



AVALIAÇÃO DA PEGADA DE CARBONO DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO) (PHBV) OBTIDO POR DIFERENTES ROTAS DE RECUPERAÇÃO COM SOLVENTE

Dela Corte, G. C.¹; Pessan, L. A.¹; Moreira, F. K. V.^{1*}

¹ Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rod. Washington Luís, km 235, 13565-905, São Carlos (SP), Brasil.

^{*}francys@ufscar.br

RESUMO

Este trabalho comparou a pegada de carbono (CFP) de diferentes rotas de recuperação de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) obtido a partir da fermentação da sucrose de cana-de-açúcar utilizando a metodologia avaliação do ciclo de vida (ACV). Foram modelados ciclos de vida (CV) para as etapas de obtenção da sucrose (biomassa de 1ª geração), fermentação e recuperação da resina de PHBV usando: solução de H₂O₂, etanol de cana-de-açúcar (solvente de base renovável) e hexano (solvente de base não-renovável). As informações utilizadas para cálculo de impacto foram retiradas da base de dados Ecoinvent v3.2, e as CFPs para os diferentes CV foram estimadas pelo método ILCD 2011 midpoint+, tendo suas incertezas calculadas por simulação Monte Carlo. Os resultados encontrados indicaram que a rota de recuperação utilizando solventes de base renovável atua como sumidouro de carbono, absorvendo quase o dobro da quantidade de gases de efeito estufa emitidos durante o ciclo de vida do PHBV, enquanto a rota com solventes de base não-renovável apresentou o maior impacto ambiental no indicador e o menor desvio padrão relativo da CFP. Identificou-se que a etapa de recuperação do PHBV, especialmente nas etapas referentes a uso de solventes e consumo de energia, é a principal fonte de impacto na pegada de carbono. Dessa maneira, a rota de base renovável pode contribuir para a produção mais sustentável de blendas e compósitos biodegradáveis de PHBV para aplicações de engenharia.

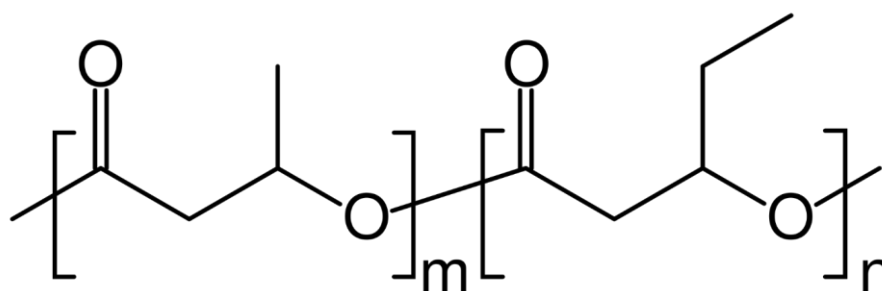
PALAVRAS-CHAVE: Sustentabilidade, eco-indicadores, plásticos biodegradáveis.

INTRODUÇÃO

A produção de materiais a partir de biomassas é uma promissora alternativa para atingir objetivos do desenvolvimento sustentável **(1)**. Biopolímeros, em particular, cujos monômeros são derivados de carboidratos ou óleos vegetais, podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de uma variedade de produtos poliméricos potencialmente mais sustentáveis em comparação àqueles polímeros oriundos de fontes não-renováveis **(2)**.

O poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуalerato) (PHBV), Figura 1, obtido via fermentação bacteriana a partir de biomassas ricas em carbono se destaca por suas boas propriedades físicas, biodegradabilidade além de outras características ecológicas. Apesar de ter sido apenas testada em escala laboratório ou piloto, a produção de PHBV usando culturas microbianas está em ascendente otimização, incluindo potencial para redução no uso energético e de matérias-primas durante o processo **(3)**.

Figura 1: Estrutura molecular do PHBV.



