



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO
DE ACETONITRILA A PARTIR DO PROPENO, AMÔNIA E
BIOETANOL**

IZABELA SILVA FREITAS

**SALVADOR
AGOSTO/2023**

IZABELA SILVA FREITAS

**AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO
DE ACETONITRILA A PARTIR DO PROPENO, AMÔNIA E
BIOETANOL**

Dissertação de mestrado apresentada ao corpo docente do curso do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal da Bahia, como requisito à obtenção do título de Mestre sob orientação do Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

**SALVADOR/ BA
AGOSTO/2023**

F866 Freitas, Izabela Silva

Avaliação do ciclo de vida do processo de obtenção de acetonitrila a partir do propeno, amônia e bioetanol / Izabela Silva Freitas. -- Salvador, 2023.

63 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal da Bahia - Escola Politécnica, 2023.

1. Acetonitrila. 2. Acrilonitrila. 3. Amônia verde. 4. Bioetanol. 5. Análise do ciclo de vida. I. Pontes, Luiz Antônio Magalhães. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 661.89



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA




EPUFBA


A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação **“AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ACETONITRILA A PARTIR DO PROPENO, AMÔNIA E BIOETANOL”** de **IZABELA SILVA FREITAS** como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestra em Engenharia Química.

Salvador, 26 de julho de 2023.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 LUIZ ANTONIO MAGALHAES PONTES
Data: 26/07/2023 08:55:43-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes
(Orientador-UFBA)

Documento assinado digitalmente
 GEORGE SIMONELLI
Data: 26/07/2023 12:42:53-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. George Simonelli
(PPEQ -UFBA)

Documento assinado digitalmente
 DIOGO APARECIDO LOPES SILVA
Data: 26/07/2023 13:04:54-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Diogo Aparecido Lopes Silva
(UFSCA)

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Dr. Luiz Pontes por toda a contribuição, mentoria e disponibilidade, e por me proporcionar crescimento pessoal e profissional.

Aos meus pais, irmãos e namorado por todo amor, apoio e compreensão.

Aos amigos do grupo de estudo “Projetos e Simulação” por todas as colaborações ao longo desse trabalho.

Aos gestores da Unigel pelas informações disponibilizadas e contribuições técnicas.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Acetonitrila (ACN) é um coproduto valioso da produção de acrilonitrila (AN), sendo utilizada como matéria-prima nas indústrias petroquímica, farmacêutica e de química fina. Aumentar o desempenho em sustentabilidade requer a identificação de oportunidades de melhorias diretamente no processo. Este estudo realizou a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para identificar e mitigar os impactos ambientais da produção e purificação de 1 kg de ACN. A avaliação tipo *cradle-to-gate* comparou o processo industrial convencional baseado em fósseis (propeno e amônia petroquímicos) com uma nova abordagem utilizando bioetanol e amônia verde. Para a comparação, quatro cenários de produção foram avaliados: (i) produção de ACN a 85 %m/m e (ii) a 99,9 %m/m a partir de propeno e amônia fóssil; (iii) produção de ACN 99,9 %m/m a partir de propeno, bioetanol e amônia fóssil e, (iv) a partir de propeno, bioetanol e amônia verde. O método ReCiPe 2016 Midpoint foi aplicado, utilizando o banco de dados Ecoinvent disponível no software SIMAPRO®, para avaliar as categorias de impactos ambientais de aquecimento global, de uso da terra, de escassez de recursos fósseis, toxicidade humana, ecotoxicidade e de consumo de água. O cenário utilizando bioetanol, propeno e amônia verde, produzida com hidrogênio a partir da eletrólise da água, apresentou uma redução de impacto em 5%. Além disso, houve uma redução de 36% nas categorias de escassez de recursos fósseis e aquecimento global. A rota que utiliza bioetanol e amônia verde foi a mais sustentável em comparação com o processo baseado em fósseis. Entretanto, o estudo revelou a necessidade de utilização de inventário nacional para o bioetanol. A ACV deste estudo lança luz sobre as implicações ambientais da produção e purificação de ACN. Foi demonstrado que abordagens alternativas, como a incorporação de bioetanol e amônia verde, podem reduzir os impactos ambientais em comparação com o processo convencional baseado em fósseis. Essas descobertas destacam o potencial para melhorar a sustentabilidade levando à produção de ACN ambientalmente mais limpa e mitigando os impactos ambientais da indústria petroquímica.

Palavras-chave: Acetonitrila. Acrilonitrila. Amônia verde. Bioetanol. Análise do ciclo de vida.

ABSTRACT

Acetonitrile (ACN) is a valuable co-product in producing acrylonitrile (AN), serving as a feedstock in the petrochemical, pharmaceutical, and fine chemical industries. Enhancing the economy and sustainability of this process requires identifying improvement opportunities. This study conducted a Life Cycle Assessment (LCA) to evaluate the environmental impacts of ACN production and purification of 1 kg of ACN. The cradle-to-gate assessment compared the conventional fossil-based industrial process with a novel bioethanol and green ammonia approach. Four production scenarios were examined, encompassing different combinations of propene, ammonia, bioethanol, and green ammonia. For comparison, four production scenarios were evaluated: (i) production of ACN at 85 %wt and (ii) at 99.9 %wt from propylene and fossil ammonia; (iii) production of ACN 99.9 %wt from propylene, bioethanol and fossil ammonia, and (iv) from propylene, bioethanol and green ammonia. The ReCiPe 2016 Midpoint method was applied, utilizing the Ecoinvent database available in the SIMAPRO[®] software to assess the environmental impacts categories such as global warming, land use, scarcity of fossil resources, human toxicity, ecotoxicity and water consumption. The scenario using bioethanol, propylene and green ammonia, produced with hydrogen from the electrolysis of water, showed an impact reduction of 5%. In addition, there was a 36% reduction in the categories of scarcity of fossil resources and global warming. The route using bioethanol and green ammonia was the most sustainable compared to the fossil-based process. However, the study revealed the need to use a national inventory for bioethanol. This study's LCA sheds light on the environmental implications of ACN production and purification. It demonstrates that alternative approaches, such as incorporating bioethanol and green ammonia, can reduce environmental impacts compared to the conventional fossil-based process. These findings underline the potential for improving the sustainability of ACN production in the petrochemical industry.

Keywords: Acetonitrile. Acrylonitrile. Green ammonia. Bioethanol. Life cycle assessment.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA ACRILONITRILA.	16
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DAS PLANTAS DE PURIFICAÇÃO DE ACETONITRILA.	18
FIGURA 3 - DADOS DE EQUILÍBRIO ENTRE ÁGUA E ACETONITRILA A 101,3 kPa, VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS COM MODELO UNQUAC.....	19
FIGURA 4 - CATEGORIAS DE IMPACTO DO MÉTODO RECIPE 2016 E SUA RELAÇÃO COM AS ÁREAS DE PROTEÇÃO.	22
FIGURA 5 - PONTUAÇÃO PARA AS ROTAS DE PRODUÇÃO DE ACETONITRILA, EM TERMOS DE IMPACTO ACUMULADO.	24
FIGURA 6 - EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA PARA PRODUTOS COM ALTO VOLUME DE PRODUÇÃO. DADOS REFERENTES AO ANO DE 2010.	29
FIGURA 7 - FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA UTILIZADA.	31
FIGURA 8 - LIMITES DOS CENÁRIOS AVALIADOS.....	33
FIGURA 9 - CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ACETONITRILA DE ALTA PUREZA PARA AS CATEGORIAS AVALIADAS.....	42
FIGURA 10 - CARACTERIZAÇÃO DA CATEGORIA CONSUMO DE ÁGUA PARA TRÊS DOS CENÁRIOS ESTUDADOS EM M ³ / KG DE ACETONITRILA.....	44
FIGURA 11 - CARACTERIZAÇÃO DA CATEGORIA ESGOTAMENTO DE RECURSOS FÓSSEIS PARA TRÊS DOS CENÁRIOS ESTUDADOS EM KG DE PETRÓLEO EQUIVALENTE / KG DE ACETONITRILA.	45
FIGURA 12 - CARACTERIZAÇÃO DA CATEGORIA USO DE TERRA PARA TRÊS DOS CENÁRIOS ESTUDADOS EM M ² EQ / KG DE ACETONITRILA.	46
FIGURA 13 - COMPARAÇÃO DOS IMPACTOS NORMALIZADOS NAS CATEGORIAS AVALIADAS. .	50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESPECIFICAÇÕES TÍPICAS DA ACETONITRILA PARA DIVERSOS GRADES COMERCIALIZADOS.....	17
TABELA 2 - PREÇO EM US\$/T DOS PRINCIPAIS PRODUTOS DO PROCESSO INDUSTRIAL CONVENCIONAL.	17
TABELA 3 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ESTUDOS LEVANTADOS DE IMPACTOS AMBIENTAIS DOS PROCESSOS DE ACRILONITRILA E ACETONITRILA.	26
TABELA 4 - RESULTADOS APRESENTADOS NA INVENÇÃO DA STANDARD OIL COMPANY.	28
TABELA 5 - PLANO E ESQUEMA DE CADA CENÁRIO COM PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS.	32
TABELA 6 - INVENTÁRIO PARA PRODUÇÃO DE ACETONITRILA NOS CENÁRIOS AVALIADOS.	36
TABELA 7 - INVENTÁRIO PARA PRODUÇÃO DE ACETONITRILA NOS CENÁRIOS AVALIADOS.	37
TABELA 8 - RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE IMPACTO COMPARATIVA TIPO CRADLE-TO-GATE ENTRE ACETONITRILA GRAU TÉCNICO E ALTA PUREZA.	40
TABELA 9 - RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE IMPACTO COMPARATIVA TIPO CRADLE-TO-GATE ENTRE ACETONITRILA ALTA PUREZA PRODUZIDA APENAS COM PROPENO E NA PRODUÇÃO COMBINADA COM BIOETANOL.....	44
TABELA 10 - RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE IMPACTO COMPARATIVA CRADLE-TO-GATE ENTRE AMÔNIA PRODUZIDA COM HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL (1) E COM HIDROGÊNIO A PARTIR DA ELETRÓLISE COM ENERGIA RENOVÁVEL (2).....	48
TABELA 11 - CONTRIBUIÇÃO DO PROCESSO AMÔNIA NA PRODUÇÃO DE ACETONITRILA ALTA PUREZA COM BIOETANOL (3) E ESTIMADO A PARTIR DA TABELA 10 PARA PRODUÇÃO DE ACETONITRILA ALTA PUREZA COM BIOETANOL E AMÔNIA VERDE.	49
TABELA 12 - RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE IMPACTO COMPARATIVA TIPO CRADLE-TO-GATE ENTRE ACETONITRILA ALTA PUREZA <i>PRODUZIDA COM BIOETANOL E AMÔNIA VERDE</i>	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVO GERAL	13
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ACRILONITRILA E ACETONITRILA... 15	
2.2	AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA.....	20
2.3	ACV DA ACRILONITRILA E ACETONITRILA	23
2.4	MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE ACETONITRILA	27
2.4.1	Bioetanol	27
2.4.2	Amônia Verde.....	28
2.4.3	Glicerol	29
2.4.4	Outras rotas de produção de acetonitrila.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	UNIDADE E UNIDADE DE PRODUTO.....	31
3.2	CONSIDERAÇÕES E MULTIFUNCIONALIDADE	34
3.3	MÉTODOS E CATEGORIAS	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	COMPARAÇÃO CENÁRIOS 1 E 2	39
4.2	AVALIAÇÃO AMBIENTAL DO CENÁRIO 2: AVALIAÇÃO DAS CATEGORIAS DE IMPACTO E CONTRIBUIÇÕES.....	41
4.3	COMPARAÇÃO CENÁRIOS 2 E 3	43
4.4	COMPARAÇÃO CENÁRIOS 3 E 4	47
4.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS QUATRO CENÁRIOS	50
5	CONCLUSÃO	52
	REFERÊNCIAS	54
	APÊNDICE	60
	A - Resultados da comparação da avaliação de impacto com método ReCiPe 2016 Midpoint (H) V1.05 / World (2010) H - Indicador caracterização.	60
	B - Resultados da comparação da avaliação de impacto com método ReCiPe 2016 Midpoint (H) V1.05 / World (2010) H - Indicador normalização.	61
	ANEXOS	62
	Anexo I - Esquema de reação de aminação do etanol por Zhang <i>et al.</i> (2009).	62
	Anexo II - Informações da ACV para produção de NH ₃ a partir da eletrólise por Chisalita, Petrescu e Cormos (2020).....	62

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A acetonitrila (ACN) é aplicada na indústria farmacêutica na obtenção da insulina, antibióticos (50% do mercado), vitaminas A e B1, cortisona, sulfa piridina e, outros medicamentos. Na indústria química, sua importância está associada à polaridade da molécula, sendo aplicada como solvente na purificação do butadieno e do isopreno, participa, também, na composição de fibras sintéticas e tintas, na extração de ácidos graxos de origem animal e vegetal, e, principalmente, como constituinte de fase em colunas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Na indústria de química fina, a ACN é um importante intermediário na fabricação de tingimentos de tecido, fragrâncias e material fotossensível. (QI et al., 2020; TRIPODI et al., 2017; TRIPODI; BAHADORI; et al., 2018).

O mercado global de ACN deve crescer a uma taxa anual composta (CAGR) de 4,8% entre 2022 e 2027. Entre os fatores que impulsionam esse crescimento destacam-se o aumento da produção de medicamentos no continente asiático (líder no mercado de acetonitrila) e o crescimento global no mercado de agroquímicos. Espera-se que a produção mundial atinja 197 mil toneladas até 2028, 48 mil toneladas a mais que a produção de 2022. Seu mercado deve atingir a cifra de US\$ 427 milhões em 2028. (ABNEWswire, 2021; DATA BRIDGE, 2021; GLOBAL MARKET INSIGHTS, 2019; RESEARCH AND MARKETS, 2023).

A ACN é obtida industrialmente como coproduto no processo de produção de acrilonitrila (AN) com tecnologia SOHIO, que consiste na reação exotérmica de amoxidação do propeno, na presença de oxigênio, em reator de leito fluidizado sobre catalisadores contendo como fase ativa óxido de molibdênio e bismuto. A produção da ACN é fortemente impactada pelo mercado da AN. Na crise econômica mundial de 2008-2009, o baixo consumo de AN levou à escassez da ACN. (TRIPODI et al., 2017). Por outro lado, o aumento do consumo de ABS (copolímero composto de acrilonitrila, butadieno, estireno) nos últimos anos tem favorecido a produção e mercado da AN e

por consequência da ACN. Além da ACN, processo de produção de AN gera o ácido cianídrico (HCN) que é utilizado na obtenção de cianeto de sódio para uso na mineração e, também, na obtenção de acetona cianidrina (ACH) intermediário na obtenção de monômeros metacrílicos, tais como o metacrilato de metila. Além disso, a amônia não reagida no processo é recuperada para produção de sulfato de amônio fertilizante (SA), como subproduto. O processo leva a formação de grandes quantidades de efluentes líquidos e gasosos, principalmente nas etapas de purificação dos produtos, devido a formação dos azeótropos (ACN-H₂O, AN-H₂O) e a necessidade de eliminação de contaminantes para especificação comercial. (YU et al., 2021).

Neste contexto, melhorias operacionais e substituição ou adição de novas matérias-primas permitem maior flexibilidade no balanço de produção da AN e dos coprodutos da planta, visando atender as demandas de mercado, bem como podem reduzir os impactos ambientais tornando as plantas existentes mais competitivas do ponto de vista da sustentabilidade. (BASTIÃO; CAXIANO; PRATA, 2019; YANG et al., 2020).

A adição de etanol na alimentação do reator de amoxidação do propeno leva a maior produção de acetonitrila sem alterar as condições do processo. (FOLCO et al., 2017; YUAN et al., 2019). Essa operação pode ser interessante, pois permite a flexibilização na proporção de produtos visando atender ao mercado dos coprodutos com maior rendimento econômico para o processo.

A carga combinada com bioetanol no reator de produção de acrilonitrila, além do benefício econômico devido a maior geração de acetonitrila, pode trazer a redução dos impactos ambientais pelo uso da matéria-prima de fonte renovável. As emissões de gases de efeito estufa atribuídas a produção mundial de AN, em 2010, foi de 10 milhões de toneladas de CO₂-eq, ou 2,72 kg de CO₂-eq / kg de AN. (AUSFELDER et al., 2013). Reduzir a emissão de CO₂ é a preocupação ambiental mais comum na indústria química, além de redução do consumo de água, geração de efluentes e consumo de energia. O desafio é a melhoria das plantas com inovações radicais e incrementais que possam reduzir os impactos ambientais tornando-as mais competitivas do ponto de vista da sustentabilidade.

