

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DIANA WENDY RÉ ESTANISLAU

AVALIAÇÃO DO APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DOS RESÍDUOS
DA INDÚSTRIA DE ÓLEO DE RÍCINO POR MEIO DA COGERAÇÃO

SÃO CARLOS – SP

2023

Diana Wendy Ré Estanislau

AVALIAÇÃO DO APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DOS RESÍDUOS
DA INDÚSTRIA DE ÓLEO DE RÍCINO POR MEIO DA COGERAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Engenharia Química da Universidade
Federal de São Carlos, para a obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva
Queiroz

São Carlos – SP
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologias

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliaram e aprovaram a Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso de bacharel em Engenharia Química do candidato Diana Wendy Ré Estanislau, realizada em 28/08/2023:

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz
Departamento de Engenharia Química / UFSCar

Convidado: Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan
Departamento de Engenharia Química / UFSCar

Presidente da banca: Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares
Departamento de Engenharia Química / UFSCar

AGRADECIMENTOS

Aos amigos incríveis que fiz na UFSCar, Nathalia Martins, Yuri Mitsuoka, Lucas Cruz, Pedro Cavalcante e Lucas Santos que construíram tantas memórias e tornaram a jornada mais leve.

À Comissão Pró-SEQ, que antes foi meu primeiro contato com o “mundo lá fora”. Durante, foi onde aprendi, senti e vivi o que é espírito de equipe. E depois, foi onde foram criados e estreitados os laços de amizade que tenho até hoje.

À Escola Piloto de Engenharia Química da UFSCar, por me dar um propósito nos tempos obscuros de pandemia, por reacender a minha vocação para o ensino.

À Universidade Federal de São Carlos por todo aprendizado acadêmico e pelo incentivo às atividades extracurriculares. Viva a educação pública de qualidade!

Aos professores do Instituto Federal da Bahia campus Porto Seguro, a quem devo toda a construção da minha base educacional e preparo para o mundo científico, e principalmente pelo estímulo ao desenvolvimento do meu senso crítico. Viva a educação pública de qualidade!

Ao Departamento de Engenharia Química, pela formação de engenheira e, em especial, aos professores que me serviram de inspiração para trilhar a carreira acadêmica.

À professora Fernanda Casciatori, que me orientou na Iniciação Científica e me ajudou de todas as formas possíveis em meio às minhas dificuldades e crises.

Ao orientador deste trabalho, o professor João Paulo, pelo auxílio nessa reta final.

Ao estágio em Engenharia de Processos Rhodia Brasil, por proporcionar a tão sonhada experiência da engenharia no “mundo real”.

Aos meus pais, que priorizaram a educação minha e do meu irmão acima de qualquer coisa.

Ao meu irmão, que tanto presente como distante, aconselhou, consolou e apoiou minhas decisões acadêmicas, de carreira e pessoais.

E ao meu companheiro, Gabriel Schavetock, por cuidar de mim com tanto carinho, por sempre ter sido meu suporte, meu porto seguro, independente de onde estivéssemos.

Muito obrigada a todos que contribuíram para minha formação profissional e pessoal!

RESUMO

A mamona (*Ricinus communis L.*) é a planta oleaginosa da qual se extrai o óleo de rícino, que possui diversas aplicações, como biolubrificante, matéria-prima de bioplástico e de biodiesel, aditivo em tintas, cosmético e fármaco. No processamento da mamona, além do óleo, são produzidas palha, casca (na fase agrícola) e torta (etapa industrial). Com a crescente demanda por energias renováveis e produtos com menor pegada ambiental, as agroindústrias têm sido tratadas à luz do conceito de biorrefinaria, que visa aproveitar todas as frações da planta para obter produtos de valor agregado, reduzindo ao máximo o descarte de resíduos. Atualmente, a aplicação de subproduto da mamona se concentra apenas no uso da torta como biofertilizante ou aditivo em ração animal. Entretanto, esta e os demais resíduos possuem potencial energético que deve ser explorado. Neste trabalho foi estudada a utilização destes como fontes para cogeração, buscando avaliar a capacidade de geração desta indústria, fatores de otimização dos ciclos térmicos, bem como as limitações técnicas e ambientais envolvidas. Para isso, foram simulados no *software Aspen Plus* três sistemas propostos que se diferenciam quanto à fonte de calor: a queima direta de palha e casca (no Sistema 1) ou a digestão anaeróbia da torta para produção de biogás que em seguida é queimado (nos Sistemas 2 e 3); e quanto ao ciclo termodinâmico utilizado para cogeração: Rankine (nos Sistemas 1 e 2) e Brayton (no Sistema 3). Usando como base uma indústria com capacidade de processamento de 100 mil toneladas de sementes/ano, a energia útil (trabalho + calor recuperado) obtida nos Sistemas 1-A (casca e parte da palha obtida pela colheita manual), 2 e 3 foi de 24,5, 6,9 e 7,0 MW, respectivamente. E no caso 1-B, o qual considera que toda a quantidade de resíduo agrícola seria usada na queima, a taxa atingiu 91 MW. O Sistema 3 resultou em baixa potência elétrica, devido à limitação da temperatura de combustão para evitar emissões de NO_x e CO. Em todos os cenários analisados a indústria de mamona se tornaria autossuficiente em relação ao uso de energia elétrica e térmica.

Palavras-chave: Cogeração. Biorrefinaria. Mamona.

ABSTRACT

The castor bean plant (*Ricinus communis L.*) is an oilseed crop from which castor oil is extracted, that has various applications, such as a bio lubricant, raw material for bioplastics and biodiesel, additive in coatings, cosmetic and pharmaceutical. In the processing of castor beans, in addition to the oil, several by-products are produced, including straw, husk (in the agricultural phase), and seed cake (industrial stage). The demand for renewable energy sources and products with a reduced environmental impact continues to grow. In this context, agro-industries have been studied according to the biorefinery approach, which seeks to utilize all parts of the plant to produce value-added products, minimizing waste disposal. Currently, the application of castor bean by-product is concentrated only on the use of seed cake as a biofertilizer or additive in animal feed. However, this and the other residues have energy potential that could be exploited. In this work, their use as sources for cogeneration was studied, seeking to evaluate the generation capacity of this industry, optimization factors of thermal cycles, as well as technical and environmental limitations involved. For this purpose, three systems were proposed and simulated in *Aspen Plus* software. They differ in terms of heat source: direct burning of straw and husk (in System 1) or anaerobic digestion of seed cake for biogas production which is then burned (in Systems 2 and 3); and in terms of the thermodynamic cycle used for cogeneration: Rankine (in Systems 1 and 2) and Brayton (in System 3). Based on an industry with a processing capacity of 100 thousand tons of seeds/year, the useful energy (work + recovered heat) obtained in Systems 1-A (husk and a portion of the straw obtained through manual harvesting), 2 and 3 was 24.5, 6.9 and 7.0 MW, respectively. And in case 1-B, which considers that all agricultural residue would be available for burning, the rate reached 91 MW. System 3 had low work output due to the limitation of combustion temperature to avoid NO_x and CO emissions. In all evaluated scenarios, the castor bean industry would be self-sufficient in terms of its electrical and thermal energy usage.