A avaliação do ciclo de vida (ACV) é uma ferramenta que pode ser usada para avaliar índices quantitativos de impactos ambientais de materiais, permitindo que partes interessadas possam escolher as rotas de produção ou fontes de matéria-prima mais sustentáveis **(4)**. Com essas informações, é possível considerar importantes equilíbrios e compensações entre polímeros e impactos, aspecto essencial na seleção de materiais **(5)**.

Existem ainda poucos estudos na literatura científica que tenham avaliado de forma satisfatória os potenciais impactos ambientais da produção de PHBV, especialmente no que se refere a rotas alternativas de recuperação do biopolímero. Enquanto alguns autores **(1, 2, 3)** afirmam que a produção de PHBV

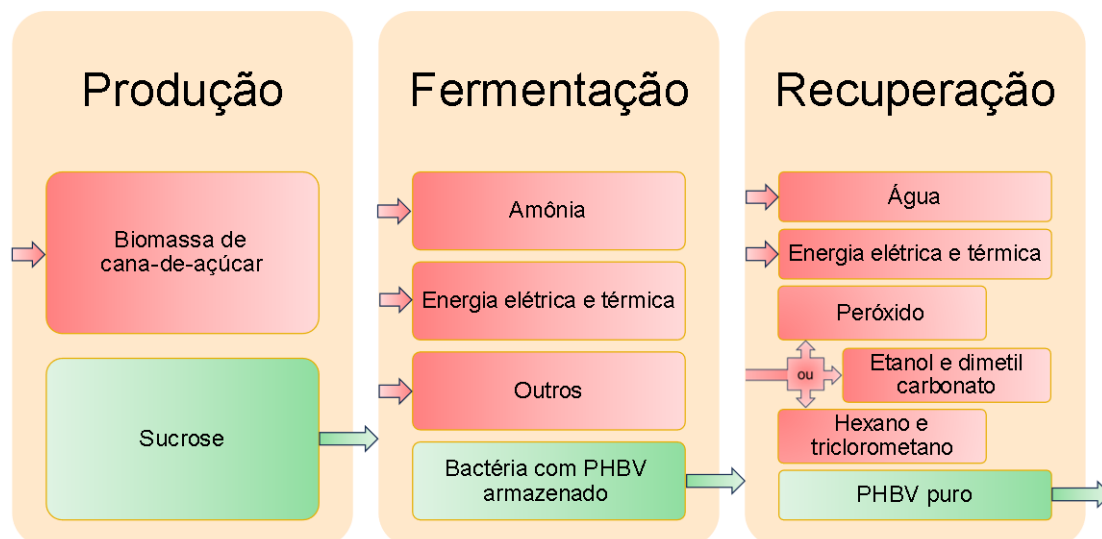
é menos onerosa em determinados indicadores ambientais quando em comparação à produção de plásticos de origem petroquímica. Outros (5, 6) apontam grandes discrepâncias nos resultados ou pareceres finais negativos em certos indicadores de impacto ambiental. Considerando o crescimento contínuo na adoção de polímeros de base biológica, a ACV comparativa do impacto ambiental de PHBV considerando diferentes aspectos da sua rota de produção se faz necessária.

Assim, o objetivo deste estudo foi analisar o efeito de diferentes rotas de recuperação com solvente sobre a pegada de carbono (CFP) da produção do PHBV utilizando a ACV. Considerou-se a utilização de sucrose de cana-de-açúcar (biomassa de 1ª geração) como fonte de carbono para a fermentação e produção do PHBV, seguido pela recuperação da resina de PHBV utilizando três rotas: via solução aquosa de H_2O_2 , via solventes de base não-renovável (hexano e triclorometano) e via solventes de base renovável (etanol da cana-de-açúcar e dimetil carbonato). A CFP foi computada conforme recomendações das normas ISO 14044 e 14067 (7, 8).

MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho buscou comparar a CFP de diferentes rotas de recuperação de PHBV obtido a partir da fermentação de sucrose de cana-açúcar (biomassa de 1ª geração). O estudo foi realizado de acordo com a ISO 14044, havendo divisão do trabalho em 4 fases: definição de objetivo e escopo (fase I); análise de inventário de ciclo de vida (fase II); avaliação de impactos ambientais de ciclo de vida (fase III); e interpretação de resultados (fase IV). Foram assumidos limites de estudo berço-ao-portão com unidade funcional de 1 tonelada de resina de PHBV, modelados assumindo-se 50% de eficiência (relação em peso biomassa:PHBV) para as etapas de produção de sucrose, fermentação, e recuperação da resina de PHBV: via peróxido, via solventes de base não-renovável e via solventes de base renovável, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Fluxograma dos três processos encadeados de produção, fermentação e recuperação do PHBV (em três cenários), mostrando os fluxos de entrada e saída mapeados pela ACV.



As informações utilizadas para cálculo de impacto foram extraídas da base de dados Ecoinvent v3.2, e as CFP (em ton CO₂ eq.) para as diferentes variações de ciclo de vida foram estimadas pelo método ILCD 2011 midpoint+, com incertezas calculadas via simulação Monte Carlo (10000 repetições) no software openLCA 2.1.1 a partir de valores estratificados da literatura científica (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15), e estimadas em concordância com a ISO 14067 pela Equação A, onde a CFP de um produto é definida como a soma das emissões de gases de efeitos estufa (E_{ghg}) e remoções/retiradas de gases de efeitos estufa (R_{ghg}) em todo o ciclo de vida:

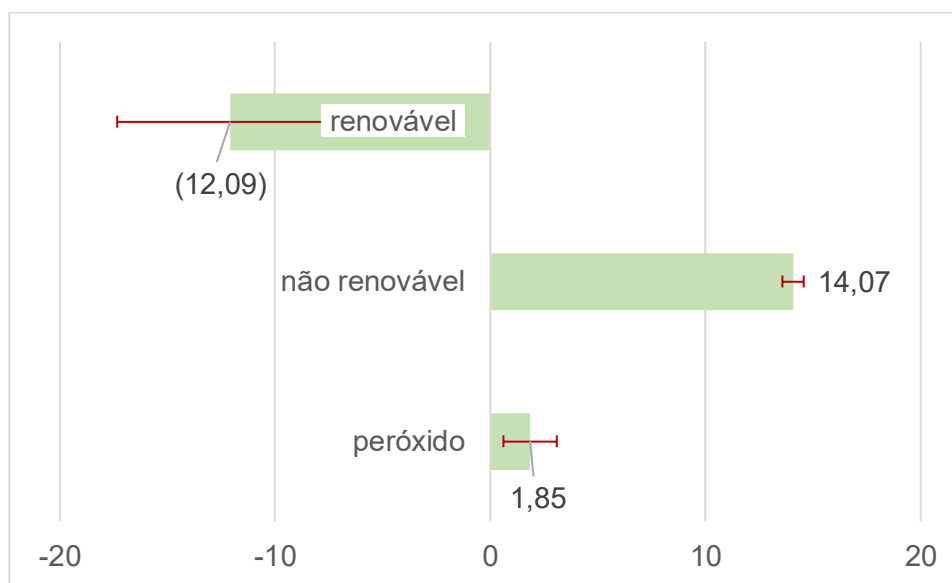
$$CFP \text{ (ton CO}_2 \text{ eq.)} = \sum E_{ghg} + \sum R_{ghg} \quad (A)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando os resultados absolutos de CFP, expostos na Figura 3, verifica-se que o uso de solventes de base não-renovável tende a promover impactos ambientais mais elevados (aproximadamente uma ordem de grandeza maior) que o uso de peróxido na recuperação da resina polimérica, enquanto o uso de solventes de base renovável promove recuperação ambiental,