A avaliação completa da ecoeficiência das operações dos processos industriais exige que os indicadores ambientais sejam avaliados de forma conjunta por meio de metodologias específicas que permitam identificar alternativas que minimizem os

impactos, quantificar e comparar ganhos em sustentabilidade acerca de modificações que são implementadas e assim fundamentar novos investimentos. (PEREIRA et al., 2018).

A avaliação do ciclo de vida (ACV) é uma metodologia utilizada para rastrear impactos de um produto ou processo, incluindo a extração de matéria-prima, processamento, fabricação, uso e disposição. (RAMESH; VINODH, 2020). Esse tipo de avaliação permite que as empresas identifiquem oportunidades de produção limpa, segura, com menor emissão de produtos tóxicos, além de auxiliar na gestão de resíduos e na otimização energética. (LA ROSA et al., 2014). A ACV tem sido aplicada para avaliar vias de produção de ACN e AN, inclusive sob a perspectiva de matérias-primas alternativas tais como propano, bioetanol e glicerol.

A amônia (NH_3) é o segundo químico mais produzido no mundo, sendo majoritariamente obtida pelo processo Haber-Bosch (90% da produção mundial) que envolve um alto consumo de energia de origem fóssil, aproximadamente 2% do consumo global, e contribui com 450 milhões de toneladas de CO_2 emitidas por ano. (IEA, 2021). Essa característica do processo convencional de obtenção de amônia aumenta, conseqüentemente, os impactos ambientais do processo da ACN. Uma alternativa para reduzir as emissões de gases de efeito estufa na produção de NH_3 é a sua obtenção com hidrogênio verde a partir da eletrólise da água utilizando eletricidade de fonte renovável. (LIU; ELGOWAINY; WANG, 2020).

Essa pesquisa busca avaliar se o desenvolvimento de novos processos, inovações incrementais e melhorias na produção de AN para maximizar a produção de ACN e obter um produto com maior valor agregado, trazem também vantagens ambientais ao processo SOHIO, além dos benefícios econômicos, particularmente no momento que o mundo busca mitigar o aquecimento global, a poluição das águas e a poluição atmosférica.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar e comparar, por meio da avaliação do ciclo de vida, quatro cenários para o processo de obtenção da ACN, a saber: (i) acetonitrila com pureza de 85 %m/m produzida de propeno e amônia petroquímica; (ii) acetonitrila com pureza de 99,9 %m/m produzida de propeno e amônia petroquímica; (iii) acetonitrila com pureza de

99,9 %m/m produzida de propeno e amônia petroquímica com adição de bioetanol e, (iv) acetonitrila com pureza de 99,9 %m/m produzida de propeno com adição de bioetanol e amônia oriunda do hidrogênio verde.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

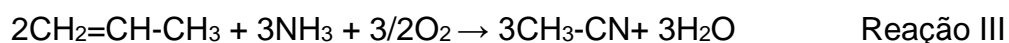
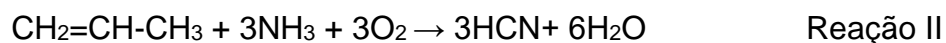
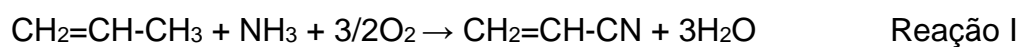
- Propor indicadores ambientais para as categorias aquecimento global, uso de terra, escassez de recursos fósseis, toxicidade humana e ecotoxicidade e consumo de água no processo de acrilonitrila e acetonitrila;
- Validar que as modificações propostas no processo SOHIO, além do benefício econômico, proporcionam a mitigação de impactos ambientais da indústria petroquímica;
- Estimar os ganhos em sustentabilidade e descarbonização a partir dos resultados das categorias avaliadas da produção de acetonitrila e identificar o desempenho ambiental quando matérias-primas de fontes renováveis são utilizadas no processo de acetonitrila.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

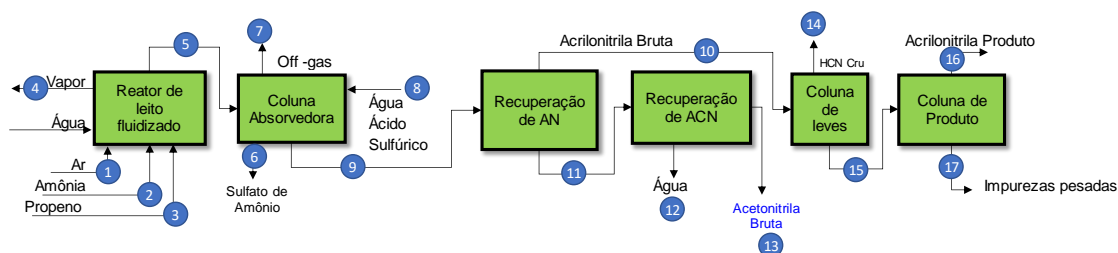
2.1 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ACRILONITRILA E ACETONITRILA

O processo industrial utilizado para avaliação da ACV contém propeno, amônia (produzida pela reforma a vapor do gás natural) e oxigênio atmosférico. De 1-3 %mol do propeno é convertido a ACN, conversão típica no processo SOHIO (YANG et al., 2020), enquanto o rendimento de AN é de 70 a 85 %mol e de HCN de 1 a 10 %mol. Pode ainda ocorrer a oxidação completa do propeno a CO e CO₂. A reação ocorre em fase gasosa, entre 300 e 500°C, em reator de leito fluidizado, sobre catalisador contendo como fase ativa óxido de molibdênio e bismuto. Três reações principais ocorrem nesse processo: a Reação I de formação de AN, a Reação II de formação de ácido cianídrico (HCN) e, a Reação III de formação de ACN. (DIMIAN; BILDEA, 2008).



Um desenho esquemático do processo é mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de blocos do processo de fabricação da acrilonitrila.



O efluente do reator (5) passa por uma etapa de absorção com água e neutralização da amônia não reagida com ácido sulfúrico (Coluna Absorvedora). A solução de sulfato de amônio (SA) gerado nessa etapa, corrente 6, é recuperada para produção de fertilizante, sendo esse um subproduto. Os gases tais como N_2 , CO , CO_2 , O_2 e H_2O (vapor) são eliminados para atmosfera (7). A solução rica em AN é processada em uma Coluna de Recuperação, por destilação. O produto de topo da primeira Coluna de Recuperação compreende AN e HCN, e o produto do fundo é enviado para outra etapa de destilação onde a água é separada da ACN bruta (13). (BRAZDIL, 2012). Parte da água extraída na Coluna de Recuperação de ACN e impurezas pesadas são eliminadas para tratamento de efluentes (12). A água e as impurezas não removidas na Coluna de Recuperação são separadas em etapas de purificação adicionais.

Parte das emissões gasosas ocorre na Etapa de Absorção (Figura 1) e parte no tratamento por incineração da corrente de levas (Figura 2). O CO_2 e CO liberados na coluna de absorção são oriundos da oxidação do propeno durante a reação, dessa forma, os impactos no processo podem ser reduzidos no caso da utilização de matérias-primas de carbono neutro. Ou seja, a utilização de matérias-primas alternativas tem potencial de redução direta dos impactos ecossistêmicos no ciclo de vida da ACN.

A corrente de ACN bruta que sai da Coluna de Recuperação de ACN apresenta 35 a 55 %m/m de ACN, 40 a 60 %m/m de água e contaminações como HCN, AN, propionitrila, oxazole, piridina, acroleína, ácido acético, entre outros. Essa corrente rica em acetonitrila pode ser incinerada ou purificada em diferentes níveis de qualidade dependendo da capacidade de destilação utilizada. (FOLCO et al., 2017).

Outros processos, entretanto, buscam diminuir a geração dos coprodutos ACN e HCN dada as dificuldades de tratamento dessas correntes e a toxicidade desses

coprodutos. O estudo de Abu Reesh (2021), por exemplo, identificou que o aumento de temperatura na reação favorece a conversão do propeno a ACN e diminui a seletividade para o HCN. Além disso, um maior tempo de residência também favorece a conversão do propeno a esses 2 coprodutos. Dada a menor seletividade para o produto principal AN e uso da incineração desses coprodutos como forma de destinação, o desempenho ambiental do processo é afetado negativamente nas condições que favorecem a geração de ACN e HCN.

A grande dificuldade na purificação é a formação do azeótropo acetonitrila e água. (Qi *et al.*, 2020). Além disso, o nível máximo de contaminantes exigido de acordo com a aplicação final também aumenta o investimento e o consumo energético do processo. Na Tabela 1, estão descritos alguns exemplos de especificações comerciais da acetonitrila.

Tabela 1 - Especificações típicas da acetonitrila para diversos *grades* comercializados.

Fabricante	Ineos	Asahi	Ineos	Asahi
Grade	Alta Pureza	Alta Pureza	HPLC	Químico
Acetonitrila (% mínimo)	99,9	99,9	99,9	99,9
Água (% máximo)	0,05	0,005	0,01	0,05
Acrilonitrila (ppm máximo)	3	20	-	3
Propionitrila (ppm máximo)	300	30	-	150
Amônia livre (ppm máximo)	6	0,3	-	6

Fonte: Especificações disponíveis no site dos fabricantes: Ineos e Asahi. Acesso em: 25/maio/2021.

O valor comercial da ACN de alta pureza é elevado (Tabela 2), e tem incentivado a implementação de novas tecnologias para melhoria do processo atual, como: a adoção de novos métodos de purificação e a adição de bioetanol na alimentação do reator para maior produção de ACN.

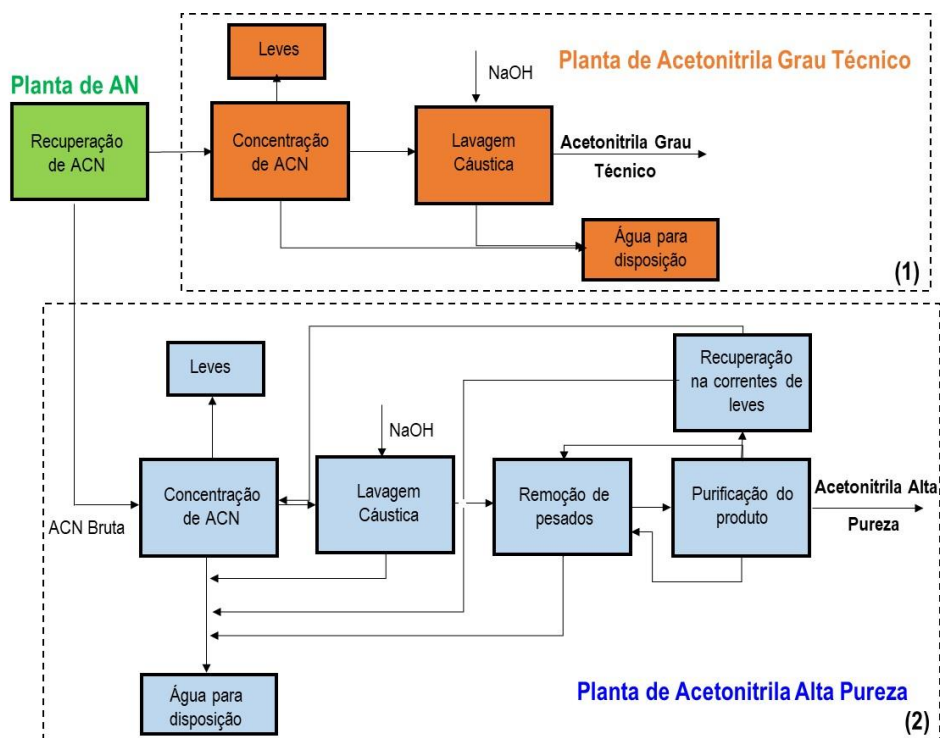
Tabela 2 - Preço em US\$/t dos principais produtos do processo industrial convencional.

Referência	Acrilonitrila	Acetonitrila	Ácido Cianídrico
Rezaie et al. (2020)	1.921	3.800	1.600
Chem Analyst (2023)	1.500	2.500	-

Fonte: Adaptado de REZAIIE et al., 2020; CHEM ANALYST (2023).

As plantas industriais produzem e comercializam acetonitrila com pureza de 85 %m/m e 99,9 %m/m. O diagrama de blocos apresentado na Figura 2 apresenta as diferenças nos processos de purificação avaliados.

Figura 2 - Diagrama de blocos das plantas de purificação de acetonitrila.



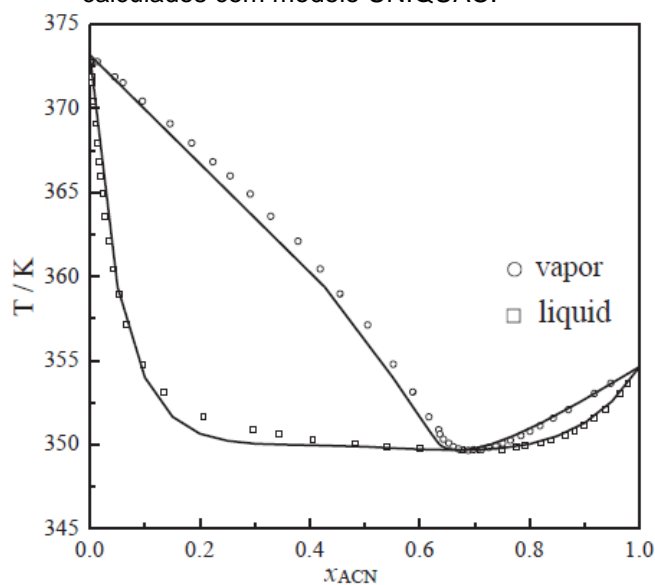
A planta de ACN delimitada na caixa (1), compreende duas etapas: concentração do azeótropo de acetonitrila (ACN) por meio de destilação e lavagem cáustica para remoção de HCN residual, obtendo um produto com pureza de 85 %m/m, denominada acetonitrila grau técnico (ACN GT).

Já a segunda unidade de purificação, delimitada pela caixa (2), compreende as mesmas duas primeiras etapas da planta de ACN GT, adicionadas de duas unidades de destilação, com pressão variada, para remoção de contaminantes pesados e purificação final, permitindo obter o produto com pureza mínima de 99,9 %m/m (acetonitrila alta pureza) além de uma etapa de recuperação na corrente de Leves que aumenta a eficiência do processo, recuperando parte da acetonitrila extraída no topo da Coluna de Produto. A primeira etapa de ambos os processos permite a obtenção do azeótropo acetonitrila-água, a pressão atmosférica.

A Figura 3 representa o equilíbrio líquido e vapor do binário acetonitrila-água, e o azeótropo é obtido nos estágios com menor temperatura. De forma que, as unidades

de purificação de acetonitrila obtém o azeótropo em um estágio intermediário na coluna de destilação, a água (80 a 95 %m/m) e impurezas resultantes da reação são extraídas no fundo e enviadas para tratamento biológico, e no topo uma pequena corrente (0,007 kg/kg de AN) contendo os componentes leves como o ácido cianídrico e acrilonitrila é enviada para incineração.

Figura 3 - Dados de equilíbrio entre água e acetonitrila a 101,3 kPa, valores experimentais e calculados com modelo UNIQUAC.



Fonte: Qi *et al.*, 2020, p. 2.

A etapa seguinte compreende a remoção da quantidade residual dos componentes leves (HCN e AN) por meio da adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH). Aqui, as plantas de acetonitrila AP e GT se diferem pela quantidade de NaOH que é adicionada, em função principalmente da eficiência da primeira etapa de purificação. Além de remover o HCN residual na mistura, a adição da solução cáustica promove uma separação de fases líquido-líquido, de modo que no processo de acetonitrila grau técnico viabiliza a obtenção do produto com pureza de 85 %m/m.

Os processos de purificação de misturas com azeótropo consomem muita energia e, para diminuir o consumo energético, primeiro há uma concentração da mistura próximo ao azeótropo e então uma seção para separação do azeótropo utilizando destilação com variação de pressão, destilação extrativa ou destilação heterogênea (YU *et al.*, 2017). Esse método não requer a adição de outro químico ou processos dedicados a alimentação e reposição desses aditivos. (TRIPODI; BAHADORI; *et al.*, 2018).

Qi *et al.* (2020) compararam a destilação extrativa usando etileno glicol como solvente, melhorada com eficiência energética, a destilação com variação de pressão e uma nova configuração de destilação extrativa utilizando benzeno para separação da mistura acetonitrila e água. Para os autores, quando a mistura azeotrópica tem sensibilidade à variação de pressão, utilizar etapas de destilação em diferentes condições de pressão é mais vantajoso que utilizar a destilação extrativa, já que esse último compreende a adição um componente diferente ao processo para alterar a composição do azeótropo. A mistura acetonitrila e água é um exemplo que exibe sensibilidade à pressão, o que indica que o uso dessa técnica é efetiva e economicamente viável para purificação do produto.