Keywords: Combined Heat and Power. CHP. Biorefinery. Castor bean.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural da triricinoleína.	19
Figura 2. Diagrama dos resíduos gerados no processamento da mamona.	24
Figura 3. Esquema simplificado dos sistemas avaliados.....	34
Figura 4. Definição da composição de uma corrente de biomassa.	37
Figura 5. Métodos para propriedades dos componentes não convencionais.	37
Figura 6. Arranjo para combustão de biomassa no <i>Aspen Plus</i>	38
Figura 7. Fluxograma da caldeira do Sistema 1 no <i>Aspen Plus</i>	39
Figura 8. Fluxograma da produção e queima de biogás no <i>Aspen Plus</i>	41
Figura 9. Fluxograma do ciclo Rankine no <i>Aspen Plus</i>	43
Figura 10. Fluxograma do Sistema 3 completo no <i>Aspen Plus</i>	44

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Série histórica da produção de mamona em milhares de toneladas por estado produtor.	18
Gráfico 2. Divisão do mercado de óleo de mamona nos EUA por aplicação.....	21
Gráfico 3. Divisão do mercado dos derivados de óleo de mamona no mundo.....	22
Gráfico 4. Histórico do consumo de óleo de mamona no mundo	22
Gráfico 5. Exportação de óleo de mamona do Brasil, Índia e China (a) Preço médio de exportação em dólares americanos por quilograma; (b) Quantidade exportada em toneladas.....	23
Gráfico 6. Trabalho, calor recuperado e energia útil em função a pressão	50
Gráfico 7. Concentrações de NO _x e CO em função da temperatura do reator	52
Gráfico 8. Trabalho líquido em função da pressão e números de estágios dos compressores.....	56

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classes (<i>grades</i>) do óleo de mamona.	20
Quadro 2. Derivados do óleo de mamona.	21
Quadro 3. Sequência de operação dos ciclos térmicos mais usados.	30
Quadro 4. Opções usadas para cálculos entálpicos dos componentes NC.	38
Quadro 5. Parâmetros de operação da caldeira de biomassa.	40
Quadro 6. Parâmetros de operação da combustão de biogás.	42
Quadro 7. Parâmetros de operação do ciclo Rankine.	44
Quadro 8. Parâmetros de operação do ciclo Brayton.	45
Quadro 9. Limites de emissão de poluentes atmosféricos em caldeiras de combustão externa pela legislação brasileira.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Viscosidade cinemática de alguns óleos vegetais a 40 e 100°C, em centistokes.....	19
Tabela 2. Massa específica e viscosidade dinâmica do óleo de rícino.....	20
Tabela 3. Composição percentual de ácidos graxos do óleo de mamona.	20
Tabela 4. Quantidade de palha obtida para cada quilograma de semente colhida. .	24
Tabela 5. Quantidades de cada fração da mamona produzida no Brasil.	25
Tabela 6. Composições centesimal e elementar de cada resíduo.	25
Tabela 7. Poder calorífico bruto e líquido dos resíduos de mamona.....	26
Tabela 8. Eficiências de diferentes ciclos térmicos sem e com aproveitamento do calor.	30
Tabela 9. Vazões de biomassa nos sistemas estudados.	34
Tabela 10. Composições dos resíduos de mamona normalizadas em base seca com cinzas.	36
Tabela 11. Taxas de energia gerada do Sistema 1-A.	48
Tabela 12. Parâmetros de desempenho por etapa e global do Sistema 1-A.....	48
Tabela 13. Taxas de energia gerada do Sistema 1-B, em MW.	49
Tabela 14. Parâmetros de desempenho por etapa e global do Sistema 1-B.....	49
Tabela 15. Parâmetros do CHP de acordo com a pressão do vapor na entrada da turbina.....	50
Tabela 16. Composição percentual mássica das correntes de digestato e biogás. .	53
Tabela 17. Taxas de energia gerada do Sistema 2, em MW.....	53
Tabela 18. Parâmetros de desempenho por etapa e global do Sistema 2.	53
Tabela 19. Concentrações de NO _x e CO no gás de combustão e trabalho líquido obtido em função da temperatura de combustão.	55
Tabela 20. Taxas de geração e consumo de energia no Sistema 3 caso ótimo, em MW.	57
Tabela 21. Parâmetros de desempenho do Sistema 3 caso ótimo.	57

LISTA DE SIGLAS

ABM	Associação Brasileira da Mamona
CHP	<i>Combined Heat and Power</i>
Cogen	Associação da indústria de cogeração de energia
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DA	Digestão Anaeróbia
EPA	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
FC	Carbono Fixado
IAPWS-95	<i>International Association for the Properties of Water and Steam</i>
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
NC	<i>Non-conventional Component</i>
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCL	Poder Calorífico Líquido
PCS	Poder Calorífico Superior
PNPB	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
RCA	<i>Ricinus communis agglutinin</i>
SRK	Soave-Redlich-Kwong
VM	Matéria Volátil
VPL	Valor Presente Líquido

LISTA DE ABREVIATURAS

aq	aquecimento
b	biomassa
c	combustível
cald	caldeira
comb	combustão
comp	compressores
e	entrada
el	elétrica
líq	líquido
proc	processo
recup	recuperado
resf	resfriamento
sup	grau de superaquecimento
tot	total (global)
turb	turbina
vap	vapor

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 PRODUÇÃO DE MAMONA.....	17
3.1.1 A Mamona.....	17
3.1.2 Histórico do mercado no Brasil	17
3.2 ÓLEO DE RÍCINO.....	19
3.2.1 Composição e propriedades	19
3.2.2 Aplicações.....	20
3.2.3 Mercado mundial.....	22
3.3 RESÍDUOS.....	24
3.4 APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS	27
3.5 COGERAÇÃO	30
3.5.1 Sistemas de cogeração.....	30
3.5.2 Sistemas de cogeração com Biomassa	31
3.5.3 Sistemas de produção de energia a Biogás.....	32
3.5.4 Cogeração no Brasil.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 SISTEMAS AVALIADOS.....	34
4.2 SIMULAÇÃO	36
4.2.1 Definição dos componentes.....	36
4.2.2 Caldeira de biomassa	38
4.2.3 Produção e combustão do biogás.....	40
4.2.4 Cogeração com ciclo Rankine.....	42
4.2.5 Cogeração com ciclo Brayton	44

4.4 CÁLCULOS PARA ANÁLISE DOS RESULTADOS	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 SISTEMA 1 – QUEIMA DIRETA E CICLO RANKINE	48
5.1.1 Caso A – Utilizando volume de palha da colheita manual	48
5.1.2 Caso B – Utilizando volume total de palha.....	49
5.1.3 Geração em função da pressão na entrada da turbina	50
5.1.4 Emissões em função da temperatura de combustão	51
5.2 SISTEMA 2 – BIODIGESTÃO E CICLO RANKINE	53
5.3 SISTEMA 3 – BIODIGESTÃO E CICLO BRAYTON	55
5.3.1 Análise de sensibilidade da temperatura de combustão	55
5.3.2 Estudo da pressão e número de estágios dos compressores.....	56
5.3.3 Geração de energia no caso ótimo	57
5.3.4 Considerações sobre a presença de H ₂ S	58
6 CONCLUSÕES	59
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
8 REFERÊNCIAS	61
APÊNDICE A.....	65
ANEXO A.....	66

1 INTRODUÇÃO

A mamona (*Ricinus communis L.*) é uma planta oleaginosa cultivada principalmente em regiões de clima tropical semiárido. Das sementes de mamona é extraído o óleo de rícino, cujos triglicerídeos são formados majoritariamente por cadeias de ácido ricinoléico, que lhe confere propriedades distintas como altíssima viscosidade e densidade, servindo assim a várias aplicações industriais como biolubrificante, na produção de bioplásticos, aditivos de tintas e vernizes, cosméticos, fármacos e biodiesel (SCHNEIDER, 2003).

Com a crescente demanda por energia e matérias primas de origem renovável e de menor pegada ambiental, as agroindústrias têm sido estudadas à luz do conceito de biorrefinaria, que visa aproveitar todas as frações da planta para obter produtos de valor agregado, reduzindo ao máximo a geração de resíduos.

No processamento da mamona, além do óleo, são produzidos a torta, casca e palha. Atualmente, a maioria das aplicações se concentra no uso da torta como biofertilizante ou aditivo em ração animal. Entretanto, este e os demais resíduos tem um potencial energético que pode ser explorado.