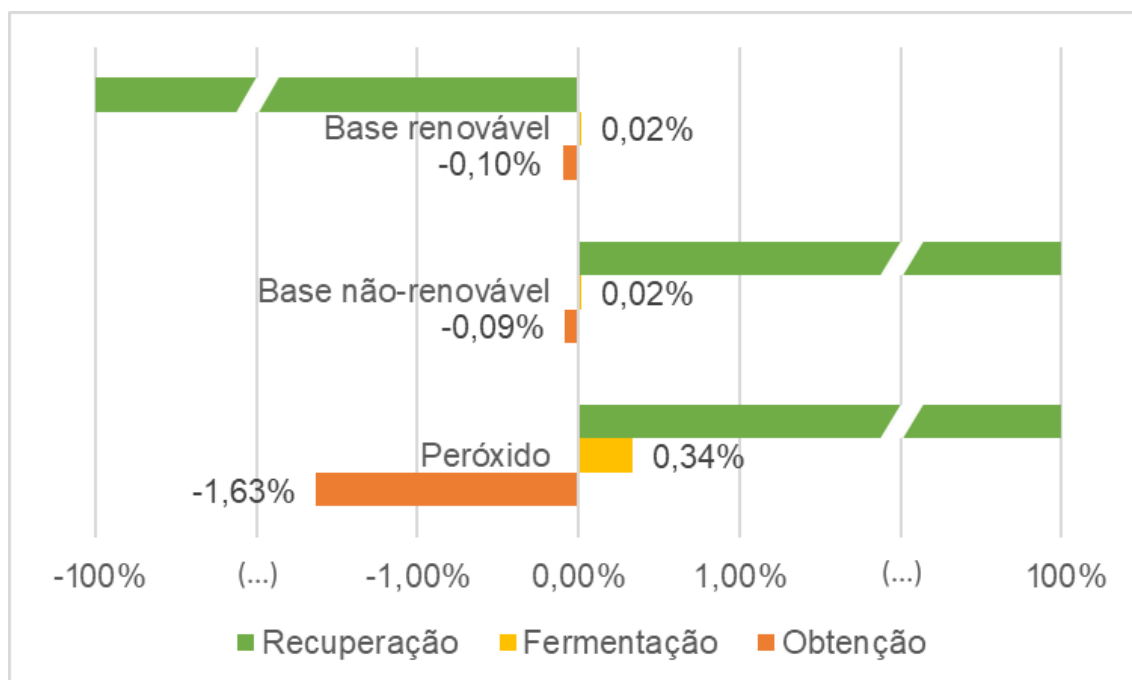
evidenciada pela CFP negativa e em concordância com as definições presentes na ISO 14067. Ademais, apenas a rota com recuperação via solventes de base não-renovável apresentou pequeno desvio padrão relativo da CFP (4%) frente às rotas renovável (44%) e sem solvente (66%).

Figura 3: Resultados absolutos da CFP por rota de recuperação de PHBV, em toneladas de CO₂ equivalente (Monte Carlo).



Segundo a Figura 4, o processo de recuperação é a etapa mais onerosa ambientalmente. A etapa de obtenção da sucrose (fonte de C para produção de PHBV) tem impacto ambiental positivo devido ao cultivo da cana-de-açúcar, que, no balanço geral, atua na captação de CO₂ da atmosfera, estando em concordância com as definições presentes na ISO 14067. Verificou-se assim que a etapa de obtenção da biomassa não exerceu impactos finais significativos, mas sim a etapa de recuperação do PHBV, discordando com a literatura (6) que previa o estágio primeiro como principal contribuinte para os encargos ambientais de PHAs.

Figura 4: Contribuições percentuais das etapas de produção sobre a CFP do ciclo de vida do PHBV recuperado por diferentes tipos de solventes.