No processo para obtenção de acetonitrila alta pureza utiliza-se destilação por variação de pressão, onde o azeótropo obtido na primeira etapa de destilação é submetido a uma condição de pressão menor que a pressão atmosférica, possibilitando a separação de uma fração de água e outros componentes pesados. O azeótropo obtido na condição de vácuo possui uma concentração maior de acetonitrila que a corrente que é alimentada a essa coluna.

O produto de topo da coluna à vácuo é então submetido a uma nova condição de pressão positiva, o que permite a inversão no diagrama de equilíbrio. De forma que o produto a 99,9 %m/m de pureza é obtido, em um estágio de maior temperatura enquanto, o azeótropo é extraído no topo da coluna de destilação.

2.2 AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA

Conforme definição da ABNT NBR 14040 (2009, p. vi), a análise de ciclo de vida é uma técnica que estuda “os aspectos ambientais e os impactos potenciais ao longo de todo o ciclo de vida de um produto, desde a aquisição da matéria-prima, passando por produção, uso, até a disposição final (isto é, do berço ao túmulo).”

O desenvolvimento da metodologia para avaliação do ciclo de vida foi motivado pelas preocupações relacionadas a poluição ambiental e escassez de recursos materiais e energéticos. Esse tipo de avaliação inclui uma ampla gama de categorias de impacto, tais como mudanças climáticas, uso de água doce, ocupação do solo, eutrofização aquática, impactos tóxicos na saúde humana, esgotamento de recursos

não renováveis e entre outros. (BJØRN; OWSIANIAK; MOLIN; LAURENT, 2018). Para Hauschild, Kara, Røpke (2020), a engenharia deve buscar soluções eficazes por meio da engenharia do ciclo de vida, que consiste em uma avaliação sistemática de um produto englobando a perspectiva de sustentabilidade ambiental. É uma abordagem científica útil para comparar alternativas de produção e identificar etapas que podem ser melhoradas. Além disso, devido a abordagem abrangente desse estudo é possível propor rotas de produção inovadoras. (CESPI et al., 2014; TRIPODI; BAHADORI; et al., 2018).

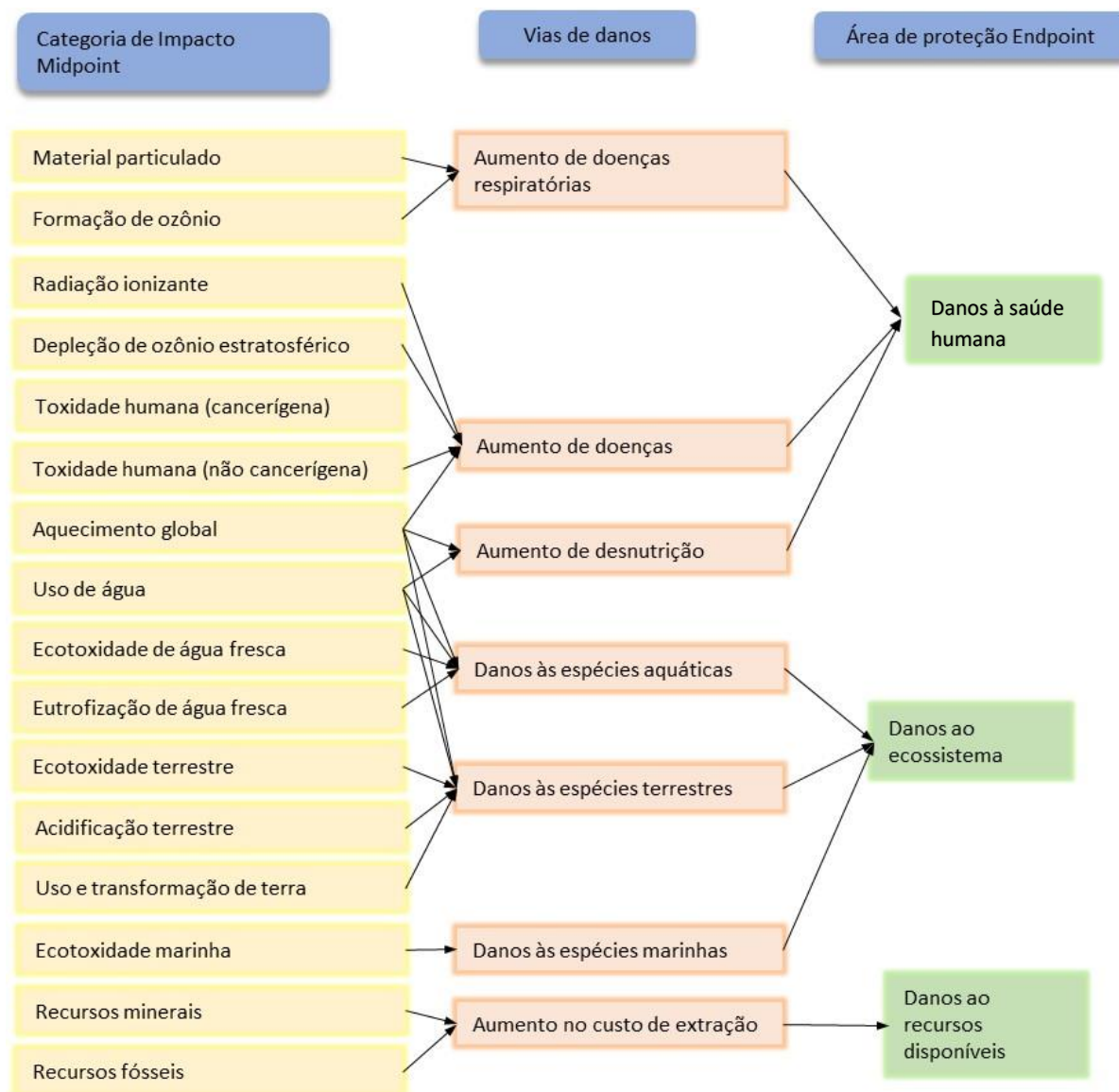
A análise do ciclo de vida compreende quatro etapas: (i) definir o objetivo e caracterizar o sistema; (ii) quantificar as entradas, tais como matérias-primas e energia e as saídas, como por exemplo, emissões e resíduos; (iii) avaliar os impactos conforme os dados coletados na etapa anterior e (iv) interpretar os resultados obtidos. Os resultados oriundos da análise do ciclo de vida associados a avaliações econômicas e sociais podem auxiliar na identificação de melhorias, na tomada de decisão em indústrias e na seleção de indicadores de desempenho ambiental. (ABNT, 2009).

O escopo do estudo pode variar a depender dos limites utilizados, pode ser realizada uma avaliação completa desde a extração dos recursos até a disposição, conhecido como “cradle-to-grave” ou do berço ao túmulo. Também podem ser realizadas avaliações parciais, que pode ser limitada, por exemplo, até a conclusão do processo de fabricação antes do transporte ao consumidor (“cradle-to-gate”), essa é a condição mais utilizada, ou um estudo mais restritivo que contempla apenas uma das etapas, geralmente o processo produtivo (“gate-to-gate”), ou ainda considerar as últimas etapas e a disposição final (“gate-to-grave”). (CAO, 2017; SANTOS; BARBOSA-PO; CARVALHO, 2019). O software mais utilizado por pesquisadores para mensurar impactos ambientais é o SimaPro[®] com banco de dados Ecoinvent. (SANTOS; BARBOSA-PO; CARVALHO, 2019; RAMESH; VINODH, 2020). Outros softwares disponíveis para esse tipo de avaliação são Gabi, Umberto[®] e openLCA.

O método ReCiPe 2016 Midpoint é considerado uma versão atualizada de outras metodologias, onde os indicadores de *midpoint* fornecem mais detalhes de cada impacto nas causas respectivas, esses compõem o processo físico, químico ou biológico para cada categoria, enquanto os indicadores endpoint fornecem o potencial de danos nas áreas de proteção (saúde humana, ecossistemas e recursos). A relação

entre as categorias midpoint e endpoint podem ser visualizadas na Figura 4 abaixo. (EU BUSINESS @ BIODIVERSITY, 2021; MENDES; BUENO; OMETTO, 2015).

Figura 4 - Categorias de impacto do método ReCiPe 2016 e sua relação com as áreas de proteção.



Fonte: Adaptado de Huijbregts et al. (2017).

Outros métodos de avaliação de impacto do ciclo de vida utilizados no Brasil e no mundo são o CML, Eco-indicador 99, Impact 2002+, IMPACT World+, Ecological Scarcity, EDIP, EPS 2000, LIME, LUCAS, USEtox. Esses métodos possuem características distintas, de forma que, para evitar interferência nos resultados devido aos cálculos e parâmetros considerados é recomendada uma análise crítica da aplicabilidade do método em cada estudo. (MENDES; BUENO; OMETTO, 2015).

2.3 ACV DA ACRILONITRILA E ACETONITRILA

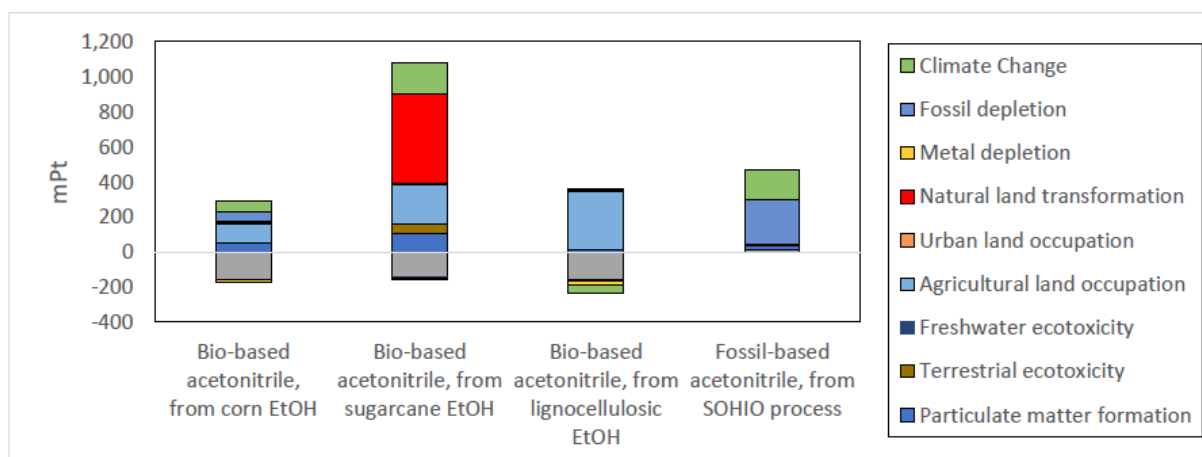
A ACV tem sido aplicada para avaliar vias de produção de acetonitrila e acrilonitrila. Morales-Mora *et al.* (2012) compararam duas configurações do processo de produção de acrilonitrila por meio da análise do ciclo de vida e eco-custos. A planta objeto desse estudo incinerava os produtos secundários da reação, dentre eles acetonitrila, ácido cianídrico e solução sulfato de amônio 10% até 2005. Essa forma de operação tinha alto custo e grande quantidade de emissão de CO₂ devido ao consumo de combustíveis fósseis para incinerar essas correntes. A partir de 2009, após um projeto de reconfiguração, a planta passou a recuperar o ácido cianídrico e a solução de sulfato de amônio para produção de metacrilato de metila e fertilizante, respectivamente. A análise de ciclo de vida do processo foi realizada utilizando o software SimaPro com banco de dados próprio, por meio do método ReCiPe e incluiu 18 categorias ambientais. Dentre os resultados obtidos, a planta com a nova configuração reduziu em 44% o impacto no clima e 16% na emissão de tóxicos. A recuperação dos coprodutos permitiu ainda evitar a emissão de 183.000 toneladas de CO₂ por ano. Os autores também avaliaram os custos para remediação dos impactos ambientais e perda de recursos naturais e concluíram que a nova configuração reduziu em 42,5% esse custo.

Cespi *et al.* (2014) aplicaram ACV para comparar a produção de acrilonitrila a partir do propeno ou do propano. Os limites do sistema incluíram as vazões mássicas e energia no reator, a matéria-prima para produção dos catalisadores e os transportes envolvidos para aquisição de matérias-primas, insumos e venda de produtos. Foi utilizado o método ReCiPe Midpoint 2008 e avaliadas as categorias de mudança no clima, esgotamento de recursos fósseis e metais. Os autores não incluíram os processos integrados para os coprodutos ACN e HCN e aplicaram o critério de alocação em massa apenas para produção de AN com base na taxa de seletividade na reação para cada coproduto. A partir dos resultados nas categorias avaliadas, concluíram que o processo convencional de produção de AN a partir do propeno tem menor impacto devido a menor eficiência do processo que utiliza propano.

Tripodi *et al.* (2018) descreveram um processo integrado para produção de acetonitrila a partir da amoxidação somente do bioetanol. A avaliação do processo foi realizada a partir de dados experimentais e simulação em Aspen Plus para uma

produção em escala piloto de 10 kg/h. No processo proposto há geração de bicarbonato de amônio para recuperar amônia não reagida e CO₂ gerado. Na ACV foram incluídas todas as etapas envolvidas na produção da bioacetona, desde a extração de materiais até a obtenção do produto. Os resultados obtidos foram comparados com os impactos do processo de origem fóssil tradicional (propeno). Foram avaliados cenários com bioetanol de origem no milho, cana-de-açúcar e madeira. Verificou-se que a bioacetona é capaz de reduzir em 33% a quantidade total de recursos, utilizando a metodologia da demanda cumulativa de energia (CED). Além disso, utilizando o método ReCiPe, foi verificada uma redução de 78% na categoria depleção de recursos fósseis e 64% de redução na categoria de mudança climática. Os resultados comparados com o *single score* estão indicados na Figura 5 abaixo.

Figura 5 - Pontuação para as rotas de produção de acetona, em termos de impacto acumulado.



Fonte: Tripodi *et al.* (2018, p. 5449).

Em particular, o processo que utiliza etanol da cana-de-açúcar teve um efeito negativo sobre o ambiente em razão do esgotamento florestal para cultivo da cana-de-açúcar e uso de fertilizantes. A recuperação dos produtos bicarbonato de sódio, cianeto de sódio e carbonato de sódio no sistema diminuiu os impactos nas categorias toxicidade humana e escassez de metais, sendo esses coprodutos considerados como produtos evitados.

O processo estudado pelos autores obtém acetona diretamente da amoxidação do bioetanol, e não como coproduto da produção de acrilonitrila. De forma que, as etapas de separação necessárias não são iguais aquelas adotadas no processo convencional, isso implica diretamente nos impactos ambientais avaliados.

Além disso, apesar de nomear o produto como bioacetoneitrila, a amônia utilizada no processo é de origem fóssil e o excesso é convertido a bicarbonato de amônio. O produto obtido na planta piloto desse estudo tem 99,5% m/m de pureza.

Bastião, Caxiano, Prata (2019) avaliaram a ecoeficiência do processo de produção de acrilonitrila, comparando o processo tradicional e um processo modificado por meio de um estágio de condensação parcial adicional. A avaliação foi realizada desde a etapa de reação até a extração de acrilonitrila bruta para purificação. A mudança no processo reduziu em 47% o consumo de água, sem reduzir a quantidade de vapor gerada na reação. Também foi observada redução nas perdas no sistema de água de resfriamento e água de caldeira, referentes a purgas, evaporação etc., redução em emissão de CO₂, consumo de energia e de combustível. O estudo demonstrou que o processo modificado foi 76% mais eco eficiente que o processo tradicional com base nos cinco eco indicadores utilizados: consumo de água, combustível e energia, emissão de CO₂ e geração de efluentes.

Qi *et al.* (2020) avaliaram três alternativas que são utilizadas para a separação de misturas acetoneitrila e água, nas perspectivas econômicas e ambientais e definiram o processo mais vantajoso utilizando como indicador ambiental a emissão de dióxido de carbono (CO₂) associada ao consumo de vapor.

Na Tabela 3 foram compiladas as principais características dos estudos encontrados. Da literatura encontrada até essa data, apenas 2 trabalhos têm foco ambiental direcionado ao processo de acetoneitrila, sendo que apenas um deles utilizou a metodologia de ACV para a avaliação. Não foram encontradas avaliações nas quais o processo estudado obtém acetoneitrila a 99,9% m/m de pureza, nem ACV que contemplasse a substituição parcial do propeno por bioetanol no processo convencional, também não foi encontrada ACV na qual o processo utilizasse amônia verde como matéria-prima. Essas são características dos cenários 2, 3 e 4 avaliados, respectivamente.