Neste trabalho foram exploradas algumas rotas de cogeração (produção concomitante de calor em forma de vapor de processo e energia elétrica) usando os subprodutos da agroindústria de óleo de rícino como combustível por meio do software de simulação de processos *Aspen Plus*. Foram testados três sistemas que se diferenciam quanto à fonte de calor: a queima direta da palha + casca e a digestão anaeróbia da torta para produção de biogás que em seguida é queimado; e quanto ao ciclo térmico utilizado para cogeração: Rankine e Brayton, sendo o segundo apenas associado à rota a biogás.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho propõe alternativas de aproveitamento energético para a indústria de processamento da mamona através da cogeração. De maneira específica, visa avaliar o potencial de geração de energia usando os resíduos da fase agrícola (casca e palha) e da fase industrial (torta), e com isso descobrir se a indústria de óleo de rícino pode alcançar a independência energética; verificar níveis de emissões de poluentes atmosféricos (NO_x e CO); identificar fatores para otimização de cada ciclo térmico; e observar as especificidades dos sistemas com biogás.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRODUÇÃO DE MAMONA

3.1.1 A Mamona

A mamona (*Ricinus communis L.*) é uma planta oleaginosa cultivada principalmente em regiões de clima tropical semiárido. A mamoneira é plantada em várias partes do mundo há milhares de anos, tendo sido usada para fins medicinal, cosmético, ornamental e ritualístico. Hoje o maior volume comercializado se destina à indústria, para fabricação de produtos como lubrificantes, bioplásticos, tintas e biodiesel.

Uma outra aplicação histórica é o uso como veneno. Pois a semente é tóxica às pessoas, animais e insetos, o que se deve principalmente à presença da proteína ricina em sua composição, considerada uma potente citotoxina (HOFFMAN, 2007). Além disso, apresenta o alcaloide ricinina, um agente convulsivo. Possui ainda uma terceira substância nociva: a RCA (*Ricinus communis agglutinin*), que não apresenta risco pela ingestão pois não atravessa a parede intestinal, mas tem a capacidade de aglutinar glóbulos vermelhos se injetada na corrente sanguínea.

3.1.2 Histórico do mercado no Brasil

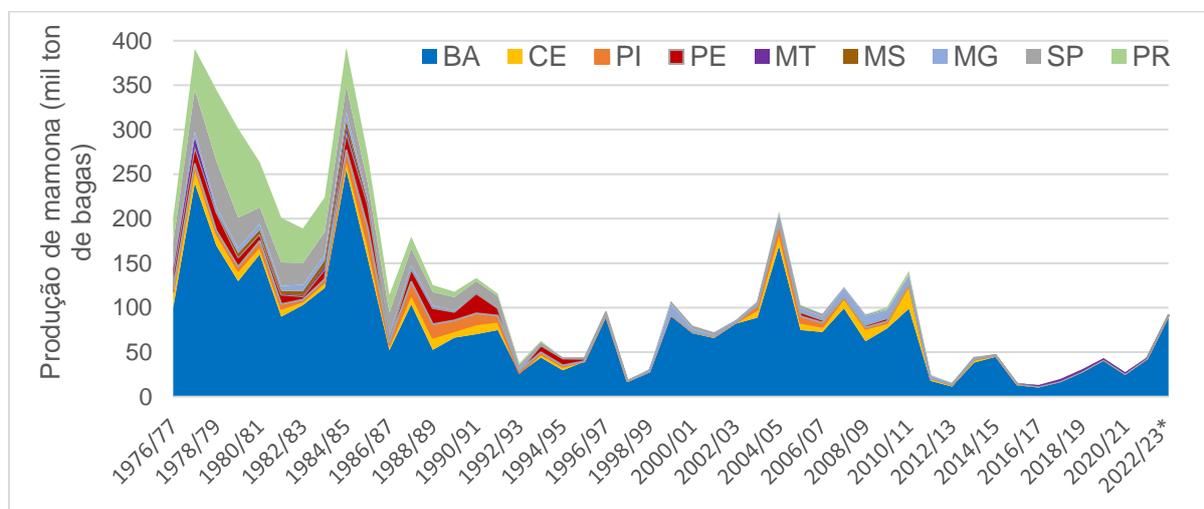
No Brasil, o cultivo de mamona se dá em propriedades de pequeno e médio porte no sertão nordestino, especialmente no interior da Bahia, estado que há 30 anos detém mais de 85% da produção nacional, como se observa no Gráfico 1. Na década de 80 o país ocupava o posto de maior produtor de mamona e óleo de mamona, antes de ser ultrapassado pela Índia, líder no mercado internacional, e pela China que, apesar de ser uma das maiores produtoras, consome sua produção internamente (BARROS; RAMOS, 2022).

Nos anos 2000, a produção de óleo de mamona ganhou destaque no mercado nacional com o surgimento do Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), que tinha como um dos objetivos incentivar a diversificação das matérias-primas do biodiesel através da agricultura familiar, criando o Selo Combustível Social. Contudo, na década de 2010, a cultura entrou em crise novamente devido à baixa competitividade do óleo de mamona em relação às outras matérias-primas do biodiesel, como o óleo de soja e a gordura animal. SILVA et al. (2016) aponta como fator de insucesso a falta de assistência técnica e financeira aos agricultores familiares

para melhoria da produtividade das lavouras. Por outro lado, o óleo de rícino tem muitas aplicações nobres na indústria e, por isso, é considerada uma matéria-prima muito cara para o uso em larga escala em produtos de baixo valor agregado, como é o caso do biodiesel (ARANHA, 2008). Existe ainda o fato de que, por ser muito viscoso, o óleo de rícino causa problemas no processo de produção de biodiesel, sendo recomendado o uso em mistura com outros óleos (SEBRAE, 2008).

Assim, apesar do histórico problemático da mamona no PNPB, notícias e dados dos últimos anos indicam que a produção de mamona vem se reerguendo no país: investimento de empresa estrangeira no cultivo de mamona no oeste baiano (NUNES, 2019); investimento pelo programa Bahia Produtiva, do governo do estado, aplicado na construção de galpões para estocagem e beneficiamento da mamona com máquinas e equipamentos para o cultivo e irrigação, compra de grãos e capacitação dos agricultores (CAR, 2020); criação da Associação Brasileira da Mamona (ABM, 2021); previsão de aumento de produtividade na Bahia de 900 kg/ha na safra de 2021/2022 para 1800 kg/ha em 2022/2023 (CONAB, 2023).

Gráfico 1. Série histórica da produção de mamona em milhares de toneladas por estado produtor.



*Para a safra de 2022/23 os valores são previsões. Fonte: Elaborado com dados da Conab (2023).

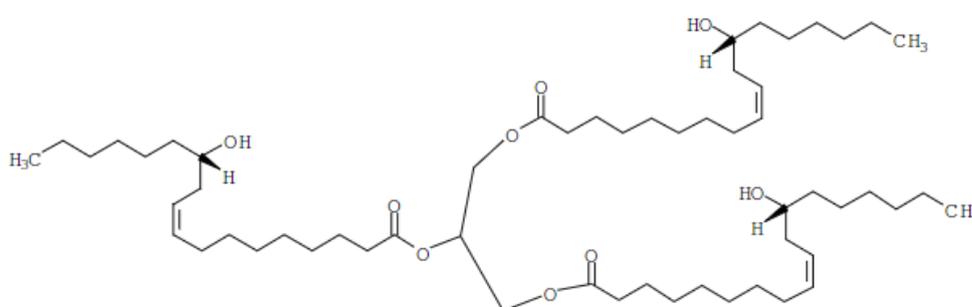
3.2 ÓLEO DE RÍCINO

O principal produto da mamona é o seu óleo, o óleo de rícino, que é extraído das sementes, cujo teor varia entre 35 e 55%, sendo o valor padrão comercial de 45% (SILVA; ROMANELLI; REICHARDT, 2010).