A etapa de recuperação via solventes de base renovável também possui impacto positivo, uma vez que o etanol considerado na modelagem também advém da cana-de-açúcar, tendo, portanto, menor impacto em comparação a solventes derivados de fontes fósseis. Intui-se assim que o processo produtivo de álcool a partir da cana-de-açúcar pode mitigar a pegada de carbono desse polímero e atuar como sumidouro de carbono para a rota “renovável” de recuperação do PHBV, absorvendo aproximadamente o dobro dos gases de efeito estufa emitidos no ciclo de produção do biopolímero e revelando o potencial dessa abordagem em tornar o CV do PHBV ecologicamente mais responsável.

Observou-se que, para os processos que utilizam solventes, independentemente da escolha por uma base de solventes renovável ou não-renovável, o gasto com energia, qualitativamente ilustrado na Figura 2, também onera severamente o processo, sendo o principal contribuinte para a CFP na rota que utiliza solução de peróxido como solvente.

CONCLUSÃO

O presente trabalho buscou comparar via ACV a CFP de diferentes rotas de recuperação de PHBV obtido a partir da fermentação de biomassa de 1ª geração, mensurando etapas de obtenção dessa biomassa, sua fermentação em PHBV, e recuperação da resina de PHBV utilizando diferentes solventes. Demonstrou-se que a escolha do método de recuperação do PHBV tem impacto significativo na CFP do material, sendo o consumo de energia e o tipo de solvente utilizado sendo os principais contribuintes para esse indicador. É possível concluir que o uso de solventes de base não-renovável tende a promover impactos ambientais negativos mais elevados, enquanto a recuperação com solventes de fonte renovável emerge como a opção mais favorável ambientalmente pois a produção de etanol atua como um sumidouro de carbono significativo, compensando as demais emissões de gases de efeito estufa do ciclo de vida. Assim, essa última rota pode contribuir para a produção sustentável de blendas e compósitos biodegradáveis de PHBV para uso como embalagens e outras aplicações.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

1. MOUTOUSIDI, E. S.; KOOKOS, I. K. Life cycle assessment of biobased chemicals from different agricultural feedstocks. JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, v. 323, p. 129201, 2021. doi:10.1016/j.jclepro.2021.129201
2. ZHU, Y; ROMAIN, C.; WILLIAMS, C. K. Sustainable polymers from renewable resources. NATURE, v. 540, p 354-362, 2016. doi:10.1038/nature21001
3. NHU, T. T.; BOONE, L; GUILLARD, V.; CHATELLARD, L.; REIS, M.; MATOS. M.; DEWULF, J. Environmental sustainability assessment of biodegradable bio-based poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) from agro-residues:

- Production and end-of-life scenarios. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, v. 356, p. 120522, 2024. doi:10.1016/j.jenvman.2024.120522
4. PACKAGING EUROPE. Rethinking packaging strategies for circularity. 2023. Disponível em: <<https://packagingeurope.com/comment/rethinking-packaging-strategies-for-circularity/9822.article>>. Acesso em 27/08/2024.
 5. WALKER, S.; ROTHMAN, R. Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review. JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, v. 261, p. 121158, 2020. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121158
 6. YATES, M. R.; BARLOW, C. Y. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers - A critical review. RESOURCES, CONSERVATION AND RECYCLING, v. 78, p. 54-66, 2013. doi:10.1016/j.resconrec.2013.06.010
 7. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines. ISO Standard No. 14044:2016. <https://www.iso.org/standard/38498.html>
 8. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Greenhouse gases – Carbon footprint of products – Requirements and guidelines for quantification. ISO Standard No. 14067:2018. <https://www.iso.org/standard/71206.html>
 9. HARDING, K. G.; DENNIS, J. S.; von BLOTTNITZ, H.; HARRISON, S. T. L. Environmental analysis of plastic production processes: Comparing petroleum-based polypropylene and polyethylene with biologically-based poly- β -hydroxybutyric acid using life cycle analysis. JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY, v. 130, p. 57-66, 2007. doi:10.1016/j.jbiotec.2007.02.012
 10. KENDALL, A. A life cycle assessment of biopolymer production from material recovery facility residuals. RESOURCES, CONSERVATION AND