Tabela 3 - Principais características dos estudos levantados de impactos ambientais dos processos de acrilonitrila e acetonitrila.

Autores	Ano	Local	Unidade funcional	Software	Base de dados / Método	Objetivo	Categorias avaliadas	Principais resultados
Morales-Mora <i>et al.</i>	2012	México	1 kg de AN	SimaPro	PEMEX- PETROQUIMICA / ReCiPe 2008	Comparar a produção de acrilonitrila incinerando as correntes ricas em HCN e SA com o aumento da capacidade de produção e recuperação de coprodutos.	MC; DCO; TH; MP; RI; AT; EAM; ET; LU; EGA; EGM e EGF	Redução de 36% dos impactos globais, 46% de redução de emissões de CO ₂ , redução em 42,5% dos ecocustos
Cespi <i>et al.</i>	2014	Itália	1 kg de AN	SimaPro	Ecoinvent / ReCiPe 2008	Comparar a produção de acrilonitrila a partir do propeno e do propano	MC, EGM e EGF	Rota tradicional via propeno apresentou menor impacto
Tripodi <i>et al.</i>	2018	Itália	1 kg de ACN	SimaPro	Ecoinvent (v.3.3) / CED e ReCiPe 2016	Avaliar os potenciais benéficos para produção de acetonitrila a partir de bioetanol	MC, EGF, EGM, LU, EA; ET e MP	Redução das categorias EGF (-78%) e MC (-64%)
Bastião, Caxiano, Prata	2019	Brasil	-	-	- / ECI: Eco- efficiency Comparative Index	Avaliar a ecoeficiência do processo de produção de acrilonitrila, comparando o processo tradicional e um processo modificado introduzindo um estágio de condensação parcial nas etapas de separação	Consumo de água, combustível e energia, emissão de CO ₂ e geração de efluentes	Processo modificado foi 76% mais eco eficiente
Qi <i>et al.</i>	2020	China	-	-	- / Função com consumo de energia térmica	Avaliar alternativas de separação da mistura acetonitrila e água	Emissão de CO ₂ em kg/h associada ao consumo de vapor nas colunas	Até 61,63% de redução nas emissões de CO ₂ utilizando destilação azeotrópica com benzeno e integração energética

MC: Mudanças climáticas; DCO: destruição da camada de ozônio; TH: toxicidade humana; MP: formação de oxidantes fotoquímicos e material particulado; RI: radiação ionizante; AT: acidificação terrestre; EAM: eutrofização de água doce e marinha; ET: ecotoxicidade terrestre, EA: ecotoxicidade de água doce; EM: ecotoxicidade marinha; LU: ocupação de terras agrícolas e de terras urbanas; EGA: esgotamento de água fresca; EGM: esgotamento de metais e EGF: esgotamento de recursos fósseis.

2.4 MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE ACETONITRILA

A busca por melhorias nos processos industriais que reduzam os impactos ambientais está cada vez mais presente desde o Acordo de Paris 2015, que fortaleceu o compromisso mundial em reduzir emissões de gases de efeito estufa, a fim de limitar o aumento de temperatura média global até 2°C. Uma das alternativas para atender essa meta seria o uso de tecnologias de baixo carbono na produção de produtos químicos, como por exemplo o uso matérias-primas e recursos energéticos de fontes renováveis.

2.4.1 Bioetanol

A injeção de álcoois na reação de amoxidação do propeno é uma técnica conhecida por produtores de acrilonitrila para maximizar a obtenção dos coprodutos acetonitrila e ácido cianídrico. Como exemplificado na patente de nº US6204407B1 (2001) da Standard Oil Company, a substituição de 15% do propeno, alimentado ao reator, por etanol quadriplica a produção de acetonitrila. A alimentação de etanol também proporciona incremento na produção de ácido cianídrico, um coproduto também valioso.

A Tabela 4 apresenta os resultados de conversão exemplificados na patente supracitada após a substituição de um percentual de propeno por etanol em termos de carbono alimentado, onde o catalisador utilizado foi o BiFeMoOx, a temperatura da reação 440°C, a pressão 0,67 kgf/cm² g e a razão molar entre a alimentação de propileno + álcool / amônia / ar foi de 1 / 1,2 / 9,3, respectivamente.

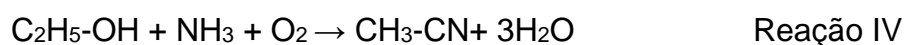
Tabela 4 - Resultados apresentados na invenção da Standard Oil Company.

% Etanol	%Acrilonitrila	%Acetonitrila	%Ácido Cianídrico
0	78,8	1,5	6,6
5	75,3	3,9	6,9
10	71,5	5,0	7,4
15	67,5	6,5	8,0

Fonte: Adaptado de Godbole, Seely, Suresh (2001).

O uso do álcool na reação de amoxidação, além de potencializar a produção de acetonitrila, é uma alternativa promissora para o uso de matérias-primas renováveis nesse processo, dada a abundância no mercado do etanol a partir de processos fermentativos. (TRIPODI; BAHADORI; et al., 2018).

A produção de acetonitrila a partir da amoxidação do etanol, oriundo de fontes renováveis (Reação IV), é bastante explorada na literatura, como, por exemplo, nos trabalhos de Tripodi *et al.* (2017, 2019), Tripodi; Bahadori *et al.* (2018), Tripodi, Manzini *et al.* (2018), Folco *et al.* (2017), Hamill *et al.* (2015). Os trabalhos citados exploram o modelo cinético da reação, seus catalisadores e alternativas de processos de purificação da acetonitrila obtida.



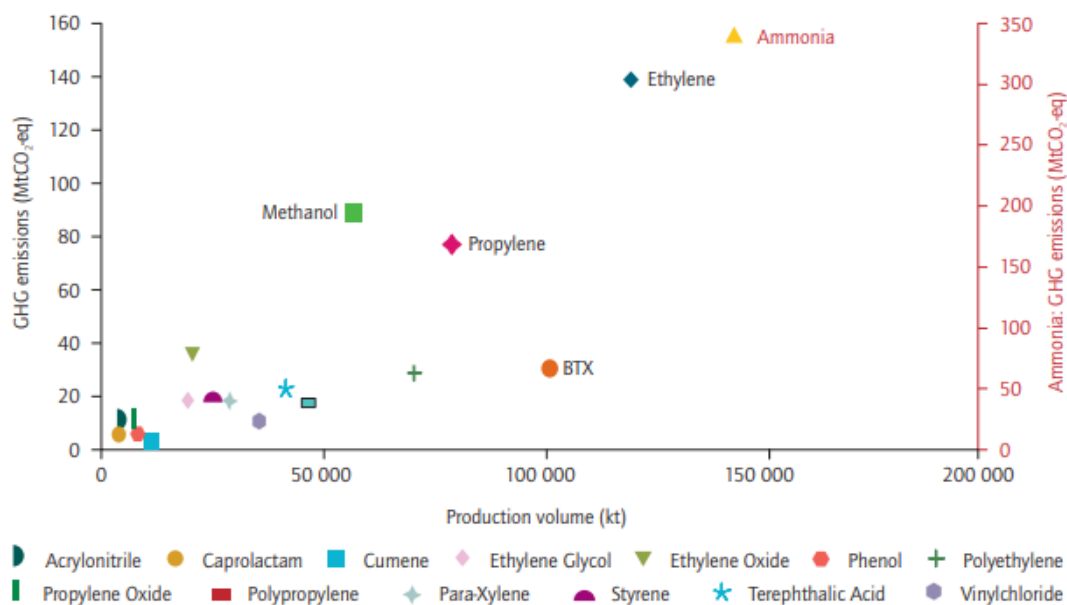
O potencial de redução dos impactos ecossistêmicos por meio do uso de bioetanol em alternativa ao propeno para produção de acetonitrila foi confirmado por Tripodi, Bahadori, *et al.* (2018). No processo de purificação simulado pelos autores, a acetonitrila é obtida com 99,5% de pureza.

2.4.2 Amônia Verde

A amônia é majoritariamente obtida pelo processo Haber-Bosch, desenvolvido no início do Século XX, que consiste na reforma a vapor do gás natural para obtenção de hidrogênio, seguida de reação catalítica em alta temperatura e pressão com nitrogênio oriundo do ar. Esse processo envolve um alto consumo de energia de origem fóssil, aproximadamente 2% do consumo

global, e contribui com 450 milhões de toneladas de CO₂ emitidas por ano, Figura 6. (IEA, 2021).

Figura 6 - Emissões de gases de efeito estufa para produtos com alto volume de produção.
Dados referentes ao ano de 2010.



Fonte: Ausfelder et al., 2013, p.14.

A maior parte da energia utilizada no processo convencional é de fonte fóssil e é consumida para obtenção do hidrogênio, onde o gás natural é utilizado como matéria-prima e também para geração de vapor. Uma alternativa para descarbonização desse processo é a obtenção de hidrogênio via eletrólise da água, utilizando energia elétrica de fontes renováveis como a energia solar e eólica. (CHEHADE; DINCER, 2021; LIU; ELGOWAINY; WANG, 2020).

Liu, Elgowainy e Wang (2020) realizaram análise de ciclo de vida das rotas a partir de matérias-primas fósseis e alternativas de produção de amônia, desde a extração de recursos até a saída do produto. Os autores identificaram uma redução em 91% de emissões de gases de efeito estufa do processo que utilizou hidrogênio obtido por eletrólise com fontes de energia renovável em substituição a reforma a vapor do gás natural.

2.4.3 Glicerol

O glicerol é um produto que vem sendo explorado nos últimos anos, como matéria-prima de origem renovável para produção de acrilonitrila, porém ainda é

uma rota em fase de desenvolvimento para aplicação industrial. (GUERRA; MUSSE NETO; PONTES, 2022). Braga, Braga e Pontes (2021) propuseram uma alternativa economicamente viável para purificação de acetonitrila oriunda do processo de produção de acrilonitrila via glicerol, incluindo os possíveis contaminantes dado o uso da matéria-prima alternativa. O processo proposto pelos autores compreende 2 unidades de destilação por variação de pressão e permite obter acetonitrila com 99,9% em massa de pureza.

2.4.4 Outras rotas de produção de acetonitrila

Na busca de novas tecnologias de produção, Yang *et al.* (2020) desenvolveram um processo industrial para fabricação de acetonitrila via reação entre amônia e etanol, denominada aminação, onde, diferente da amoxidação do etanol não há geração de ácido cianídrico. A reação de aminação ocorre em um reator de leito fixo $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde o etanol é desidrogenado formando o acetaldeído, que reage com amônia para formação do intermediário etanimina e essa é desidrogenada para formação de acetonitrila. O esquema de reação deduzido por Zhang *et al.* (2009) encontra-se no Anexo I. Além do projeto e otimização do processo industrial via aminação do etanol, Yang *et al.* (2020) também avaliaram os aspectos ambientais com os indicadores potencial de aquecimento global (GWP) e efeitos cancerígenos na saúde humana (CHHE) no software Gabi utilizando o método CML2001 e destacam que durante o desenvolvimento de rotas alternativas, não só aspectos os econômicos devem ser analisados, a avaliação dos impactos ambientais se tornou um importante indicador dos processos, tendo em vista o aumento dos problemas ecossistêmicos em função do crescimento industrial.

Zhang *et al.* (2019) avaliaram em escala laboratorial a obtenção de acetonitrila por pirólise rápida catalítica de biomassas, tais como celulose, xilose, lignina, bagaço, casca de arroz e bétula, seguida de amonização do produto obtido na pirólise. A maior seletividade atingida no estudo foi de 84,6% no catalisador $\text{CoOx}/\text{HZSM-5}(\text{Si}/\text{Al} = 25)$ com 32,5% de rendimento. Para os autores, com maior infraestrutura das instalações, essa rota pode se tornar viável.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 7 apresenta um fluxograma contendo metas e propostas para desenvolvimento da dissertação. A análise do ciclo de vida compreendeu quatro etapas: (i) definição do objetivo e caracterização do sistema; (ii) quantificação das entradas (matérias-primas e insumos e as saídas, produtos, emissões e resíduos); (iii) avaliação dos impactos conforme os dados coletados na etapa anterior e (iv) interpretação dos resultados obtidos.

Figura 7 - Fluxograma da metodologia utilizada.



3.1 UNIDADE E UNIDADE DE PRODUTO

No planejamento do trabalho, foram escolhidas as configurações de processo para produção de acetonitrila, resultando em quatro cenários. Na Tabela 5 abaixo encontram-se as principais características referente a matérias-primas envolvidas em cada cenário e referência dos dados a serem utilizados no inventário.

Tabela 5 - Plano e esquema de cada cenário com principais características dos processos.

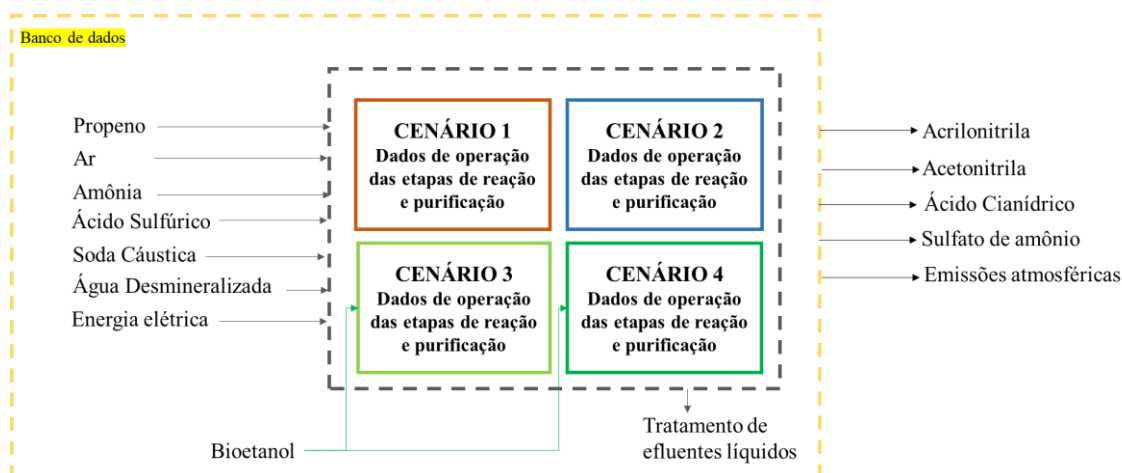
Cenário	Matérias-primas			Pureza da acetonitrila		Fonte de dados para inventário	
	Propeno	Bioetanol	Amônia Verde ⁽¹⁾	85% m/m	99,9% m/m	Operação e testes industriais	Patentes e Artigos
1	X			X		X	
2	X				X	X	
3	X	X			X	X	X
4	X	X	X		X	X	X

(1) A amônia verde utilizada no estudo é obtida com hidrogênio produzido a partir da eletrólise alcalina da água utilizando energia elétrica de fonte renovável, como eólica e solar.

- ✚ Para o cenário 1 - **produção de ACN grau técnico**, foram levantados dados de operação com alimentação de NH₃, propeno e ar ao reator, utilizando as etapas de separação do processamento de AN, conforme Figura 1, e para purificação da ACN considerada as etapas de destilação e lavagem cáustica dos blocos em laranja (caixa 1) da Figura 2.
- ✚ Para o cenário 2 - **produção de ACN alta pureza**, foram levantados dados de operação com alimentação de NH₃, propeno e ar ao reator, utilizando as etapas de separação do processamento de AN, conforme Figura 1, e para purificação da ACN utilizada as etapas de purificação identificadas por blocos em azul (caixa 2) na Figura 2.
- ✚ Para o cenário 3 - **produção de ACN alta pureza**, foram levantados dados de operação e de literatura com alimentação de NH₃, propeno, ar e **bioetanol da cana-de-açúcar** (substituindo 15 %m/m de carbono do propeno) ao reator, utilizando as etapas de separação e purificação do cenário 2.
- ✚ Para o cenário 4 - **produção de ACN alta pureza**, foram utilizados os resultados do cenário 3 e abatida a contribuição de NH₃ cinza nas categorias aquecimento global e escassez de recursos fósseis, com a diferença de impacto ambiental do processo fóssil quando comparado ao processo verde, a partir de informações da literatura para produção de NH₃ verde.

A Figura 8 abaixo exibe o diagrama com os limites considerados em cada cenário.

Figura 8 - Limites dos cenários avaliados.



O bloco delimitado na cor cinza contém os dados que foram obtidos no inventário do processo produtivo para cada cenário a serem inseridos no software. Essa caixa é equivalente aos limites da fábrica (*gate-to-gate*). A caixa na cor amarela contém os dados do inventário e os dados que foram extraídos do banco de dados, ou seja, contempla a extração, o tratamento e o transporte do propeno, por exemplo, até a entrada da fábrica, e a saída de efluentes líquidos para o mercado de tratamento. Os produtos (AN, ACN, HCN e SA) estão fora dos limites dessa caixa, ou seja, seus usos e disposição não foram incluídos no estudo. Dessa forma, o estudo seguiu os limites *cradle-to-gate*.