3.2.1 Composição e propriedades

O óleo de mamona é singular na natureza por possuir propriedades físico-químicas diferentes dos demais óleos. Isso porque ele é composto principalmente pela triricinoleína (Figura 1): o triglicerídeo formado por cadeias de ácido ricinoléico.

Figura 1. Fórmula estrutural da triricinoleína.



Fonte: SCHNEIDER, 2003.

O ácido ricinoléico tem uma cadeia de 18 carbonos, com uma insaturação no carbono 9, mas sua peculiaridade se dá pela presença de uma hidroxila no carbono 12. Esta última lhe confere a formação de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares que o tornam o mais viscoso de todos os óleos vegetais (SCHNEIDER, 2003). A Tabela 1 mostra uma comparação da viscosidade de alguns óleos vegetais a duas temperaturas e a Tabela 2 apresenta faixas de densidade e viscosidade dinâmica a 20°C.

Tabela 1. Viscosidade cinemática de alguns óleos vegetais a 40 e 100°C, em centistokes.

Óleo	Viscosidade (cSt)	
	40°C	100°C
Canola	51	10
Soja	28,5	7,5
Rícino	293	20
Linhaça	30	7,0

Fonte: FLOREA et al apud SCHNEIDER, 2003.

Tabela 2. Massa específica e viscosidade dinâmica do óleo de rícino.

Índices analíticos	Faixa
Peso específico	0,945 – 0,965 g/mL
Viscosidade (a 20°C)	935 – 1033 cP

Fonte: Adaptado de SCHNEIDER, 2003.

Outros ácidos graxos estão presentes em menores quantidades. A composição exata varia de acordo com a variedade da planta e condições de cultivo, a Tabela 3 apresenta uma composição observada no Brasil.

Tabela 3. Composição percentual de ácidos graxos do óleo de mamona.

Ácido graxo	Ricinoléico (C18:1-OH)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Esteárico (C18:0)	Palmítico (C16:1)	Linolênico (C18:3)
Composição (%)	88,2	3,8	4,9	0,9	1,4	0,3

Fonte: Adaptado de Yeboah et al., 2021.

3.2.2 Aplicações

O óleo de rícino tem diversas aplicações industriais, como biolubrificante, na produção de bioplásticos, aditivos de tintas e vernizes, cosméticos, fármacos, biodiesel, entre outros.

Ele é dividido comercialmente em classes, em inglês *grades*, de acordo com sua forma de extração ou tipo de refino (Quadro 1). O óleo extraído a frio não contém ricina e é muito utilizado *in natura* como fármaco (laxante) e cosmético (tratamento capilar). A ricina é insolúvel em óleo e fica na fase sólida (a torta). Porém, na extração a quente as sementes são cozidas (ou condicionadas) em água a 75°C, dessa forma parte da ricina é extraída na fase líquida e o produto final não é livre de toxinas. Mas a extração a quente tem melhor rendimento, por isso para a fabricação de todos os derivados é usado o óleo comercial.

Quadro 1. Classes (*grades*) do óleo de mamona.

Tipo de óleo	Produto de origem	Método de produção	Aplicação
Óleo de mamona farmacêutico	Sementes de mamona	Moagem e extração a frio	Indústria farmacêutica e de cosméticos
Óleo de mamona comercial	Sementes de mamona	Moagem e extração a quente	Produção de derivados
Óleo de mamona refinado	Óleo de mamona comercial	Branqueamento	Produção de derivados
Óleo de mamona neutralizado	Óleo de mamona comercial	Neutralização e branqueamento	Produção de derivados

Fonte: Adaptado de “Comprehensive Castor Oil Derivatives Report”, 2017.

Do óleo extraído são produzidos diversos derivados, alguns deles são apresentados no Quadro 2, bem como as reações que os produzem e suas aplicações.

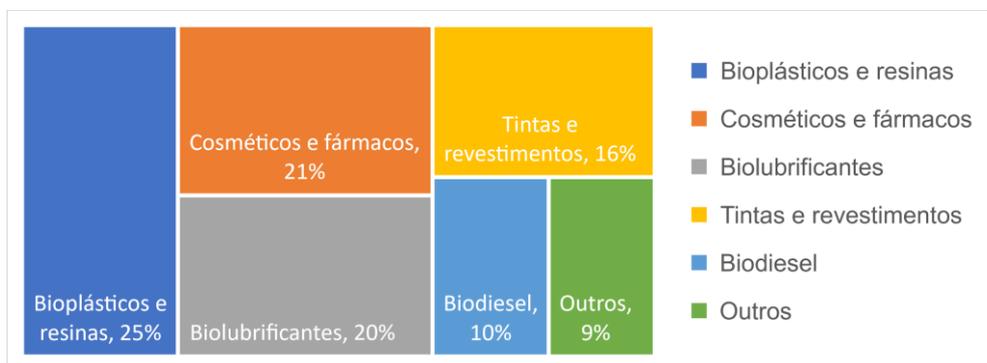
Quadro 2. Derivados do óleo de mamona.

Derivado	Produto de Origem	Método de produção	Aplicação
Óleo de mamona sulfatado	Óleo de mamona comercial	Sulfonação/sulfatação e neutralização	Surfactante têxtil
Óleo de mamona hidrogenado	Óleo de mamona refinado	Hidrogenação	Resinas
Óleo de mamona desidratado	Óleo de mamona comercial	Desidratação	Tintas e vernizes
Ácido ricinoléico	Óleo de mamona refinado	Saponificação e acidificação	Diversas
Ricinoleato de metila	Óleo de mamona refinado	Esterificação	Combustível (biodiesel)
Ácido 12-Hidroxi-esteárico (12-HSA)	Óleo de mamona hidrogenado	Saponificação e acidificação	Cosméticos
Ácido sebácico	Ácido ricinoléico	Pirólise e fusão alcalina	Produção de bioplástico

Fonte: Adaptado de “Comprehensive Castor Oil Derivatives Report”, 2017 e SCHNEIDER, 2003.

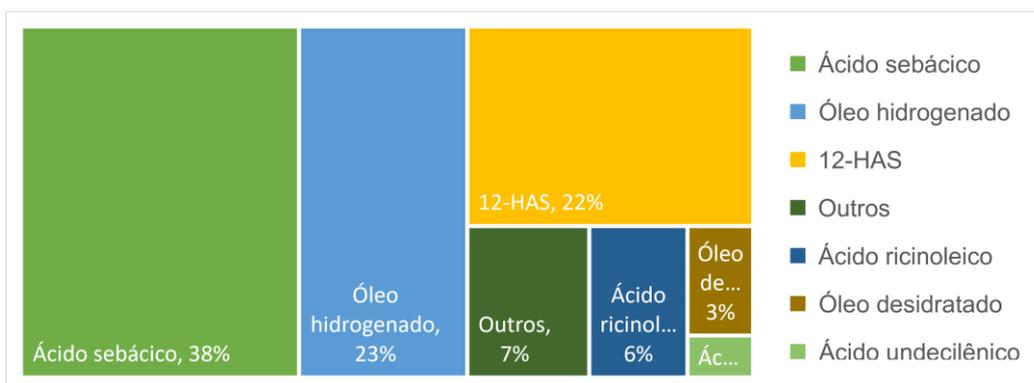
O Gráfico 2 mostra a fatia de mercado de cada aplicação nos Estados Unidos, e o Gráfico 3 apresenta o percentual das vendas de cada derivado no comércio global. Nota-se que o produto mais proeminente é o ácido sebácico, devido ao crescimento do mercado de bioplásticos nos últimos anos. As demais aplicações também têm perspectiva de progredir, especialmente pelo aumento da procura por produtos de origem renovável.

