis, “Life cycle assessment of sunflower cultivation on abandoned mine land for biodiesel production,” *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 182–195, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.09.057.
- [55] J. F. S. Requena *et al.*, “Life Cycle Assessment (LCA) of the biofuel production process from sunflower oil, rapeseed oil and soybean oil,” *Fuel Process. Technol.*, pp. 190–199, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.03.004.
- [56] ISO, “ISO 14040:2006. Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework,” *ISO 14040*, 2006. .
- [57] ISO, “ISO 14044:2006. Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines,” 2006. .
- [58] A. Paulo, N. S. Caetano, and A. P. G. C. Marques, “Bioenergetic products from phytoremediation derived biomass. Part ii: assessment of the potential of sunflower grown in metal contaminated soils for the production of biofuels,” vol. in prepara, 2022.
- [59] Zhien Zhang, T. N.G.Borhan, and M. H.El-Naas, “Chapter 4.5 - Carbon Capture,” *Exergetic, Energ. Environ. Dimens.*, pp. 997–1016, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-813734-5.00056-1.
- [60] RIVM, “ReCiPe 2016 v1.1,” 2017. [Online]. Available: https://pre-sustainability.com/legacy/download/Report_ReCiPe_2017.pdf.
- [61] European Commission, “ILCD Handbook: Framework and requirements for LCIA models and indicators,” 2010. doi: 10.2788/38719.
- [62] J. B. Fantinatti and R. H. Aguiar, “Qualidade física , fisiológica e sanitária de sementes de girassol de diferentes tamanhos,” *Rev. Bras. Sementes*, 2001, doi: 10.17801/0101-3122/rbs.v23n1p134-139.
- [63] H. S. da S. Souza, D. S. de Aquino, N. Stevanato, and C. da Silva, “AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÓLEO DE GIRASSOL OBTIDO A PARTIR DA EXTRAÇÃO AQUOSA ENZIMÁTICA,” Universidade Estadual de Maringá, 2020.

ANEXOS

- 7.1 ANEXO 1
- 7.2 ANEXO 2
- 7.3 ANEXO 3
- 7.4 ANEXO 4

ANEXOS

Anexo 1. Cálculo das energias consumidas durante o processo de produção de biodiesel

Foram assumidas perdas de 20% em todos os cálculos de energia, pelo que deve ser considerada a multiplicação do termo 1,2 em cada cálculo realizado.

- Energia consumida no processo de moagem (E_{moagem})

Potência do moinho assumida (P_{moinho}) = 1100 W = 1100 J/s

Tempo de moagem assumido (t_{moagem}) = 60 s

$$E_{\text{moagem}} = P_{\text{moinho}} \text{ (J/s)} * t_{\text{moagem}} \text{ (s)} * 10\text{E-06} * 1,2 * \text{FC}$$

Solo de Controlo

$$E_{\text{moagem}} = 1100 * 60 * 10\text{E-06} * 1,2 * 54,65 = 4,33 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

Solo Industrial

$$E_{\text{moagem}} = 1100 * 60 * 10\text{E-06} * 1,2 * 72,86 = 5,77 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

- Energia consumida na extração do óleo ($E_{\text{extração}}$)

A $E_{\text{extração}}$ corresponde à soma da energia gasta no processo de aquecimento da mistura sementes+hexano ($E_{\text{aquecimento}}$) e da energia gasta na vaporização do hexano ($E_{\text{vaporização}}$).

$$E_{\text{aquecimento}} = [m_{\text{Hexano}} \text{ (kg)} * c_{p_{\text{Hexano}}} \text{ (J/(kg.K))} * (T_{\text{ebulição}} \text{ (C)} - T_{\text{referência}} \text{ (C)}) + m_{\text{sementes}} \text{ (kg)} * c_{p_{\text{sementes}}} \text{ (J/(kg.K))} * (T \text{ (C)} - T_{\text{referência}} \text{ (C)})] * 10\text{E-06} * 1,2 * \text{FC}$$

Solo de Controlo

$$E_{\text{aquecimento}} = (0,820 * 2259 * (68,7 - 20) + 0,06257 * 1398 * (75 - 20)) * 10\text{E-06} * 1,2 * 54,65 = 6,23 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