Não foram considerados os impactos da infraestrutura do processo, tais como: construção e montagem, manutenção periódica de equipamentos e construção de infraestrutura de transporte. Também não foram considerados os impactos associados ao catalisador, por ser comum aos quatro processos avaliados. Além disso, estão exclusas emissões fugitivas ou vazamentos e atividades de serviços, já que a estimativa não seria alterada nos quatro cenários.

O levantamento de inventário é a etapa mais demorada do método. Consiste na coleta de dados para gerar um modelo representativo do sistema estudado. Nesse estudo, foram utilizadas informações de operação das plantas de acetonitrila GT e AP da Unigel, que compreende a reação de amoxidação do propeno com catalisador óxido de bismuto e molibdênio, e passa pelas etapas de separação e destilação descritas no tópico 2.1, condições de projeto para as

emissões para o ar e de literatura para os impactos associados ao uso de amônia verde. A Unigel é a maior produtora nacional de acrílicos e fertilizantes, com plantas na Bahia, Sergipe e São Paulo e única produtora de acrilonitrila no hemisfério sul.

3.2 CONSIDERAÇÕES E MULTIFUNCIONALIDADE

Para simulação dos impactos ambientais do sistema com coalimentação de bioetanol foram substituídos 15% da vazão de propeno em termos de carbono por bioálcool na carga do reator, nesse caso o bioetanol da cana-de-açúcar. Conforme equacionamento abaixo:

$$Q_{C3} = Q_{C2} * \frac{3 * MM_C}{MM_P} * (1 - 15\%) / \frac{3 * MM_C}{MM_P} \quad \text{Equação 01}$$

$$Q_{E3} = Q_{C2} * \frac{3 * MM_C}{MM_P} * (15\%) / \frac{2 * MM_C}{MM_E} \quad \text{Equação 02}$$

Onde Q_{C3} é a vazão mássica de propeno alimentado no cenário 3 por kg/h de AN; Q_{C2} é a vazão mássica de propeno alimentado no cenário 2 por kg/h de AN; Q_{E3} é a vazão mássica de bioetanol alimentado no cenário 3 por kg/h de AN; MM_C é a massa molecular do carbono em g/mol; MM_P é a massa molecular do propeno em g/mol e MM_E é a massa molecular do bioetanol.

As taxas de conversão da mistura bioálcool mais propeno utilizadas para estimar os dados inventário foram obtidas na literatura (Godbole et al., 2001) e em testes em escala industrial.

Os fornecedores selecionados para o inventário utilizam como localidade o “resto do mundo” (RoW), pois a planta está localizada no Brasil e não foram encontrados processos regionalizados no banco de dados Ecoinvent/SIMAPRO®. Exceto a energia elétrica que foi selecionada o mercado brasileiro de baixa voltagem, pois o banco de dados para esse processo com

base no resto do mundo estava obsoleto na plataforma. Os fornecedores selecionados estão indicados nas Tabelas 6 e 7.

Como discutido nas seções anteriores, a produção de acrilonitrila gera acetona e ácido cianídrico como coprodutos que são recuperados para venda, além da solução de sulfato de amônio que é utilizada para produção de fertilizante.

A energia térmica necessária para promover a purificação dos produtos AN, HCN e ACN é comumente oriunda da recuperação da energia liberada nas reações químicas do próprio processo (CAVANI; CENTI; MARION, 2009). Essa característica intrínseca a tecnologia de produção de AN destaca-se positivamente nos efeitos dos impactos ambientais, principalmente nas categorias relacionadas ao uso de combustíveis fósseis. De forma que, não foi considerado no inventário o consumo de vapor, já que o processo de produção dos químicos envolvidos é autossuficiente nesse aspecto.

Os dados coletados para o inventário foram baseados na unidade funcional de 1 kg de acrilonitrila, que é o produto principal, e foi utilizado o critério de alocação em massa para mensurar a fração dos impactos em cada categoria associada a obtenção de acetona. Conforme a ABNT 14.040, quando o sistema contempla diferentes produtos, é necessário adotar procedimentos para repartir o fluxo de massa e energia da unidade de processo e consequentemente, obter os impactos associados a cada produto. As frações de alocação em massa para cada cenário estão indicadas na Tabela 6. O inventário da análise foi baseado em 1kg de acetona e está apresentado na Tabela 7. Dessa forma, os resultados serão apresentados com unidade / kg de acetona.

Os medidores utilizados para os produtos e matérias-primas foram do tipo coriolis. Para soda cáustica, ácido sulfúrico e efluentes foram utilizados medidores do tipo magnético.

A Tabela 6 compila as informações utilizadas no inventário, levantado para produção de 1 kg de AN e a Tabela 7 o inventário equivalente a produção de 1 kg de ACN.

Tabela 6 - Inventário para produção de 1 kg de acrilonitrila nos cenários avaliados.

Produtos	Fornecedor		Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4
Acrilonitrila	-	kg	1,000	1,000	1,000	1,000
Acetonitrila	-	kg	0,024	0,034	0,112	0,112
HCN	-	kg	0,106	0,113	0,181	0,181
Sulfato de amônio	-	kg	0,401	0,405	0,405	0,405
Alocação						
Acrilonitrila	-		65,13%	64,42%	58,89%	58,89%
Acetonitrila	-		1,60%	2,20%	6,58%	6,58%
HCN	-		6,91%	7,26%	10,66%	10,66%
Sulfato de amônio	-		26,17%	26,11%	23,87%	23,87%
Entradas conhecidas da natureza						
Ar		kg	7,117	7,133	8,084	8,084
Entradas materiais e combustíveis						
Propeno	Propeno {RoW} Mercado de propeno Cut-off, U	kg	1,112	1,115	0,999	0,999
Amônia	Amônia anidra, líquida {RoW} mercado de amônia Cut-off, U	kg	0,525	0,529	0,613	-
Etanol da cana-de-açúcar	Etanol anidro, sem água, da fermentação {RoW} processo de cana-de-açúcar, planta anexa tradicional Cut-off, U	kg	-	-	0,289	0,289
Água desmineralizada	Água deionizada {RoW} mercado para água deionizada Cut-off, U	kg	2,555	2,401	2,531	2,531
Ácido sulfúrico	Ácido Sulfúrico {RoW} mercado para ácido sulfúrico Cut-off, U	kg	0,121	0,122	0,129	0,129
Hidróxido de sódio 50%	Hidróxido de sódio, sem água, em solução de 50% {RoW} eletrólise cloro alcalina, célula diafragma Cut-off, U	kg	0,005	0,001	0,002	0,002
Entradas eletricidade e calor						
Eletricidade de baixa voltagem	Eletricidade, baixa voltagem {BR-Rede do nordeste} mercado de eletricidade de baixa voltagem Cut-off, U	kWh	0,303	0,470	0,495	0,495

Tabela 7 - Inventário para produção de 1 kg de acetonitrila nos cenários avaliados.

Produtos	Fornecedor		Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4
Acrilonitrila	-	kg	40,857	29,223	8,949	8,949
Acetonitrila	-	kg	1,000	1,000	1,000	1,000
HCN	-	kg	4,325	3,292	1,621	1,621
Sulfato de amônio	-	kg	16,372	11,845	3,627	3,627
Entradas conhecidas da natureza						
Ar		kg	290,778	208,455	72,339	72,339
Entradas materiais e combustíveis						
Propeno	Propeno {RoW} Mercado de propeno Cut-off, U	kg	45,431	32,569	8,937	8,937
Amônia	Amônia anidra, líquida {RoW} mercado de amônia Cut-off, U	kg	21,468	15,462	5,489	5,489
Etanol da cana-de-açúcar	Etanol anidro, sem água, da fermentação {RoW} processo de cana-de-açúcar, planta anexa tradicional Cut-off, U	kg	-	-	2,590	2,590
Água desmineralizada	Água deionizada {RoW} mercado para água deionizada Cut-off, U	kg	104,400	70,165	22,65	22,65
Ácido sulfúrico	Ácido Sulfúrico {RoW} mercado para ácido sulfúrico Cut-off, U	kg	4,928	3,565	1,151	1,151
Hidróxido de sódio 50%	Hidróxido de sódio, sem água, em solução de 50% {RoW} eletrólise cloro alcalina, célula diafragma Cut-off, U	kg	0,200	0,017	0,022	0,022
Entradas eletricidade e calor						
Eletricidade de baixa voltagem	Eletricidade, baixa voltagem {BR-Rede do nordeste} mercado de eletricidade de baixa voltagem Cut-off, U	kWh	12,396	11,384	3,675	3,675

3.3 MÉTODOS E CATEGORIAS

A análise do ciclo de vida foi realizada utilizando o software SIMAPRO®, versão Faculty 9.2.0.1, e o banco de dados Ecoinvent versão 3. O método selecionado foi ReCiPe 2016 Midpoint, pois é uma versão atualizada dos demais métodos de ACV e um dos principais utilizados para avaliação de processos petroquímicos.

Para facilitar a interpretação da avaliação comparativa, foi realizada uma normalização dos resultados com o método ReCiPe World (2010) disponível no Simapro. Dessa forma, as categorias puderam ser comparadas na mesma unidade, levando em consideração

As categorias escolhidas para avaliação neste estudo foram: aquecimento global; consumo de água; escassez de recursos fósseis; toxicidade humana; ecotoxicidade e uso da terra. Esses indicadores foram escolhidos, pois foram essas categorias que sofreram mais alteração dos impactos a partir das modificações feitas no processo, também são categorias avaliadas por outros autores que também estudaram o processo de acetonitrila e acrilonitrila, vide Tabela 3, além de ter implicações para três áreas cruciais de proteção: saúde humana, ecossistemas e recursos.

Também, eles se alinham com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) descritos na Agenda 2030 da Assembleia Geral das Nações Unidas. Ao avaliar essas categorias dentro do processo produtivo da ACN, os resultados podem contribuir para o alcance de diversas metas globais. Em primeiro lugar, o uso eficiente da água apoia o Objetivo 6 - Água potável e saneamento. Em segundo lugar, o consumo responsável e as práticas de produção, particularmente a utilização eficiente dos recursos naturais, se alinham com o Objetivo 12. Por fim, os esforços para reduzir as emissões de gases de efeito estufa durante a produção da ACN contribuem para o Objetivo 13 - Ação contra as mudanças climáticas globais. (WULF et al., 2018).

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Considerando os dados de operação obtidos na planta da Unigel para cargas de propeno petroquímico e produção de ACN grau técnico e alta pureza (cenários 1 e 2 respectivamente), a substituição de 15% em massa de carbono do propeno por bioetanol de primeira geração obtido da cana-de-açúcar (cenário 3) e informações da literatura para o uso da amônia verde (cenário 4), foram calculados os impactos ambientais nas categorias de aquecimento global, uso da terra, escassez de recursos fósseis, consumo de água, toxicidade humana e ecotoxicidade para cada um dos cenários propostos e feita uma avaliação crítica dos resultados comparando os cenários e relacionando ao processo industrial. Os resultados nas demais categorias avaliadas no método ReCiPe Midpoint estão disponíveis nos Apêndices A e B.

4.1 COMPARAÇÃO CENÁRIOS 1 E 2

A comparação entre o Cenário 1 (processo de produção e purificação ACN convencional até 85 %m/m) e o Cenário 2 (processo de produção e purificação ACN até 99,9 %m/m com colunas de destilação adicionais) mostrou significativas vantagens quando o processo foi modificado para produzir a ACN com alta pureza. Os resultados para as categorias avaliadas estão dispostos na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Resultados da avaliação de impacto comparativa tipo *cradle-to-gate* entre acetonitrila grau técnico e alta pureza.

Categoria	Unidade (/kg de ACN)	Cenário 1 Acetonitrila GT	Cenário 2 Acetonitrila AP
Aquecimento global	kg CO ₂ eq	2,55	2,50
Escassez de recursos fósseis	kg petróleo eq	1,41	1,38
Consumo de água	m ³	0,0319	0,0314
Uso de terra	m ² eq	0,0133	0,0133
Toxicidade Humana cancerígena e não cancerígena	kg 1,4-DCB	0,132	0,132
Ecotoxicidade marinha, terrestre e de água fresca	kg 1,4-DCB	0,86	0,88

No Cenário 2, onde foram feitas modificações no processo baseado em fósseis para melhorar a purificação, foram observadas as seguintes melhorias:

Redução na categoria Aquecimento Global: A modificação no Cenário 2 resultou em uma diminuição em 0,046 kg de emissões de CO₂-eq para cada 1 kg de ACN (AP) de alta pureza produzida. Para uma base de produção de 1.000 t/ano, isso se traduz em uma prevenção anual de 46.000 kg de emissões de gases de efeito estufa equivalentes a CO₂. As etapas adicionais de destilação e o aumento da recuperação de ACN desempenharam um papel crucial na redução das emissões nesta categoria, porque reduziram a quantidade de acetonitrila na corrente de efluente líquido enviado para incineração.

Redução no Consumo de Água: O Cenário 2 apresentou uma redução de 1,5% no consumo de água em relação ao Cenário 1. A melhoria no processo de purificação contribuiu para essa redução ao otimizar o uso da água.

Redução na Escassez de Recursos Fósseis: Houve uma redução de 1,9% na categoria de escassez de recursos fósseis no Cenário 2. O consumo específico de propeno por kg de ACN produzido foi significativamente reduzido no Cenário 2 em comparação com o Cenário 1. Essa redução foi de aproximadamente 13,5 kg de propeno por kg de ACN, impactando positivamente na categoria de escassez de recursos fósseis.

Para as categorias de toxicidade humana e ecotoxicidade, as modificações realizadas no processo de purificação de acetonitrila não apresentaram efeitos significativos.

Vale ressaltar que o sistema de separação empregado no Cenário 1, apesar de ter custos de construção mais baixos e requisitos menores na manutenção, resulta em perdas de ACN por emissões gasosas e efluentes líquidos. Consequentemente, o Cenário 2 é mais favorável do ponto de vista ambiental, apesar das vantagens de custo e manutenção do Cenário 1.

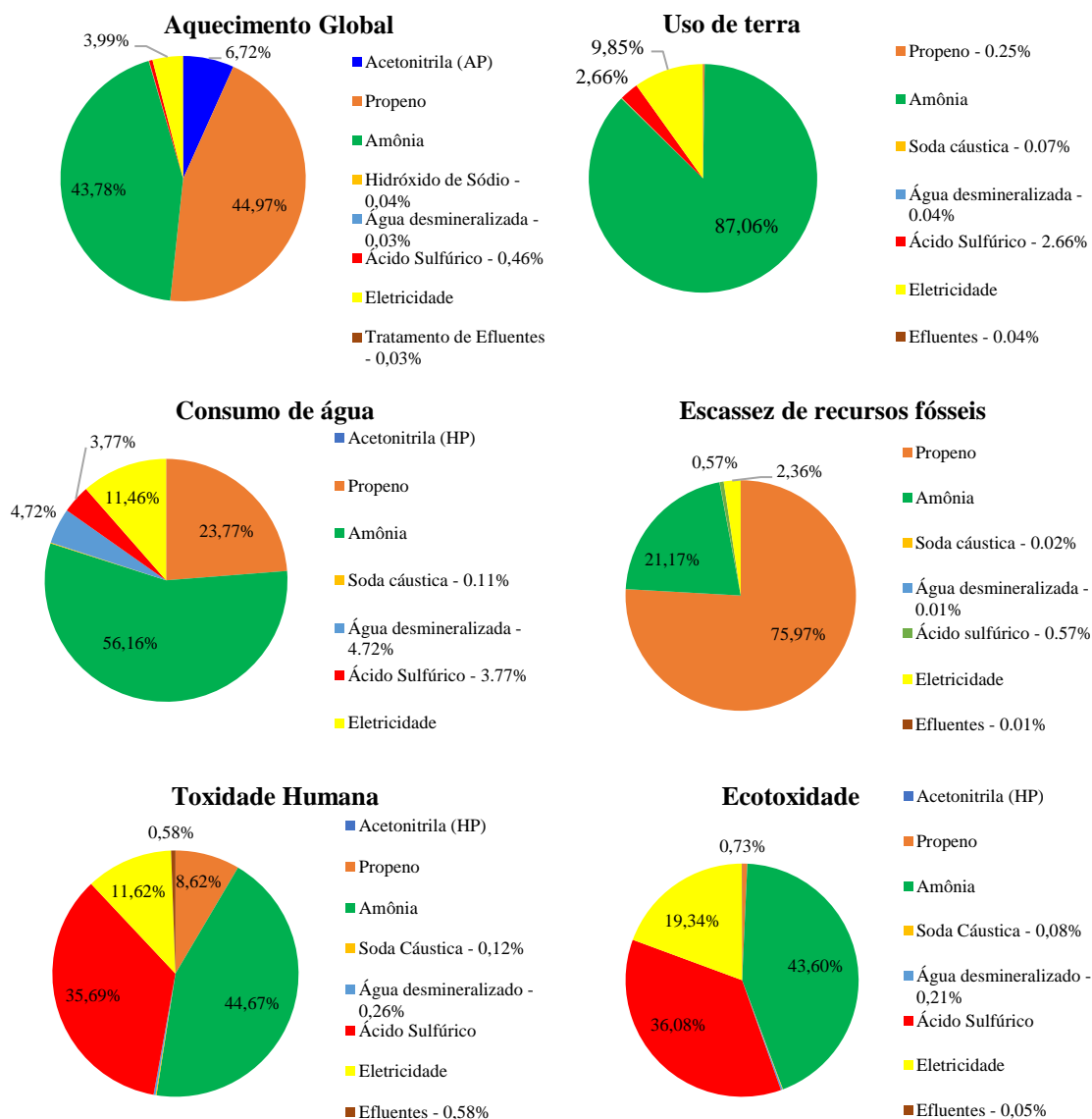
Além disso, a disponibilidade de vapor (energia térmica) no processo de acrilonitrila (AN), gerado a partir do resfriamento da reação e utilizado nas etapas de purificação, serve como um diferencial para as categorias avaliadas. Esse aspecto, aliado ao maior número de estágios de destilação no Cenário 2, viabiliza a redução de emissão de gases de efeito estufa no processo de ACN.