Gráfico 2. Divisão do mercado de óleo de mamona nos EUA por aplicação.



Fonte: Elaborado pela autora com dados de GRANDVIEWRESEARCH, 2021.

Gráfico 3. Divisão do mercado dos derivados de óleo de mamona no mundo.

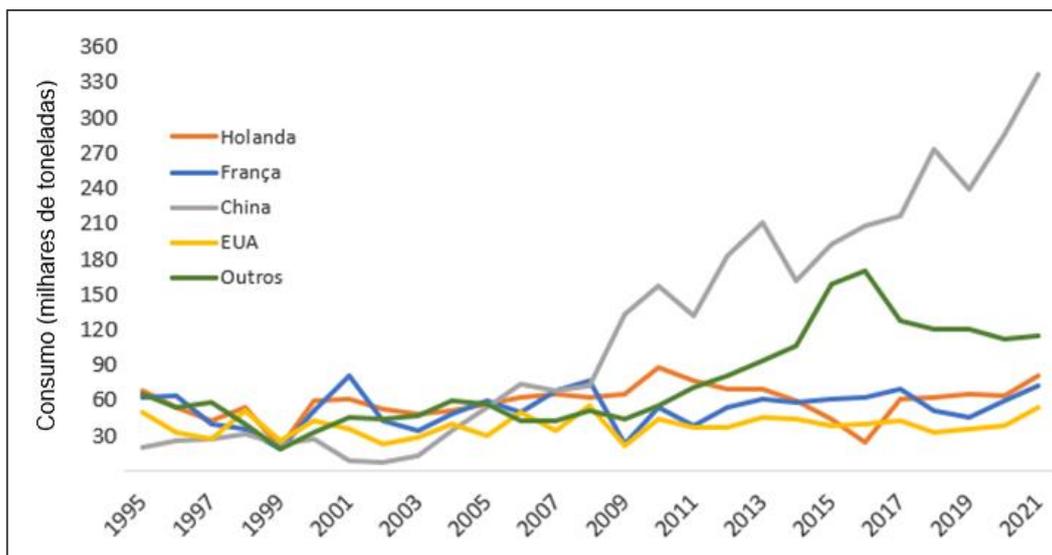


Fonte: Elaborado pela autora com dados de GRANDVIEWRESEARCH, 2021.

3.2.3 Mercado mundial

A despeito das dificuldades enfrentadas no Brasil (ver seção 3.1.2), o mercado mundial de óleo de mamona permaneceu em tendência de crescimento, como se observa no Gráfico 4, com destaque ao consumo na China.

Gráfico 4. Histórico do consumo de óleo de mamona no mundo



Fonte: ABM, 2021.

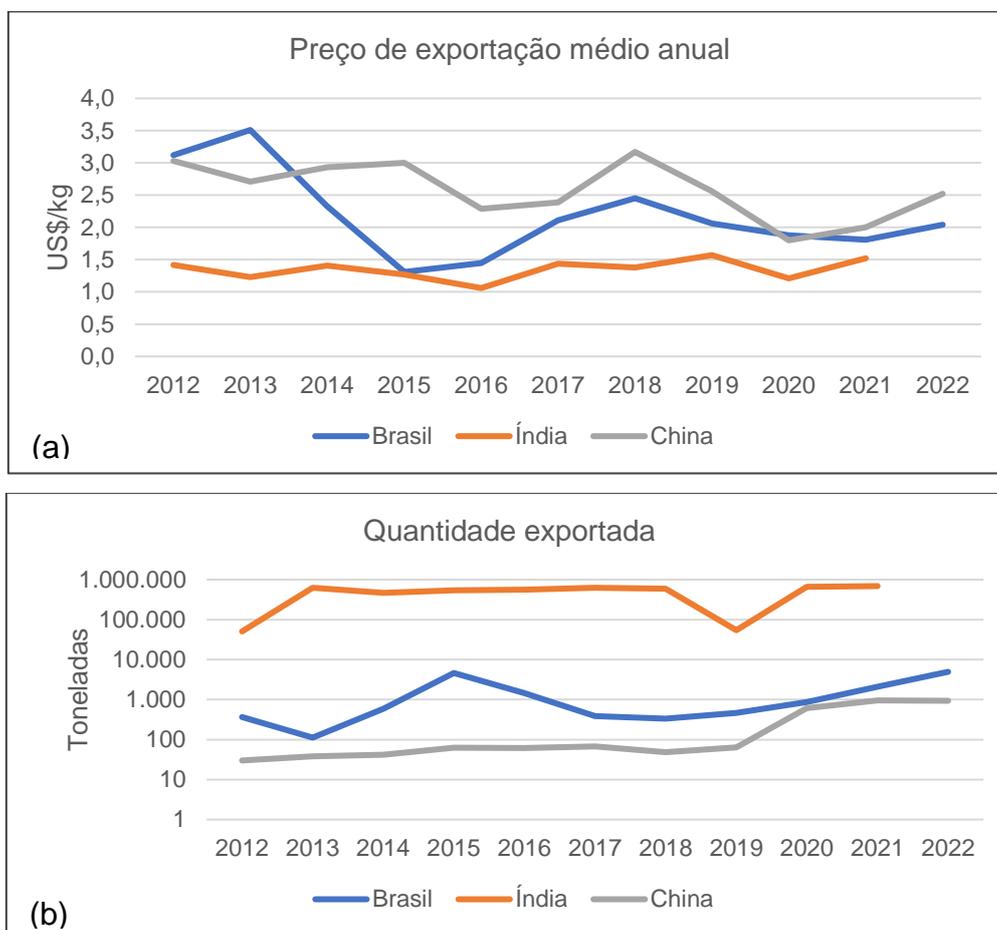
Como comentado anteriormente, o mercado global do óleo de mamona é dominado pela Índia, que detém 87,3% da receita de exportação, os seguintes no ranking são países europeus que atuam como distribuidores, comprando da Índia e revendendo na Europa (TRIDGE, 2021).

O histórico de exportações de 2012 a 2022 da Índia, China e Brasil (maiores produtores) é apresentado pelos Gráfico 5a e b. No segundo, o eixo das ordenadas está em escala logarítmica pois a quantidade exportada pela Índia ultrapassa em

várias ordens de grandeza os outros dois. Isso porque, além da produção indiana ser imensamente maior, a China e o Brasil consomem a maior parte de suas produções no mercado interno. Sendo aliás, o mercado chinês o maior importador do produto.

Observa-se que os preços do óleo de rícino indiano são mais competitivos em razão da alta produtividade agrícola da mamona conseguidas ao longo dos anos de desenvolvimento do mercado, especialmente pela seleção de variedades adaptadas às características de diferentes regiões do país e técnicas de manejo.

Gráfico 5. Exportação de óleo de mamona do Brasil, Índia e China (a) Preço médio de exportação em dólares americanos por quilograma; (b) Quantidade exportada em toneladas.