Solo Industrial

$$E_{\text{aquecimento}} = (0,680 * 2259 * (68,7 - 20) + 0,05192 * 1398 * (75 - 20)) * 1,2 * 72,86 = 6,89 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

$$E_{\text{vaporização}} = \Delta v_{\text{apHexano}} \text{ (kJ/mol)} * [m_{\text{Hexano}} \text{ (g)} / MM_{\text{Hexano}} \text{ (g/mol)}] * 10\text{E-03} * 1,2 * \text{FC}$$

Solo de Controlo

$$E_{\text{vaporização}} = 28,85 * (820 / 86,18) * 10\text{E-03} * 1,2 * 54,65 = 1,80\text{E}+01 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

Solo Industrial

$$E_{\text{vaporização}} = 28,85 * (625,7 / 86,18) * 10E-03 * 1,2 * 72,86 = 1,99E+01 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

Solo de Controlo

$$E_{\text{extração}} = 2,42E+01 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

Solo Industrial

$$E_{\text{extração}} = 2,68E+01 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

- Energia consumida na purificação do óleo ($E_{\text{purificação}}$)

A $E_{\text{purificação}}$ corresponde à soma da energia gasta no processo de aquecimento da mistura óleo+hexano ($E_{\text{aquecimento2}}$) e da energia gasta na vaporização do hexano ($E_{\text{vaporização}}$).

$$E_{\text{aquecimento2}} = [m_{\text{Hexano}} (\text{kg}) * c_{p\text{Hexano}} (\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})) * (T_{\text{ebulição}} (\text{C}) - T_{\text{referência}} (\text{C})) + m_{\text{óleo}} (\text{kg}) * c_{p\text{óleo}} (\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})) * (T (\text{C}) - T_{\text{referência}} (\text{C}))] * 10E-06 * 1,2 * FC$$

Solo de Controlo

$$E_{\text{aquecimento2}} = (0,820 * 2259 * (69 - 20) + 0,0183 * 2324,6 * (69 - 20)) * 10E-06 * 1,2 * 54,65 = 6,09E+00 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

Solo Industrial

$$E_{\text{aquecimento2}} = (0,680 * 2259 * (69 - 20) + 0,013725 * 2324,6 * (69 - 20)) * 10E-06 * 1,2 * 72,86 = 6,72E+00 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

Solo de Controlo

$$E_{\text{purificação}} = 2,41E+01 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

Solo Industrial

$$E_{\text{purificação}} = 2,66E+01 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

- Energia consumida no processo de transesterificação ($E_{\text{transesterificação}}$)

$$E_{\text{transesterificação}} = [m_{\text{óleo}} (\text{kg}) * c_{p\text{óleo}} (\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})) * (T_{\text{ebulição}} (\text{C}) - T_{\text{referência}} (\text{C})) + m_{\text{metanol}} (\text{kg}) * c_{p\text{etanol}} (\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})) * (T (\text{C}) - T_{\text{referência}} (\text{C}))] * 10E-06 * 1,2 * FC$$

$$E_{\text{transesterificação}} = 0,06257 * 2345 * (75 - 20) + 0,00578 * 2430 * (75 - 20) = 5,80E-01 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

$$E_{\text{transesterificação}} = 0,05192 * 2345 * (75 - 20) + 0,00433 * 2430 * (75 - 20) = 6,36E-01 \text{ MJ/kg biodiesel}$$

Anexo 2. Cálculo da energia de transporte

Para determinar a energia necessária de transporte ($E_{\text{transporte}}$) assumiu-se uma distância percorrida (D) de 50 km.

$$E_{\text{transporte}} = m_{\text{sementes}} (\text{t}) * D (\text{km}) * FC$$

Solo de controlo

$$E_{\text{transporte}} = 6,257\text{E-}03 * 50 * 54,65 = 1,71\text{E-}01 \text{ tkm/kg}_{\text{ biodiesel}}$$

Solo Industrial

$$E_{\text{transporte}} = 5,192\text{E-}03 * 50 * 72,86 = 1,89\text{E-}01 \text{ tkm/kg}_{\text{ biodiesel}}$$

Anexo 3. Cálculo do carbono capturado

Solo de Controlo

Massa global de óleo recuperado = 18,3 g

A tabela da Figura 23 representa a folha de Excel com os cálculos realizados para se obter o valor do carbono capturado.