Em resumo, a adição de etapas de destilação no processo de purificação de ACN (Cenário 2) provou ser ambientalmente vantajosa. Esse processo modificado demonstrou melhor rendimento, resultando em menor impacto ambiental, obtendo um produto de maior qualidade e maior valor agregado. Considerando a diferença de preços de venda entre a ACN grau técnico e a alta pureza, de cerca de US\$ 1.300,00 por tonelada, verifica-se também uma vantagem econômica na modificação do processo.

4.2 AVALIAÇÃO AMBIENTAL DO CENÁRIO 2: AVALIAÇÃO DAS CATEGORIAS DE IMPACTO E CONTRIBUIÇÕES

Para entender os benefícios ambientais observados na avaliação do cenário 2 na produção de ACN e identificar os processos críticos para as categorias avaliadas, é crucial avaliar as contribuições de cada processo em cada categoria de impacto. Define-se como processo o conjunto de operações (extração, produção e comercialização) das matérias-primas e insumos utilizadas para obtenção de acetonitrila. A Figura 9 mostra que as maiores contribuições para os impactos no cenário 2 são devidos às matérias-primas amônia e propeno, e o insumo ácido sulfúrico para categorias de ecotoxicidade e toxicidade humana.

Figura 9 - Contribuição dos processos de obtenção de acetonitrila de alta pureza para as categorias avaliadas.



Os processos de propeno e amônia respondem coletivamente por aproximadamente 2,2 kg de emissões de CO₂-eq por kg de ACN (AP) produzida na categoria de aquecimento global, e suas contribuições são igualmente relevantes nas categorias consumo de água, escassez de recursos fósseis e uso de terra. O ácido sulfúrico é um grande contribuinte para as categorias toxicidade humana (cancerígena e não cancerígena) e ecotoxicidade (marinha, terrestre e de água fresca).

Ao utilizar matérias-primas de fontes não fósseis, os impactos ambientais do processo de acetonitrila podem ser efetivamente reduzidos. A mudança para

fontes não fósseis apresenta uma oportunidade para mitigar os encargos ambientais associados à produção de ACN.

4.3 COMPARAÇÃO CENÁRIOS 2 E 3

Dado que o processo de obtenção de propeno contribui significativamente para 4 das categorias analisadas, é importante avaliar a possibilidade de substituí-lo parcialmente por uma matéria-prima ambientalmente mais sustentável. Ao explorar matérias-primas alternativas, pode-se trabalhar para reduzir a pegada ambiental associada ao uso de propeno. Então foi realizada a avaliação da produção de ACN AP com 15% de bioetanol na alimentação do reator.

Os resultados obtidos na ACV para operação com coalimentação de bioetanol (Cenário 3) mostraram um aumento de 16% no impacto ambiental para os resultados normalizados com método ReCiPe World 2010, nas categorias avaliadas. Apesar da redução nas emissões de 50 kg de CO₂-eq por tonelada de ACN devido à substituição de 15% na fonte de carbono fóssil alimentada à carga do reator no cenário 3 e de 14% na categoria de escassez de recursos fósseis. A redução na categoria aquecimento global é possibilitada pela compensação do CO₂-eq emitido com a plantação de cana-de-açúcar que captura o CO₂ atmosférico.

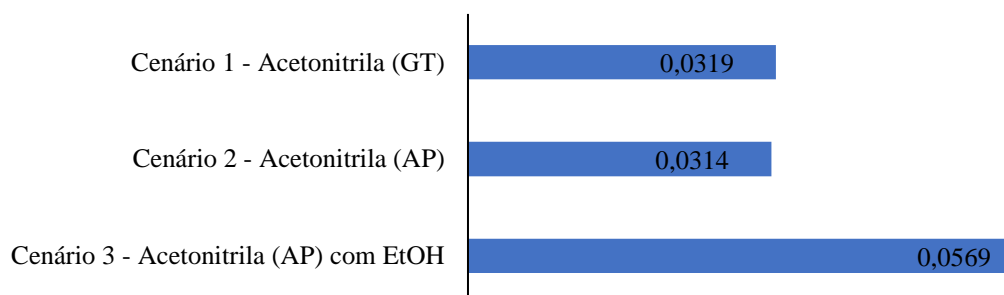
As categorias relacionadas ao cultivo da cana-de-açúcar, o uso da terra, toxicidade humana e o consumo de água, entretanto, aumentaram a carga ambiental do produto, conforme mostra a Tabela 9. Essas categorias serão discutidas na sequência.

Tabela 9 - Resultados da avaliação de impacto comparativa tipo *cradle-to-gate* entre acetonitrila alta pureza produzida apenas com propeno e na produção combinada com bioetanol.

Categoria	Unidade (/kg de ACN)	Cenário 2 Acetonitrila AP a partir do propeno	Cenário 3 Acetonitrila AP a partir de propeno e bioetanol
Aquecimento global	kg CO ₂ eq	2,50	2,45
Escassez de recursos fósseis	kg petróleo eq	1,38	1,21
Consumo de água	m ³	0,0314	0,0569
Uso de terra	m ² eq	0,013	0,179
Toxicidade Humana cancerígena e não cancerígena	kg 1,4-DCB	0,132	0,369
Ecotoxicidade marinha, terrestre e de água fresca	kg 1,4-DCB	0,88	1,09

O cenário 3 teve aumento do impacto na categoria de consumo de água, com um incremento de 25,5 l por kg de acetonitrila de alta pureza, devido ao uso de bioetanol como matéria-prima, Figura 10.

Figura 10 - Caracterização da categoria consumo de água para três dos cenários estudados em m³/ kg de acetonitrila.



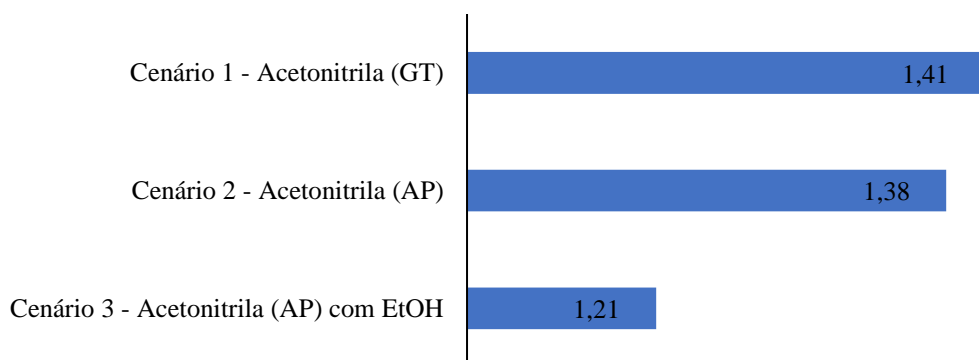
Aproximadamente 70% do consumo de água total no Cenário 3 foi atribuído à irrigação da cana-de-açúcar, correspondendo a aproximadamente 71,4 litros de água por litro de bioetanol adicionado. O cultivo da cana-de-açúcar é conhecido por contribuir significativamente para o consumo de água na produção de biocombustíveis. No entanto, a estimativa pode variar dependendo de fatores como práticas de irrigação, clima e características regionais. Vale ressaltar que o cultivo da cana-de-açúcar no Brasil depende principalmente de água da chuva (cerca de 80% da produção) e água de reuso, com apenas uma pequena porcentagem usando água doce para irrigação. (COELHO;

GOLDEMBERG, 2019). A versão do banco de dados utilizada no estudo (Ecoinvent versão 3) prejudicou a avaliação do cenário, pois não está atualizada considerando as peculiaridades da produção de bioetanol da cana-de-açúcar no Brasil. Dessa forma, para uma conclusão mais robusta dessa categoria é indicado o uso de um inventário adaptado para os produtos nacionais.

O estudo de Tripodi *et al.* (2018), que entre os estudos levantados é o único que avalia o ciclo de vida do processo de acetonitrila, obteve um consumo de água de 0,32 m³/ kg de ACN para o cenário que utilizou apenas etanol do milho como matéria-prima, contra 0,066 m³/kg de ACN para o cenário a partir de propeno. Mostrando que também houve aumento expressivo no impacto relacionado ao consumo de água no processo quando se utiliza o bioetanol como matéria-prima. Os autores não apresentaram o resultado da produção com bioetanol da cana-de-açúcar para essa categoria.

Houve uma redução de 14% na categoria de esgotamento de recursos fósseis no Cenário 3, Figura 11, equivalente à substituição da matéria-prima propeno por bioetanol na carga de reação.

Figura 11 - Caracterização da categoria esgotamento de recursos fósseis para três dos cenários estudados em kg de petróleo equivalente / kg de acetonitrila.

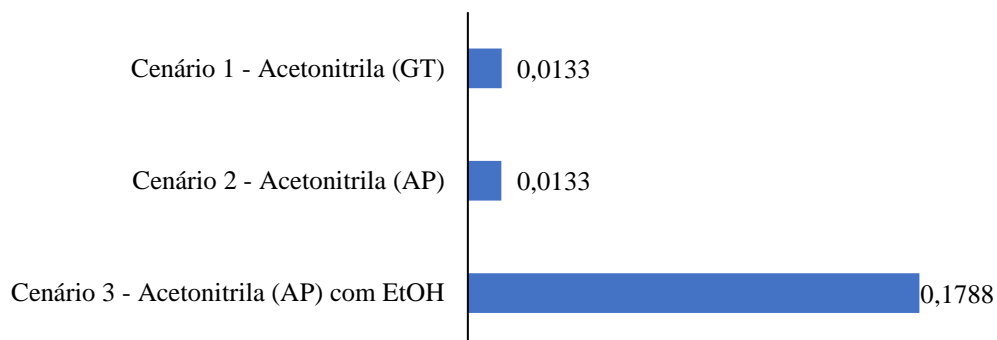


Nessa categoria o estudo de Tripodi *et al.* (2018) reduziu em 79% o impacto, pois utilizou apenas bioetanol como fonte de carbono na reação.

O aumento dos impactos no uso da terra, Figura 12, também está associado ao uso de bioetanol na produção de acetonitrila, que contribuiu com 92% do impacto estimado no uso da terra no cenário 3. Essa contribuição significativa vem de dados sobre o cultivo da cana-de-açúcar presente no

Ecoinvent versão 3, que associa a obtenção de bioetanol da cana-de-açúcar a intensa ocupação e transformação de áreas para cultivo irrigado ou não.

Figura 12 - Caracterização da categoria uso de terra para três dos cenários estudados em m² eq / kg de acetonitrila.



No entanto, Nassar et al. (2008) concluíram que não há evidências associando a expansão da produção de cana-de-açúcar no Brasil ao desmatamento da vegetação natural, uma vez que o plantio de cana-de-açúcar ocorreu principalmente em áreas já designadas para cultivo. Além disso, o estudo indica que a expansão da produção de cana-de-açúcar para bioetanol não leva necessariamente ao desmatamento no Brasil. Em vez disso, muitas vezes envolve a conversão de áreas anteriormente utilizadas para pastagem. Nas últimas duas décadas (1999-2019), houve uma mudança proporcional no uso da terra no estado de São Paulo, com aumento da área dedicada ao cultivo de cana-de-açúcar e redução correspondente da área de pastagem. (OGURA et al., 2022). Além disso, com técnicas adequadas de pastagem, é possível dobrar a produção de etanol no Brasil usando apenas 3% da atual área de pastagem. Portanto, a expansão da produção de bioetanol não necessariamente resulta em aumento do uso da terra. (CANABARRO et al., 2023). É importante atualizar as fontes de dados e considerações relacionadas aos produtos agrícolas brasileiros no banco de dados Ecoinvent, conforme destacado no estudo de Donke et al. (2020), que enfatiza a necessidade da integração de dados regionais na versão 3.6 do banco de dados para melhor representar as mudanças no uso da terra associadas ao cultivo agrícola no Brasil. Mais uma vez, o uso do inventário nacional para melhor avaliação dos impactos associados a produção do

bioetanol anidro e conseqüentemente o impacto na produção de ACN se faz necessário.

Em estudo similar, Tripodi *et al.* (2018), a produção de ACN utilizando bioetanol do milho teve impacto na categoria uso de terra 1,85 vezes maior que o impacto quando se utilizou apenas propeno como matéria-prima. O que está em concordância com o estudo atual.

A introdução do bioetanol no reator também aumentou os impactos associados às categorias de toxicidade humana, aproximadamente 0,24 kg 1,4-DCB e na categoria ecotoxicidade, cerca de 0,17 kg 1,4-DCB para cada kg de acetonitrila produzida. Para melhor discussão dos impactos nessas categorias é necessário atualizar o banco de dados de produção de bioetanol anidro. O estudo de Tripodi e colaboradores (2018) teve impacto negativo nessa categoria, pois os autores incluíram no inventário os produtos evitados bicarbonato de amônia e cianeto de sódio.

4.4 COMPARAÇÃO CENÁRIOS 3 E 4

O Cenário 4 avalia a possibilidade de usar amônia do H₂ verde produzido via eletrólise alcalina da água com energia renovável. A planta industrial de AN e ACN da Unigel irá receber amônia verde de uma planta de amônia verde localizada na mesma cidade. O projeto está em andamento com previsão de funcionamento em 2024. Como ainda faltam dados industriais sobre o uso do hidrogênio verde na produção de AN e ACN, o estudo de Chisalita, Petrescu, Cormos (2020) foi usado como referência para estimar os impactos ambientais da produção de ACN (AP) usando NH₃ a partir de hidrogênio verde. Os autores avaliaram os aspectos ambientais da produção de NH₃ pelo processo Haber-Bosch a partir de diferentes fontes de hidrogênio, uma avaliação *cradle-to-gate*, usando o método ReCiPe no software GaBi v8. Neste estudo, foi feita uma avaliação dos benefícios ambientais da substituição da amônia fóssil pela amônia obtida a partir do H₂ verde. Na Tabela 10 abaixo, estão listados os resultados obtidos pelos autores para o cenário que obteve amônia com

hidrogênio a partir da eletrólise da água utilizando eletricidade de fontes renováveis. Demais informações desse estudo estão no Anexo II.

Tabela 10 - Resultados da avaliação de impacto comparativa *cradle-to-gate* entre amônia produzida com hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural (1) e com hidrogênio a partir da eletrólise com energia renovável (2).

Categoria	Unidade (/ t de NH₃)	1	2	Comparação
Aquecimento global	kg CO ₂ eq	2794,82	149,14	-94,7%
Escassez de recursos fósseis	kg petróleo eq	913,90	36,06	-96,1%
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB	7,91	74,10	+837%
Ecotoxicidade de água fresca	kg 1,4-DCB	0,35	0,19	-45,7%
Toxicidade humana	kg 1,4-DCB	29,77	31,61	+6,2%

Fonte: Adaptado de Chisalita; Petrescu; Cormos, 2020.