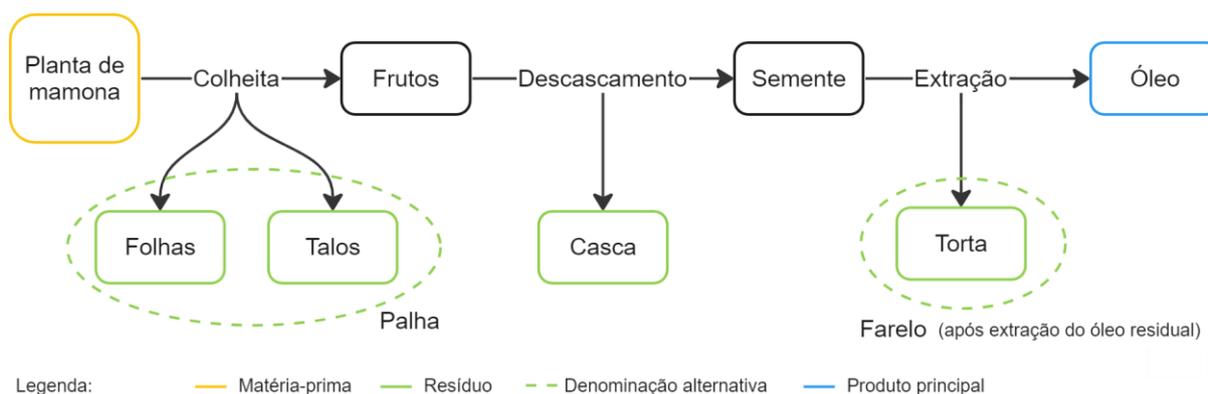


Fonte: Elaborado pela autora com dados extraídos de SELINA WAMUCII, 2023.

3.3 RESÍDUOS

Quando atingem a maturação, os cachos de mamona são colhidos, submetidos a secagem ao sol e depois descascados, obtendo-se as sementes (ou bagas) que serão vendidas às “esmagadoras”, indústrias que extraem o óleo. Neste processo são gerados os resíduos agrícolas da mamona: casca, talos e folhas secas (EMBRAPA, 2022). A Figura 2 ilustra a geração de cada um dos resíduos da mamona.

Figura 2. Diagrama dos resíduos gerados no processamento da mamona.



Fonte: Autoria própria.

A quantidade de palha gerada varia na literatura, isso porque depende da variedade plantada e principalmente do método de colheita. No sertão brasileiro, a colheita é manual e os cachos são cortados na base, desse modo, a quantidade de folhas removidas é praticamente nula, e os talos representam apenas 10% do peso dos cachos (EMBRAPA, 2022). No estudo de Bateni et al. (2014), feito no Irã, a distribuição era de 388 gramas de talos e 144 g de folhas para cada quilograma de material colhido. Enquanto Chechetto et al. (2010), em estudo na Fazenda Experimental da UNESP Botucatu-SP, informam que para uma produção de 1.400 kg ha⁻¹ de sementes, a cultura produz cerca de 770 kg ha⁻¹ de folhas e 1.946 kg ha⁻¹ de hastes, caules, etc. Esses dados foram dispostos na Tabela 4 usando uma mesma base de cálculo: para 1 kg de semente colhida.

Tabela 4. Quantidade de palha obtida para cada quilograma de semente colhida.

	Folhas	Talos	Palha (folhas + talos)	Fonte
Via colheita manual, Brasil	-	0,159	0,159	(EMBRAPA, 2022)
Total gerado pela planta, Brasil	0,55	1,39	1,94	(CHECHETTO et al., 2010)
Total gerado pela planta, Irã	0,44	1,18	1,62	(BATENI et al., 2014)

Fonte: Elaborado pela autora.

Já as frações mássicas no fruto são mais precisas, sendo em torno de 70% de sementes e 30% de casca.

O último resíduo, obtido após extração do óleo, é a torta. Quando o óleo residual presente na torta é extraído com solvente, ela passa a ser também chamada de farelo de mamona. Foi comentado na seção 3.2 que o teor de óleo das sementes é de 45%, o restante é a fração da torta.

Com essas informações e dada a produção nacional de sementes de mamona (CONAB, 2023), foram estimadas as frações e quantidades de cada parte da mamona produzida no Brasil na Tabela 5. Assim, cerca de 104 mil toneladas de resíduos foram geradas apenas na última safra.

Tabela 5. Quantidades de cada fração da mamona produzida no Brasil.

	Óleo	Torta	Casca	Palha**
Percentual	28%	35%	27%	10%
Produção nacional* (mil ton)	41,2	50,3	39,2	14,5

*Na safra 2022/23. **Foi considerado percentual de palha obtido por colheita manual.
Fonte: Elaborado pela autora.

A composição dos resíduos também é dependente da variedade e das condições ambientais. Foram dispostas na Tabela 6 as composições observadas em alguns estudos por meio das análises imediata e elementar.

Tabela 6. Composições centesimal e elementar de cada resíduo.

	Análise Imediata ¹ (%)				Análise Elementar ² (%)					Fonte
	Umidade	Cinzas	FC	VM	C	H	O**	N	S	
Torta	7,2	5,6	-	-	50,8	6,8	33,1	3,7	-	(HILIOTI et al., 2017)
Torta	12,0	8,1	2,3	77,6	44,2	7,5	32,6	7,0	0,61	(SOKOTO; BHASKAR, 2018)
Palha	11,1	5,4	9,2	74,3	43,6	5,6	46,2	4,7	ND*	(KAUR et al., 2018)
Palha	-	10,4	13,3	76,4	41,9	5,6	51,6	0,8	-	(ALEXOPOULOU et al., 2015)
Folha	-	13,9	11,3	74,9	41,6	5,4	50,0	3,0	-	(ALEXOPOULOU et al., 2015)
Talo	-	8,4	14	77,6	41,7	5,5	52,3	0,6	-	(ALEXOPOULOU et al., 2015)
Talo	3,4	4,5	-	-	43,2	6,1	44,7	1,6	-	(HILIOTI et al., 2017)
Casca	4,4	6,7	16,9	72,1	44,2	5,5	50,1	0,2	-	(NEME; GONFA; MASII, 2022)

FC: Carbono fixado. VM: Matéria volátil. *ND: Não Detectado. **Calculado pela diferença.
Fonte: Elaborado pela autora.

¹ Análise Imediata: conhecida como Análise Próxima, fornece uma composição geral da matéria orgânica, de acordo com a ordem na qual cada fração é decomposta (ou no caso da água, evaporada) na sua queima.

² Análise Elementar: Chamada também de Análise Última, fornece a composição elementar.

O poder calorífico de cada subproduto foi determinado em diferentes pesquisas por meio de experimentos com bomba calorimétrica. Os valores foram selecionados na Tabela 7. Existem ainda fórmulas para calcular o valor calorífico superior a partir da análise elementar.

Tabela 7. Poder calorífico bruto e líquido dos resíduos de mamona.

	PCS³ (MJ/kg)	PCI⁴ (MJ/kg)	PCL⁵ (MJ/kg)	Fonte
Torta	21,58	-	17,27	(SOKOTO; BHASKAR, 2018)
Palha	16,9	15,71	-	(ALEXOPOULOU et al., 2015)
Casca	17,67	16,02	-	(TERAMOTO et al., 2008)

Fonte: Elaborado pela autora.

³ Poder calorífico superior (PCS): Em inglês *Higher Heating Value* (HHV) ou *Gross Calorific Value* (GCV), é todo o calor gerado pela combustão da matéria por unidade de massa.

⁴ Poder calorífico inferior (PCI): Em inglês *Lower Heating Value* (LHV) ou *Net Heating Value*. Considera a perda de calor para evaporação da água formada na combustão.

⁵ Poder calorífico líquido (PCL): Em inglês *Net Calorific Value* (NCV). Diferente do PCI, o poder calorífico líquido leva em conta, além da água formada na reação, também a evaporação da umidade presente no material inicialmente.

3.4 APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS

Existem diversas formas de aproveitamento de biomassa residual conhecidas. Muitas delas foram estudadas para os subprodutos da mamona.

Os estudos do uso da torta de mamona como fertilizante são os mais comuns, sendo essa aplicação já consagrada no mercado. Além de fácil execução, esse uso é vantajoso devido ao alto conteúdo de nitrogênio e fósforo na torta (SILVA, W. et al., 2010), e ainda a presença das toxinas ricina e ricinina lhe confere ação pesticida. Porém, Lima et al. (2011) observaram que doses acima de 4,5% (v/v em relação ao volume de solo) reduzem o crescimento e podem até causar a morte da planta, justamente por causa do excesso de nitrogênio.