Solo Industrial

Massa global de óleo recuperado = 13,725 g

A tabela da Figura 24 representa a folha de Excel com os cálculos realizados para se obter o valor do carbono capturado.

Figura 23 - Excerto da folha de Excel com o valor do rácio de carbono capturado no solo de controlo, bem como dos cálculos intermédios para o obter

Ácidos gordos	Teor (%)	Massa de cada ácido gordo (g)	Massa molar do ácido gordo (g/mol)	Número de moles de ácido gordo (mol)	Número de carbonos por molécula	Número de moles CO ₂ (mol)	Massa de CO ₂ (g) Massa Molecular (CO ₂) = 44 g/mol	Massa de CO ₂ (kg) capturado
Ácido mirístico	0,04%	7,32E-03	228,37	3,21E-05	14	4,49E-04	1,97E-02	1,97E-05
Ácido palmítico	4,96%	9,08E-01	256,4	3,54E-03	16	5,66E-02	2,49E+00	2,49E-03
Ácido palmitoleico	0,07%	1,28E-02	254,414	5,04E-05	16	8,06E-04	3,54E-02	3,54E-05
Ácido esteárico	2,80%	5,12E-01	284,48	1,80E-03	18	3,24E-02	1,43E+00	1,43E-03
Ácido oleico	49,10%	8,99E+00	282,47	3,18E-02	18	5,73E-01	2,52E+01	2,52E-02
Ácido linoleico	41,72%	7,63E+00	280,447	2,72E-02	18	4,90E-01	2,16E+01	2,16E-02
Ácido araquídico	0,05%	9,15E-03	304,4669	3,01E-05	20	6,01E-04	2,64E-02	2,64E-05
Ácido linolénico	0,17%	3,11E-02	278,43	1,12E-04	18	2,01E-03	8,85E-02	8,85E-05
							50,84326	0,05084
								2,78
								TOTAL (kg)
								TOTAL C/FC

Figura 24 - Excerto da folha de Excel com o valor do rácio de carbono capturado no solo industrial, bem como dos cálculos intermédios para o obter

Ácidos gordos	Teor (%)	Massa de cada ácido gordo no óleo (g)	Massa molar do ácido gordo (g/mol)	Número de moles ácido gordo (mol)	Número de carbonos por molécula	Número de moles CO ₂ (mol)	Massa de CO ₂ (g) Massa Molecular (CO ₂) = 44 g/mol	Massa de CO ₂ (kg) capturado
Ácido mirístico	0,04%	5,49E-03	228,37	2,40E-05	14	3,37E-04	1,48E-02	1,48E-05
Ácido palmítico	4,96%	6,81E-01	256,4	2,66E-03	16	4,25E-02	1,87E+00	1,87E-03
Ácido palmitoleico	0,07%	9,61E-03	254,414	3,78E-05	16	6,04E-04	2,66E-02	2,66E-05
Ácido esteárico	2,80%	3,84E-01	284,48	1,35E-03	18	2,43E-02	1,07E+00	1,07E-03
Ácido oleico	49,10%	6,74E+00	282,47	2,39E-02	18	4,29E-01	1,89E+01	1,89E-02
Ácido linoleico	41,72%	5,73E+00	280,447	2,04E-02	18	3,68E-01	1,62E+01	1,62E-02
Ácido araquídico	0,05%	6,86E-03	304,4669	2,25E-05	20	4,51E-04	1,98E-02	1,98E-05
Ácido linolénico	0,17%	2,33E-02	278,43	8,38E-05	18	1,51E-03	6,64E-02	6,64E-05
							38,13244	0,0381
								2,78
								TOTAL (kg)
								TOTAL C/FC

Anexo 4. Cálculo do Fator de Conversão

Solo de Controlo

Por cada 62,57 g de sementes produzem-se 18,3 g de biodiesel.

Unidade Funcional (UF): 1 kg de biodiesel

Fator de conversão (FC) = UF / massa de biodiesel produzida com 62,57 g de sementes

$$FC = 1000 / 18,3 = 54,65$$

Solo Industrial

Por cada 51,92 g de sementes produzem-se 13,725 g de biodiesel.

Unidade Funcional (UF): 1 kg de biodiesel

Fator de conversão (FC) = UF / massa de biodiesel produzida com 13,725 g de sementes

$$FC = 1000 / 13,725 = 72,86$$