11. ROSTKOWSKI, K. H.; CRIDDLE, C. S.; LEPECH, M. D. Cradle-to-Gate Life Cycle Assessment for a Cradle-to-Cradle Cycle: Biogas-to-Bioplastic (and Back). ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, v. 46, p. 9822-9829, 2012. doi:10.1021/es204541w
12. FERNÁNDEZ-DACOSTA, C.; POSADA, J. A.; RAMIREZ, A. Techno-economic and carbon footprint assessment of methyl crotonate and methyl acrylate production from wastewater-based polyhydroxybutyrate (PHB). Journal of Cleaner Production, v. 137, p. 942-952, 2016. doi:10.1016/j.jclepro.2016.07.152
13. KOOKOS, I. K.; KOUTINAS, A.; VLYSIDIS, A. Life cycle assessment of bioprocessing schemes for poly(3-hydroxybutyrate) production using soybean oil and sucrose as carbon sources. RESOURCES, CONSERVATION & RECYCLING, v. 141, p. 317-328, 2019. doi:10.1016/j.resconrec.2018.10.025
14. KACHRIMANIDOU, V.; IOANNIDOU, S. M.; LADAKIS, D.; PAPAPOSTOLOU, H.; KOPSAHELIS, N.; KOUTINAS, A. A.; KOOKOS, I. K. Techno-economic evaluation and life-cycle assessment of poly (3-hydroxybutyrate) production within a biorefinery concept using sunflower-based biodiesel industry by-products. BIORESOURCE TECHNOLOGY, v. 326, p. 124711, 2021. doi:10.1016/j.biortech.2021.124711
15. MONGILI, B.; AZIM, A. A.; GAROFALO, S. F.; BATUECAS, E.; RE, A.; BOCCHINI, S.; FINO, D. Novel insights in dimethyl carbonate-based extraction of polyhydroxybutyrate (PHB). BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, v. 14, p. 13, 2021. doi:10.1186/s13068-020-01849-y

EVALUATION OF CARBON FOOTPRINT OF POLY(3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE) (PHBV) OBTAINED FROM DIFFERENT SOLVENT RECOVERY ROUTES

Dela Corte, G. C.¹; Pessan, L. A.¹; Moreira, F. K. V. ^{1*}

¹ Department of Materials Engineering (DEMa), Federal University of São Carlos (UFSCar). Rod. Washington Luís, km 235, ZIP Code 13565-905, São Carlos (SP), Brazil.

* francys@ufscar.br

ABSTRACT

This study compared the carbon footprint (CFP) of different recovery routes for poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) obtained from fermentation of sugarcane sucrose using life cycle assessment (LCA). Life cycles (LCs) were modeled considering as stages the sucrose production (1st generation biomass), its fermentation, and PHBV resin recovery using H₂O₂ solution, sugarcane ethanol (renewable solvent), and hexane (non-renewable solvent). Information used for impact calculation was taken from the Ecoinvent v3.2 database, and CFPs for different LC routes were estimated using the ILCD 2011 midpoint+ method, with uncertainties calculated via Monte Carlo simulation. The results indicated that the renewable-based solvents recovery route acts as a carbon sinkhole, absorbing almost twice the amount of greenhouse gases emitted during the PHBV's life cycle, while the non-renewable-based solvents route showed the highest environmental impact on the indicator and lowest relative standard deviation of CFP. The PHBV recovery stage is the main source of impact on the carbon footprint. Thus, we consider that a renewable-based route can contribute to a more sustainable production of biodegradable PHBV blends and composites for engineering applications.

KEYWORDS: Sustainability, life cycle assessment (LCA), eco-footprint, biodegradable plastics.