Uma alternativa com alto potencial é o uso do farelo na alimentação de animais, por ser rico em aminoácidos e carboidratos. Contudo, este só é possível após o processo de desintoxicação, pois a torta contém alta concentração de ricina. Mondal et al. (2019) relatam que os processos de desintoxicação da torta vêm sendo amplamente estudados, sendo a autoclavagem e o uso de agentes microbianos os mais bem sucedidos, embora ainda não sejam práticos e eficientes o suficiente para serem usados em larga escala.

Silva, R. et al. (2021) estudaram a aplicação do *biochar*⁶ e da fase aquosa gerados pela pirólise lenta da torta de mamona. Nos testes de adsorção, o *biochar* ativado com ácido sulfúrico (com área específica de 603,3 m²/g) foi capaz de remover até 96% do azul de metileno. Enquanto a fase aquosa apresentou alta atividade antifúngica. Neme, Gonfa e Masi (2022) também fabricaram carvão ativado, mas usando a casca de mamona como matéria prima e ácido fosfórico como ativante, obtendo um carvão com área superficial de 785,38 m²/g.

No trabalho de Amaral et al. (2019) sobre o uso da torta de mamona como combustível sólido, seu potencial energético foi considerado adequado, bem como as características mecânicas dos briquetes fabricados.

Os resíduos de mamona servem de substrato para a digestão anaeróbia, gerando biogás e digestato (usado como biofertilizante). Quezada-Morales et al.

⁶ O *biochar* é o carvão obtido por conversão térmica da biomassa na ausência ou escassez de oxigênio. As maiores aplicações são na descontaminação de águas e como aditivo a fertilizantes, ajudando na retenção de nutrientes no solo.

(2023) testaram a produção de biogás a partir da palha e da torta de mamona usando diferentes pré-tratamentos. Em quase todos os ensaios a torta apresentou rendimentos em biogás superiores aos da palha, chegando a 460,6 mL/g de sólido volátil com o melhor tratamento (com enzima celulase) e mesmo sem tratamento algum, a torta gerou 263,4 mL de biogás / g VM na temperatura ambiente. A palha teve bom resultado na digestão em temperatura controlada de 37°C com pré-tratamento alcalino (353,5 mL/g VM).

Alguns trabalhos aplicam a abordagem de biorrefinaria na indústria de mamona, propondo uma combinação de processos para o aproveitamento integral de todos os subprodutos, transformando-os em biocombustíveis e outros bioprodutos.

Bateni et al. (2014), sugeriram a produção de biodiesel do óleo de rícino integrada à produção de biogás ou bioetanol da folha, talo e torta da mamona. Para isso, realizaram a análise experimental dos rendimentos de cada processo. Os resultados para a produção de biogás concordam com os obtidos por Quezada-Morales, com a diferença que Bateni investigou a digestão das folhas e talos separadamente (tratados juntamente como *palha* no outro estudo) e as folhas apresentaram um rendimento bom sem pré-tratamento, tal como a torta, e apenas os talos requereram o tratamento alcalino. Para a produção de etanol o pré-tratamento alcalino a alta temperatura se mostrou necessário para todos os substratos, sendo atingidos rendimentos de 82,8% de etanol para os talos, 77,6% para as folhas e 33,7% para a torta, via sacarificação e fermentação simultâneas.

Sandoval-Salas et al. (2022) propuseram um sistema em que a casca e a palha são usadas como substrato para produção de cogumelos e/ou são transformadas em pellets; a torta é desintoxicada e é feita a separação do seu amido que segue para fermentação gerando bioetanol que é destilado; a vinhaça remanescente da destilação é destinada à digestão anaeróbia para geração de biogás; o restante da torta é usado como fertilizante; o óleo é refinado e usado para produzir biodiesel, o produto principal. Para a análise técnico-econômica foram feitas simulações em *Aspen Plus* do sistema descrito (cenário 2) e do caso em que o biodiesel é o único produto (cenário 1). O resultado foi que o cenário 1 é inviável, com VPL⁷ negativo, já o cenário 2 se mostrou muito favorável.

⁷ VPL: Valor Presente Líquido

Rahimi e Shafiei (2019), fizeram a avaliação técnico-econômica da produção de biodiesel do óleo com o uso dos resíduos para geração de biometano ou calor de duas culturas energéticas, a mamona e a *Eruca sativa* spp. *oleifera*. Os cenários foram simulados no *Aspen Plus*. Nos cenários com produção de biogás (1, com mamona e 2, com *Eruca sativa*) foi feito pré-tratamento alcalino dos resíduos e a digestão anaeróbia termofílica seca (a 55°C com 25% de sólidos totais m/m) seguida do processo de purificação do biogás a biometano e queima do material lignocelulósico remanescente no digestato. Nos cenários 3 e 4 foi realizada a queima direta dos resíduos para geração de calor. Os cenários 1 e 2 só se mostraram rentáveis para capacidades de produção muito altas, devido ao alto custo de investimento, enquanto os cenários 3 e 4 foram altamente rentáveis.

Já o trabalho de Adeboyejo, Usman e Nwaba (2020) propõe a produção de biodiesel associada à fabricação do metanol *in situ* através da gaseificação da torta de mamona e integração energética por Análise *Pinch*. Foi feita a análise exergética e econômica usando o *Aspen Hysys*, comparando o cenário citado (A) e a produção do biodiesel com metanol comprado e sem integração (B). O cenário A forneceu biodiesel a um custo de \$0,91/litro em contrapartida a \$1,00/litro do cenário B.

3.5 COGERAÇÃO

3.5.1 Sistemas de cogeração

A cogeração, ou CHP (sigla para *Combined Heat and Power*), trata-se da geração de energia elétrica, através de ciclos térmicos, associada ao aproveitamento do calor remanescente nos processos industriais, usualmente na forma de vapor.

Em uma planta de potência, ou termelétrica, apenas o trabalho gerado na turbina (ou no motor) é utilizado. Assim, a eficiência da cogeração é maior que a de uma termelétrica, pois na primeira a energia útil é a soma do trabalho e do calor recuperado. Como se observa na Tabela 8, os sistemas de cogeração chegam a 75% de eficiência, enquanto a máxima da termelétrica é de 57%.

Tabela 8. Eficiências de diferentes ciclos térmicos sem e com aproveitamento do calor.

η	Otto ou Diesel	Rankine	Brayton	Combinado
Termelétrica	40 a 46%	30 a 45%	35 a 45%	57%
Cogeração	62%	50%	70 a 75%	70 a 75%

Fonte: ODDONE (2001).

Os ciclos apresentados na Tabela 8, são os mais comuns. O funcionamento do sistema de cogeração usando cada um deles foi resumido no Quadro 3. Cabe observar que em todos os casos o trabalho gerado pode ser usado tanto na produção de energia elétrica quanto como força motriz de elementos motores, como compressores (muito aplicado no ciclo Brayton) e eixos de automóveis (ciclos Otto e Diesel).

Quadro 3. Sequência de operação dos ciclos térmicos mais usados.

Rankine	Brayton
<ul style="list-style-type: none"> • Queima do combustível em fornalha • Caldeira para geração de vapor de alta pressão • Geração de trabalho através de turbina a vapor • Vapor de baixa pressão usado no processo 	<ul style="list-style-type: none"> • Queima do combustível em fornalha a alta pressão • Geração de trabalho através de turbina a gás (de combustão) • Gás ainda quente passa por caldeira de recuperação para geração de vapor • Vapor usado no processo
Combinado	Otto e Diesel
<ul style="list-style-type: none"> • Queima do combustível em fornalha • Geração de trabalho através de turbina a gás • Gás de exaustão ainda quente usado em caldeira de recuperação para geração de vapor • Geração de trabalho através de turbina a vapor • Vapor de baixa pressão usado no processo 	<ul style="list-style-type: none"> • Queima de combustível em motor alternativo de combustão interna, gerando trabalho • Gás de exaustão, água de jaqueta e óleo do motor passam por trocadores, recuperando calor que será usado no processo

Fonte: Autoria própria.