De acordo com os resultados, verifica-se que a substituição da cadeia de fornecimento de hidrogênio fóssil pelo verde pode diminuir significativamente o impacto ambiental da produção de amônia, representando redução em torno de 40% das emissões totais. Especificamente, quando o hidrogênio é produzido por eletrólise utilizando energia fóssil, há maiores emissões totais para o ar, água e solo. Quando o hidrogênio é produzido, por energia renováveis como a solar e eólica, no entanto, é alcançada uma redução de mais de 95% nas emissões em comparação com o uso de um mix de rede elétrica convencional. Os autores não avaliaram as categorias de uso do solo e consumo de água.

Na Tabela 11, esse percentual foi reduzido na contribuição do processo NH₃ no Cenário 3 para estimar os impactos ambientais do Cenário 4 a partir da Tabela 10. Na categoria aquecimento global a contribuição da amônia fóssil para produção de acetonitrila foi 1,1425 kg de CO₂-eq, então essa contribuição foi reduzida em 94,7%, assumindo o uso de amônia verde, ou seja, passou a ser de 0,0606 kg de CO₂-eq. Dessa forma, o cenário 4 passou a emitir 1,37 kg de CO₂-eq / kg de ACN. O mesmo procedimento foi feito para as demais categorias.

Tabela 11 - Contribuição do processo amônia na produção de acetonitrila alta pureza com bioetanol (3) e estimado a partir da Tabela 10 para produção de acetonitrila alta pureza com bioetanol e amônia verde.

Categoria	Unidade (/ kg de ACN)	Contribuição da Amônia		Cenário 4 Acetonitrila AP a partir do bioetanol e amônia verde
		Cenário 3	Cenário 4	
Aquecimento global	kg CO ₂ eq	1,1425	0,0606	1,37
Escassez de recursos fósseis	kg petróleo eq	0,3082	0,0122	0,92
Consumo de água	m ³	0,0201	0,0201	0,0569
Uso de terra	m ² eq	0,0122	0,0122	0,179
Toxicidade Humana cancerígena e não cancerígena	kg 1,4-DCB	0,165	0,175	0,379
Ecotoxicidade marinha, terrestre e de água fresca	kg 1,4-DCB	0,495	4,60	5,20

Com base na estimativa, o cenário 4, que incorpora a utilização de amônia verde, foi comparado com o cenário 3, e está indicado na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados da avaliação de impacto comparativa tipo cradle-to-gate entre acetonitrila alta pureza *produzida com bioetanol e amônia verde*.

Categoria	Unidade (/kg de ACN)	Cenário 3	Cenário 4
		Acetonitrila AP a partir de propeno e bioetanol	Acetonitrila AP a partir de propeno, bioetanol e amônia verde
Aquecimento global	kg CO ₂ eq	2,45	1,37
Escassez de recursos fósseis	kg petróleo eq	1,21	0,92
Consumo de água	m ³	0,0569	0,0569
Uso de terra	m ² eq	0,179	0,179
Toxicidade Humana cancerígena e não cancerígena	kg 1,4-DCB	0,369	0,379
Ecotoxicidade marinha, terrestre e de água fresca	kg 1,4-DCB	1,09	5,20

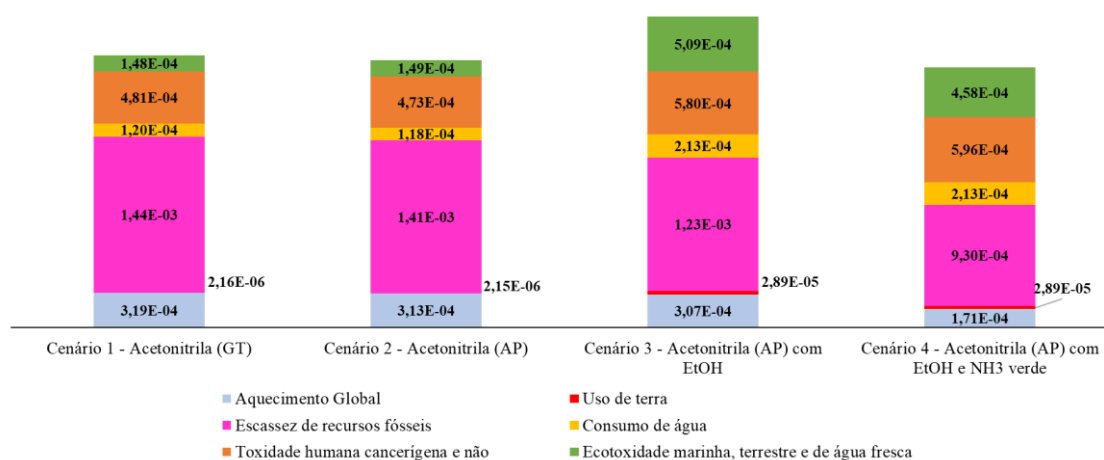
O uso de amônia verde demonstra a capacidade de reduzir o consumo de recursos fósseis em 24% e as emissões de gases de efeito estufa em 44% na produção de acetonitrila de alta pureza. Esse notável avanço amplia significativamente a sustentabilidade do processo, destacando seus substanciais benefícios ambientais pelo uso de matéria-prima renovável. A categoria de toxicidade humana não teve alteração significativa com o uso de amônia verde, porém a ecotoxicidade terrestre aumentou cerca de 5 vezes, por conta do uso de

energia elétrica para produção do hidrogênio. Da mesma forma, seria interessante utilizar o inventário nacional para energia elétrica solar e eólica, a fim de obter uma aproximação mais fiel dos impactos na produção de NH₃ verde para consumo na planta de ACN no Brasil.

4.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS QUATRO CENÁRIOS

A Figura 13 apresenta os resultados normalizados dos quatro cenários nas categorias de aquecimento global, escassez de recursos fósseis, toxicidade humana, eco toxicidade e consumo de água e uso da terra, pelo método ReCiPe World 2010 que facilita a comparação dos 4 cenários.

Figura 13 - Comparação dos impactos normalizados nas categorias avaliadas.



É possível observar a redução acumulada de até 5% dos impactos no Cenário 4, associada à maior recuperação de ACN e principalmente devido as substituições das matérias-primas bioetanol e amônia verde.

O uso do bioetanol compensa parte da emissão de CO₂ do processo, devido a captura no cultivo da cana-de-açúcar. Já o benefício ambiental com o uso da amônia verde é dado pela redução da emissão de gases de efeito estufa na etapa de obtenção do hidrogênio. No processo tradicional se utiliza gás natural para produção de hidrogênio cinza e na produção de hidrogênio verde se utiliza água e energia elétrica renovável.

É possível perceber nos resultados da Figura 13 que o uso das matérias-primas renováveis e o processo de purificação otimizado favoreceram a redução dos impactos nas categorias aquecimento global e escassez de recursos fósseis.

Entretanto, as modificações propostas aumentaram os impactos nas categorias consumo de água, ecotoxicidade e toxicidade humana. Enquanto que no processo que utiliza apenas propeno como matéria-prima a ecotoxicidade está em torno de $1,5 \times 10^{-4}$, quando se adicionou bioetanol no processo o impacto nessa categoria sobe para aproximadamente $5,0 \times 10^{-4}$. O aumento também ocorreu no impacto da categoria consumo de água, que foi praticamente o dobro após a adição do bioetanol.

De forma que, uma avaliação utilizando o inventário nacional para produção de bioetanol da cana-de-açúcar e amônia verde utilizando energia elétrica renovável do Brasil pode alterar esses resultados de forma positiva.

O impacto no uso da terra apesar de ter um aumento com uso de bioetanol na caracterização dessa categoria, após a normalização dos impactos avaliados, a sua contribuição não foi significativa nos impactos globais.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÃO

A avaliação dos quatro cenários nas categorias aquecimento global, escassez de recursos fósseis, uso de terra, toxicidade humana, ecotoxicidade e consumo de água, indica que a adoção de matérias-primas renováveis, como bioetanol e amônia verde, aliada a processos de destilação otimizados, pode ser vantajosa em termos de sustentabilidade ambiental. Houve redução dos impactos para as categorias aquecimento global e escassez de recursos fósseis e para as demais categorias indica-se a necessidade de adequação do inventário.

A avaliação das categorias de impacto e a identificação dos principais contribuintes no cenário 2 (produção de ACN alta pureza com propeno e amônia fóssil) oferecem informações valiosas para a elaboração de estratégias para otimizar o desempenho ambiental dos processos de produção da ACN. A partir da avaliação de contribuições nesse cenário, há evidência que a priorização de matérias-primas não fósseis permite um perfil de produção ACN mais sustentável e minimiza a pegada ambiental.

Implementando sistemas de separação mais eficientes, conforme demonstrado no cenário 2 (ACN processo de purificação para 99,9% em peso com colunas de destilação adicionais), pode-se reduzir significativamente o consumo de matérias-primas e insumos e melhorar o desempenho ambiental do processo em comparação com o processo de purificação ACN convencional para 85% em peso). Essa melhoria provou-se ambientalmente sustentável a partir dos resultados obtidos.

A substituição parcial do propeno por bioetanol na carga do reator (15% em termos de carbono) pode reduzir os danos ambientais em 13% para as categorias aquecimento global e escassez de recursos fósseis. Apesar desse resultado positivo, o cenário teve um desempenho ambiental negativo para as

demais categorias avaliadas. Esse resultado foi afetado pelas informações do banco de dados utilizado.

Após a avaliação do cenário 3, concluiu-se que há a necessidade de alterar o inventário da produção de bioetanol anidro da cana-de-açúcar, para que este represente melhor a realidade dos produtos agrícolas brasileiros e possa simular o impacto ambiental da produção de ACN de forma mais coerente.

O uso de amônia verde oriunda de hidrogênio a partir da eletrólise da água, que foi avaliada no cenário 4, potencializou a redução dos impactos nas categorias de aquecimento global e escassez de recursos fósseis, cerca de 36% em relação ao cenário 2. Entretanto, o resultado global desse cenário não foi significativo, apenas 5%, pois houve aumento dos impactos nas categorias ecotoxicidade e toxicidade humana causado pela introdução do bioetanol.

As inovações propostas para o processo de produção de AN que são a adição de bioetanol, para maximização da geração de ACN, e obtenção de um produto com maior valor agregado, com etapas adicionais de destilação, são viáveis técnico e economicamente. Portanto, uma avaliação ambiental com dados mais representativos irá fundamentar ainda mais a introdução dessas modificações no processo de AN.

A versão utilizada do banco de dados do Ecoinvent pode não captar adequadamente as especificidades e a dinâmica do uso da terra no Brasil, principalmente em relação ao cultivo da cana-de-açúcar, matéria-prima fundamental para a produção de bioetanol. Dessa forma, a avaliação com inventários nacionais, como os dados disponibilizados pelo SICV, aumentará a precisão da análise da avaliação do ciclo de vida (ACV) e fornecerá informações mais confiáveis sobre os impactos ambientais dos processos de produção da ACN.

REFERÊNCIAS

Abnewswire. **Acetonitrile Market to Reach \$ 360 Million by 2031, Growing at a CAGR of 4.1% from 2021**. 2021. Disponível em:

https://www.abnewswire.com/pressreleases/acetonitrile-market-to-reach-360-million-by-2031-growing-at-a-cagr-of-41-from-2021_571197.html. Acesso em: 26 mai. 2023.

ABU REESH, I. M. Acrylonitrile Process Enhancement through Waste Minimization: Effect of Reaction Conditions and Degree of Backmixing. **Sustainability**, v. 13, n. 14, p. 7923, 15 jul. 2021. <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/14/7923>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14040**: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 2009.

AUSFELDER, F., BAZZANELLA, A., VANBRACKI, H., WILDE, R., BECKMANN, C., MILLS, R., RIGHTOR, E., TAM, C., TRUDEAU, N., BOTSCHEK, P., 2013. **Technology Roadmap Energy and GHG Reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes**. Paris: IEA, 2013.

BASTIÃO, D. S.; CAXIANO, I. N.; PRATA, D. M. Estudo da ecoeficiência de processos de produção de acrilonitrila. **Sistemas & Gestão**, v. 14, n. 1, p. 39-49, 1 abr. 2019. <http://dx.doi.org/10.20985/1980-5160.2019.v14n1.1455>.

BJØRN, A.; OWSIANIAK, M.; MOLIN, C.; LAURENT, A. Main Characteristics of LCA. In: HAUSCHILD, M. Z.; ROSENBAUM, R. K.; OLSEN, S. I. **Life Cycle Assessment: theory and practice**. 2018. p. 9-16.

BRAGA, E. R.; BRAGA, R. R.; PONTES, L. A. M. Technical and Economic Analysis for the Production of Acrylonitrile from Crude Glycerol. **Chemical Engineering & Technology**, v. 44, n. 12, p. 2228–2235, 18 dez. 2021. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.202100299>.

BRAZDIL, J. F. Acrylonitrile. **Ullmann's Encyclopedia**. Ind. Chem. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. p. 48–51. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9780429824425/chapters/10.4324/9780429447341-8>>.

CAVANI, F.; CENTI, G.; MARION, P. **Catalytic Ammoxidation of Hydrocarbons on Mixed Oxides**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009. v. 2.

CANABARRO, N. I.; SILVA-ORTIZ, P.; NOGUEIRA, L. A. H.; CANTARELLA, H.; MACIEL-FILHO, R.; SOUZA, G. M. Sustainability assessment of ethanol and biodiesel production in Argentina, Brazil, Colombia, and Guatemala. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 171, n. October 2022, p.

113019, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113019>.

CAO, C. Sustainability and life assessment of high strength natural fibre composites in construction. **Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction**, p. 529-544, 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-100411-1.00021-2>.

CESPI, D; PASSARINI, F; NERI, E; VASSURA, I; CIACCI, L; CAVANI, F. Life cycle assessment comparison of two ways for acrylonitrile production: the Sohio process and an alternative route using propane. **Journal Of Cleaner Production**, v. 69, p. 17-25, abr. 2014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.057>.

CHEHADE, G; DINCER, I. Progress in green ammonia production as potential carbon-free fuel. **Fuel**, v. 299, p. 120845, set. 2021.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120845>.

Chem Analyst. **Acetonitrile Price Trend and Forecast**. 2023. Disponível em: <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/acetonitrile-1105>. Acesso em: 25 mai. 2023.

CHISALITA, D. A.; PETRESCU, L.; CORMOS, C. C. Environmental evaluation of european ammonia production considering various hydrogen supply chains. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 130, n. December 2019, p. 1–16, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109964>.

COELHO, S. T; GOLDEMBERG, J. Sustainability and Environmental Impacts of Sugarcane Biofuels. In: KHAN, M. T.; KHAN, I. A. (Org.). **Sugarcane Biofuels**. 1. ed. 2019. p. 409–444.

Data Bridge. **Global Acetonitrile Market - Industry Trends and Forecast to 2028**. 2021. Disponível em: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-acetonitrile-market>. Acesso em: 26 mai. 2023.

DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S. Acrylonitrile by Propene Ammoxidation. **Chemical Process Design**, n. January, p. 313–338, 2008.

DONKE, A. C. G.; NOVAES, R. M. L.; PAZIANOTTO, R. A. A.; MORENO-RUIZ, E.; REINHARD, J.; PICOLI, J. F.; FOLEGATTI-MATSUURA, M. I. S. Integrating regionalized Brazilian land use change datasets into theecoinvent database: new data, premises and uncertainties have large effects in the results. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 25, n. 6, p. 1027–1042, 2020.

EU BUSINESS @ BIODIVERSITY. **Biodiversity Measurement Approaches - Summary descriptions Version January 2021**. Disponível em: <[https://ec.europa.eu/environment/biodiversity/business/assets/pdf/tool-descriptions/RECiPe and BioScope summary description.pdf](https://ec.europa.eu/environment/biodiversity/business/assets/pdf/tool-descriptions/RECiPe%20and%20BioScope%20summary%20description.pdf)>. Acesso em: 17 jan. 2023.

FOLCO, F.; OCHOA, J. V.; CAVANI, F.; OTT, L.; JANSSEN, M. Ethanol gas-phase ammoxidation to acetonitrile: the reactivity of supported vanadium oxide catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 1, p. 200-212, 2017. <http://dx.doi.org/10.1039/c6cy01275b>.

Global Market Insights. **Acetonitrile Market Size, Industry Analysis Report, Regional Outlook, Application Development Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2021 - 2027**. 2019. Disponível em: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/acetonitrile-market>. Acesso em: 17 abr. 2021.

GODBOLE, S. P.; SEELY, M.J.; SURESH, D. D. **Ammoxidation of a mixture of alcohols to a mixture of nitriles to acetonitrile and HCN**. Titular: Ineos Usa Llc. US n. US6204407B1. Depósito: 02 mar. 2000. Concessão: 20 mar. 2001.

GUERRA, G. N.; MUSSE NETO, G. J.; PONTES, L. A. M. Produção de Acrilonitrila a partir de Diferentes Matérias-Primas: prospecção tecnológica. **Cadernos de Prospecção**, v. 15, n. 3, p. 960–975, 2022.

HAMILL, C.; DRISS, H.; GOGUET, A.; BURCH, R.; PETROV, L.; DAOUS, M.; ROONEY, D. Mild temperature palladium-catalyzed ammoxidation of ethanol to acetonitrile. **Applied Catalysis A: General**, v. 506, p. 261–267, out. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.030>.

HAUSCHILD, M. Z.; KARA, S.; RØPKE, I. Absolute sustainability: challenges to life cycle engineering. **Cirp Annals**, v. 69, n. 2, p. 533-553, 2020. BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2020.05.004>.

HUIJBREGTS, M. A.J.; STEINMANN, Z. J. N.; ELSHOUT, P. M. F.; STAM, G.; VERONES, F.; VIEIRA, M.; ZIJP, M.; HOLLANDER, A.; ZELM, R. V. ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 2, p. 138–147, 2017. <<http://dx.doi.org/10.1007/s11367-016-1246-y>>.

IEA. **Ammonia Technology Roadmap**. Paris, 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/ammonia-technology-roadmap>> Acesso em: 11 jun. 2023.

LA ROSA, A. D.; RECCA, G.; SUMMERSCALES, J.; LATTERI, A.; COZZO, G.; CICALA, G. Bio-based versus traditional polymer composites. A life cycle assessment perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 74, p. 135–144, jul. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.017>.

LIU, X.; ELGOWAINY, A.; WANG, M. Life cycle energy use and greenhouse gas emissions of ammonia production from renewable resources and industrial by-products. **Green Chemistry**, v. 22, n. 17, p. 5751-5761, 2020. <http://dx.doi.org/10.1039/d0gc02301a>.

MENDES, N. C.; BUENO, C.; OMETTO, A. R. Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida: revisão dos principais métodos. **Production**, v. 26, n. 1, p. 160–175, 24 nov. 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-65132016000100160&lng=pt&tlng=pt>.

MORALES-MORA, M.A.; ROSA-DOMINGUEZ, E.; SUPPEN-REYNAGA, N.; MARTINEZ-DELGADILLO, S.A. Environmental and eco-costs life cycle assessment of an acrylonitrile process by capacity enlargement in Mexico. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, n. 1, p. 27-37, jan. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2011.10.002>.

NASSAR, A. M.; RUDORFF, B. F. T.; ANTONIAZZI, L. B.; AGUIAR, D. A. DE.; BACCHI, M. R. P.; ADAMI, M. Sugarcane ethanol. In: ZUURBIER, P.; VAN DE VOOREN, J. (Org.). **Sugarcane Ethanol Contrib. to Clim. Chang. Mitig. Environ.** The Netherlands, 2008. p. 63–95. <https://www.wageningenacademic.com/doi/book/10.3920/978-90-8686-652-6>.

OGURA, A. P.; SILVA, A. C. da; CASTRO, G. B.; ESPÍNDOLA, E. L.; SILVA, A. L. da. An overview of the sugarcane expansion in the state of São Paulo (Brazil) over the last two decades and its environmental impacts. **Sustainable Production and Consumption**, v. 32, p. 66–75, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2022.04.010>.

PEREIRA, C. P.; PRATA, D. M.; SANTOS, L. de S.; MONTEIRO, L. P. C. Development of eco-efficiency comparison index through eco-indicators for industrial applications. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 1, p. 69-90, jan. 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20180351s20160370>.

QI, J.; LI, Y.; XUE, J.; QIAO, R.; ZHANG, Z.; LI, Q. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and energy-saving extractive distillation for separating the acetonitrile-water mixtures. **Separation and Purification Technology**, v. 238, p. 116487, mai. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116487>.

RAMESH, P; VINODH, S. State of art review on Life Cycle Assessment of polymers. **International Journal of Sustainable Engineering**, v. 13, n. 6, p. 411-422, 17 ago. 2020. <http://dx.doi.org/10.1080/19397038.2020.1802623>.

Research and Markets. **Acetonitrile Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2023-2028**. 2023. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5753391/acetonitrile-market-global-industry-trends>. Acesso em: 26 mai. 2023.

REZAIE, F.; PIROUZFAR, V.; ALIHOSSEINI, A. Technical and economic analysis of acrylonitrile production from polypropylene. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 16, n. December 2019, p. 1–9, maio 2020. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2019.100463>.

SANTOS, A.; BARBOSA-PÓVOA, A.; CARVALHO, A. Life cycle assessment in chemical industry - a review. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 26, p. 139-147, dez. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2019.09.009>.

TRIPODI, A.; BAHADORI, E.; CESPI, D.; PASSARINI, F.; CAVANI, F.; TABANELLI, T.; ROSSETTI, I. Acetonitrile from bioethanol ammoxidation: process design from the grassroots and life cycle analysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5441-5451, 12 mar. 2018. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00215>.

TRIPODI, A.; COMPAGNONI, M.; RAMIS, G.; ROSSETTI, I. Pressure-swing or extraction-distillation for the recovery of pure acetonitrile from ethanol ammoxidation process: a comparison of efficiency and cost. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 127, p. 92-102, nov. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.018>.

TRIPODI, A.; MANZINI, D.; COMPAGNONIA, M.; RAMIS, G.; ROSSETTI, I. Alternative integrated distillation strategies for the purification of acetonitrile from ethanol ammoxidation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 59, p. 35-49, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.003>.

TRIPODI, A.; RIPAMONTI, D.; MARTINAZZO, R.; FOLCO, F.; TABANELLI, T.; CAVANI, F.; ROSSETTI, I. Kinetic model for the ammoxidation of ethanol to acetonitrile. **Chemical Engineering Science**, v. 207, p. 862-875, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.015>.

WULF, C.; WERKERA, J.; ZAPP, P.; SCHREIBER, A.; SCHLÖR, H.; KUCKSHINRICHS, W. Sustainable Development Goals as a Guideline for Indicator Selection in Life Cycle Sustainability Assessment. **Procedia CIRP**, v. 69, n. May, p. 59-65, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2017.11.144>.

YANG, X.; WANG, S.; LI, G.; ZHAO, F.; FENG, Z.; CHEN, X.; ZHU, Z.; WANG, Y.; GAO, J. Process design and comprehensive analysis of the ethanol amination process to improve acetonitrile production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 11, p. 5047-5055, 24 fev. 2020. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06405>.

YU, B.-Y.; HUANG, R.; ZHONG, X.-Y.; LEE, M.-J.; CHIEN, I.-L. Energy-Efficient Extraction-Distillation Process for Separating Diluted Acetonitrile-Water Mixture: rigorous design with experimental verification from ternary liquid-liquid equilibrium data. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 51, p. 15112-15121, 18 dez. 2017. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04408>.

YU, B. -Y.; CIOU, J.-W.; WU, P.-J.; WANG, G.B. Conceptual design, optimization, and carbon emission analysis for the acrylonitrile/acetonitrile/water separation processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 122, p. 32-39, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.044>.

YUAN, Z.; ZHANG, X.; YAO, Q.; ZHANG, Y.; FU, Y. Production of acetonitrile via catalytic fast pyrolysis of biomass derived polylactic acid under ammonia

atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p. 376-384, jun. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.017>.

ZHANG, Y.; ZHANG, Y., FENG, C.; QIU, C.; WEN, Y.; ZHAO, J. Amination of ethanol to acetonitrile over Ni-doped Co/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Communications**, Tianjin, v. 10, n. 10, p. 1454-1458, maio 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2009.03.019>.

APÊNDICE

A - Resultados da comparação da avaliação de impacto com método ReCiPe 2016 Midpoint (H) V1.05 / World (2010) H - Indicador caracterização.

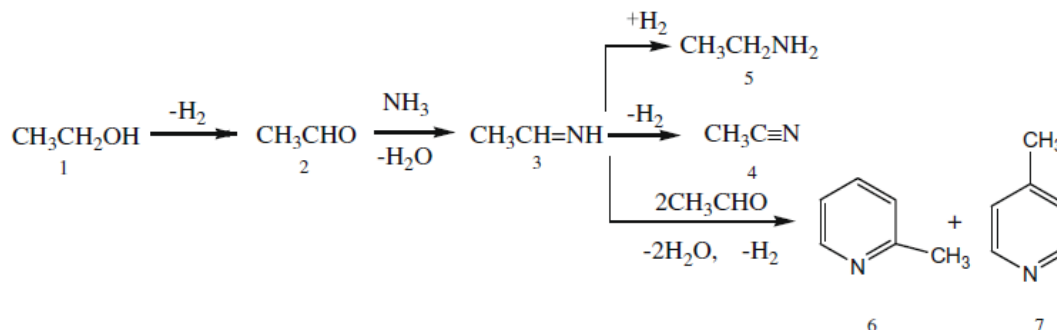
Categoria de impacto	Unidade	Cenário 3 - Acetonitrila (AP) com EtOH	Cenário 2 - Acetonitrila (AP)	Cenário 1 - Acetonitrila (GT)
Aquecimento Global	kg CO2 eq	2,45	2,50	2,55
Destruição do ozônio estratosférico	kg CFC11 eq	8,96E-07	2,91E-07	2,64E-07
Radiação ionizante	kBq Co-60 eq	0,00128	0,00108	0,00108
Formação de ozônio, saúde humana	kg NOx eq	0,0104	0,011	0,0113
Formação de partículas finas	kg PM2.5 eq	0,00199	0,00186	0,00187
Formação de ozônio, ecossistemas terrestres	kg NOx eq	0,0149	0,0160	0,0164
Acidificação terrestre	kg SO2 eq	0,00613	0,00550	0,00551
Eutrofização de água doce	kg P eq	6,14E-05	3,43E-05	3,46E-05
Eutrofização marinha	kg N eq	0,000172	1,99E-05	1,87E-05
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB	1,08	0,872	0,857
Ecotoxicidade de água doce	kg 1,4-DCB	0,00857	0,00113	0,00115
Ecotoxicidade marinha	kg 1,4-DCB	0,00428	0,00200	0,00202
Toxicidade cancerígena humana	kg 1,4-DCB	0,00585	0,00483	0,00491
Toxicidade humana não cancerígena	kg 1,4-DCB	0,363	0,127	0,127
Uso de terra	m2a crop eq	0,1788	0,0133	0,0133
Escassez de recursos minerais	kg Cu eq	1,69E-03	1,31E-03	1,34E-03
Escassez de recursos fósseis	kg oil eq	1,21	1,38	1,41
Consumo de água	m3	0,0569	0,0314	0,0319

B - Resultados da comparação da avaliação de impacto com método ReCiPe 2016 Midpoint (H) V1.05 / World (2010) H - Indicador normalização.

Categoria de impacto	Unidade	Cenário 3 - Acetonitrila (AP) com EtOH	Cenário 2 - Acetonitrila (AP)	Cenário 1 - Acetonitrila (GT)
Aquecimento Global		0,000307	0,000313	0,000319
Destruição do ozônio estratosférico		1,5E-05	4,86E-06	4,4E-06
Radiação ionizante		2,67E-06	2,25E-06	2,24E-06
Formação de ozônio, saúde humana		0,000507	0,000537	0,000551
Formação de partículas finas		7,77E-05	7,28E-05	7,30E-05
Formação de ozônio, ecossistemas terrestres		0,000838	0,000897	0,000921
Acidificação terrestre		0,00015	0,000134	0,000134
Eutrofização de água doce		9,45E-05	5,29E-05	5,33E-05
Eutrofização marinha		3,73E-05	4,32E-06	4,06E-06
Ecotoxicidade terrestre		7,07E-05	5,74E-05	5,64E-05
Ecotoxicidade de água doce		0,00034	4,5E-05	4,57E-05
Ecotoxicidade marinha		9,83E-05	4,61E-05	4,63E-05
Toxicidade cancerígena humana		0,000568	0,000469	0,000477
Toxicidade humana não cancerígena		1,16E-05	4,08E-05	4,07E-05
Uso de terra		2,89E-05	2,21E-06	2,16E-06
Escassez de recursos minerais		1,41E-08	1,09E-08	1,11E-08
Escassez de recursos fósseis		1,23E-03	1,41E-03	1,44E-03
Consumo de água		0,000213	0,000118	0,00012

ANEXOS

Anexo I - Esquema de reação de aminação do etanol por Zhang *et al.* (2009).



- 1- Etanol
- 2- Acetaldeído
- 3- Etanimina
- 4- Acetonitrila
- 5- Etilamina
- 6- 2-metilpiridina
- 7- 4-metilpiridina

Anexo II - Informações da ACV para produção de NH_3 a partir da eletrólise por Chisalita, Petrescu e Cormos (2020).

Table 1
Definition of evaluated case scenarios.

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4a	Case 4b
N_2 production	Cryogenic air separation	Cryogenic air separation	Chemical-looping	Cryogenic air separation	Cryogenic air separation
H_2 production	Steam methane reforming	Steam methane reforming	Chemical-looping	Water electrolysis	Water electrolysis
AGR	Chemical absorption by MDEA	Chemical absorption by Chilled Ammonia	Chemical-looping	-	-
NH_3 production	Haber-Bosch	Haber-Bosch	Haber-Bosch	Haber-Bosch	Haber-Bosch
Electricity supply	Electricity grid mix	Electricity grid mix	Electricity grid mix	Electricity grid mix	Renewable electricity mix

Methyl-DiEthanol-Amine (MDEA).

Table 5
LCI for hydrogen supply chain (All Cases).

Inputs	Units	Evaluated cases			
		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4 ^a
Air	kg/ t _{NH3}	5051.97	5046.00	3847.63	-
Natural gas	kg/ t _{NH3}	756.29	755.40	642.96	-
Water	kg/ t _{NH3}	2499.35	2496.39	3196.66	1699
External electricity	MJ/ t _{NH3}	-	-	-	37956.42
Catalyst reforming	kg/ t _{NH3}	0.13	0.13	-	-
Catalyst shift	kg/ t _{NH3}	0.17	0.17	-	-
MDEA/Chilled Ammonia	kg/ t _{NH3}	0.28	0.33	-	-
Catalyst methanation	kg/ t _{NH3}	1.89	1.89	-	-
Ilmenite	kg/ t _{NH3}	-	-	0.1	-
Outputs					
Hydrogen	kg/ t _{NH3}	281.23	280.56	558.25	188.78
Water to wastewater treatment	kg/ t _{NH3}	1590.32	1589.10	2497.78	-
CO ₂ to storage	kg/ t _{NH3}	1136.62	1133.88	1670.44	-
Emissions to air	kg/ t _{NH3}	5304.95	5298.68	2094.3	-
Nitrogen product	kg/ t _{NH3}	-	-	865.53	-
Oxygen product	kg/ t _{NH3}	-	-	-	1510.23

^a Refers to both Case 4a and Case 4b

Table 6
LCI for H₂ and N₂ compression and ammonia synthesis (All Cases).

Inputs	Units	Evaluated cases			
		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4 ^a
Output from methanation/ electrolyzer	kg/ t _{NH3}	281.23	280.56	558.25	188.78
Nitrogen from ASU	kg/ t _{NH3}	914.67	913.84	865.53	874.45
Electricity for compression	MJ/ t _{NH3}	104.15	233.79	97.21	1709.03
Water for reactor cooling	kg/ t _{NH3}	400.71	400.24	719.58	831.35
Ammonia synthesis catalyst	kg/ t _{NH3}	0.20	0.20	0.20	0.20
Outputs					
Ammonia	kg	1000	1000	1000	1000
Water to wastewater treatment	kg/ t _{NH3}	401.51	400.24	1090.29	831.35
Emissions to air	kg/ t _{NH3}	195.41	194.68	52.86	53.27

^a Refers to both Case 4a and Case 4b

Table 10
LCA results according to ReCIPE method.

	Units	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4a	Case 4b
GWP	kg CO ₂ eq./ t _{NH₃}	2794.82	2804.69	373.54	6718.84	149.14
FEP*10 ³	kg P eq./ t _{NH₃}	3.00	3.00	4.67	4.75	4.13
ODP*10 ⁹	kg CFC-11 eq./t _{NH₃}	3.47	3.48	5.38	10.64	2.62
FDP	kg oil eq./ t _{NH₃}	913.90	915.04	758.89	1570.74	36.06
FETP	kg 1,4-DB eq./t _{NH₃}	0.35	0.35	0.55	0.97	0.19
HTP	kg 1,4-DB eq./t _{NH₃}	29.77	29.86	46.97	117.80	31.61
MDP	kg Fe eq./ t _{NH₃}	3.29	3.18	2.64	38.79	36.75
POFP	kg NMVOC/ t _{NH₃}	1.55	1.56	0.69	6.68	0.48
TETP*10 ³	kg 1,4-DB eq./t _{NH₃}	7.91	8.08	10.10	123.00	74.10