3.5.2 Sistemas de cogeração com Biomassa

A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) publicou em 2007 um relatório onde compara (p. 62-77) características dos ciclos de cogeração e sua aplicação com biomassa como combustível. A tabela comparativa completa pode ser consultada no Anexo deste trabalho. A seguir é realizada uma comparação resumida.

A operação da **turbina a vapor** não é influenciada pelo tipo de combustível, visto que o gás de combustão não entra em contato com a mesma. Assim, ela é adequada para recuperação de calor através da queima de biomassa sólida e não requer nenhum tratamento prévio do combustível sólido nem do biogás. Por isso, o sistema é simples e de baixo custo de implantação, além de ter uma ampla faixa de capacidade de geração, atendendo a diferentes escalas. Entretanto, o ciclo Rankine costuma ter baixa eficiência comparado aos demais.

A **turbina a gás** requer combustível gasoso, pois a queima direta de combustível sólido gera quantidades inaceitáveis de material particulado, de modo que para usar a biomassa precisa passar por gaseificação formando gás de síntese (*syngas*) ou digestão anaeróbia para formação de biogás. Após a transformação do combustível ainda é necessário purificá-lo antes da combustão, removendo material particulado residual e, no caso do biogás, a umidade em excesso.

O **ciclo combinado**, como o nome sugere, combina o uso das turbinas a gás e a vapor. Essa configuração foca na geração de energia elétrica, mas a energia total recuperada não é menor que a no Brayton (vide Tabela 8), apenas aumenta o trabalho gerado usando parte do remanescente de calor que seria cedido para o processo.

O CHP com **motores alternativos** de combustão interna é usado para aplicações de menor escala, principalmente como geradores emergenciais. A quantidade de calor recuperada pode ser bem alta ou baixa, tornando-o muito flexível à demanda de calor do processo. Contudo, o calor é disponibilizado a uma temperatura baixa. Além disso, possui as mesmas exigências de combustível que as turbinas a gás.

O ciclo a vapor pode ser operado de três formas: (a) Condensação, em que o vapor é exaurido na turbina até a menor pressão possível e não é aproveitado como fonte de aquecimento, passando por um condensador apenas para ser repressurizado por uma bomba antes de retornar à caldeira (ciclo Rankine fechado), usado para a geração de trabalho apenas; (b) Extração, em que a turbina tem saídas intermediárias

para fornecer parte do vapor ainda pressurizado para o processo; (c) Contrapressão, na qual todo o vapor sai no final da turbina na pressão requerida pelo processo.

Francisco Patrocínio (2017) simulou a queima, cogeração de energia com turbina a vapor e gaseificação da biomassa de diversas fontes agroflorestais usando o *software Aspen Plus*.

3.5.3 Sistemas de produção de energia a Biogás

Poucas adaptações são necessárias para que caldeiras a gás natural sejam operadas a biogás. A principal é que para uma mesma demanda de calor o volume de biogás necessário será maior, assim normalmente é aumentada a área do orifício dos queimadores para uso de biogás. Também é necessário fazer o ajuste do controle de vazão de ar, visto que a razão estequiométrica altera com a mudança do combustível (KRICH et al., 2005).

É importante atentar-se à resistência da caldeira a corrosão, devido à significativa presença de água e sulfeto de hidrogênio (H₂S) no biogás. Contudo, boa parte das caldeiras a gás também são capazes de operar com óleo combustível, que também tem alto conteúdo de enxofre na sua composição, sendo, portanto, já resistentes. De acordo com Krich et al (2005) deve-se manter a temperatura de operação acima de 250°F (121°C) para evitar a condensação de água e consequente formação de ácido sulfídrico. Também recomenda-se fazer a partida e parada do equipamento com gás natural, pois nesses momentos não é possível manter a temperatura alta.

Em seu artigo, Alvisi (2010) explora os mecanismos da ação do H₂S sobre o aço, a agressividade dessa ação de acordo com o meio e as características que levam a um melhor desempenho do aço carbono ao serviço. Nele diz:

[...] o H₂S é o principal responsável pela corrosão por 'sulfetação' dos aços carbono e baixa liga ao Cr-Mo, a qual passa a ser importante apenas acima de cerca de 260°C, ocorrendo através da reação, $Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2$.

Por outro lado, encontrando-se solubilizado em água, o (agora) ácido sulfídrico, ou H₂S-úmido, proporciona além da corrosão, a fragilização e o trincamento do aço, o que se dá através de sua hidrogenação.

(ALVISI, 2010, p. 193)

A Norma NACE IP 8X-194 de 2006 serve de referência técnica para especificação e fabricação de equipamentos em "serviço com H₂S" em refinarias de petróleo. Nela, o serviço com H₂S é classificado em três categorias de acordo com

algumas características do meio (ALVISI, 2010). Observando apenas os critérios aplicáveis aos sistemas de biogás a categorização pode ser resumida da seguinte forma:

Categoria 1 (baixo potencial de nucleação): Fase aquosa com < 50 ppm H_2S (em massa) e $6,5 < pH < 7,5$.

Categoria 2 (moderado potencial): Fase aquosa com > 50 ppm H_2S ou fase gás H_2S com pressão parcial $> 0,05$ psia (0,34 kPa) associada a uma fase aquosa com $pH < 4$ e < 2.000 ppm H_2S .

Categoria 3 (alto potencial): Fase gás com pressão parcial de $H_2S > 0,05$ psia associada a fase aquosa com > 2.000 ppm H_2S com $pH < 4$.

Orientações para escolha dos materiais de construção dos equipamentos para Serviço com H_2S são encontradas em normas técnicas como a própria NACE ou em trabalhos como os de Silva e Guedes (2014) e de Alvisi (2010).

3.5.4 Cogeração no Brasil

De acordo com o boletim da Cogen (Associação da Indústria de Cogeração de energia) em fevereiro de 2022 a cogeração representou 11% da capacidade da matriz energética nacional. Sendo as fontes de calor mais usadas: o bagaço de cana, o licor negro e o gás natural. A maior parte da energia é usada dentro da própria indústria, mas o excedente é transferido para rede. Em 2021, esse excedente totalizou 4,2% da produção de eletricidade do país (BARROS, 2022).

Em sua tese, Suani Coelho (1999) avaliou que a cogeração com biomassa via ciclo Rankine já era uma tecnologia dominada e amplamente utilizada, mas nas usinas brasileiras operava com eficiência reduzida. Isso porque aqui, em maioria, os sistemas são operados a baixas pressão e temperatura (22 bar, $300^\circ C$) sem reaquecimento nem regeneração, com turbinas de baixa eficiência isentrópica e baixos rendimentos nas caldeiras.

A autora aponta que essas escolhas operacionais e de equipamentos são feitas em busca de menor custo de investimento, em detrimento da eficiência. Em contrapartida, havia disponível comercialmente caldeiras que operavam a 40 e 60 bar, sendo instaladas em algumas usinas no estado de São Paulo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SISTEMAS AVALIADOS

Foi considerado o processamento de 100 mil ton de sementes/ano, que corresponde à capacidade instalada da segunda maior empresa esmagadora de mamona no Brasil em 2010 (CARDOSO, 2012, p. 20). Usando as frações apresentadas na Tabela 5 para essa vazão de sementes (11,6 ton/h) foram obtidas as vazões de cada resíduo, que são as correntes de entrada dos sistemas estudados neste trabalho (Tabela 9).

Tabela 9. Vazões de biomassa nos sistemas estudados.

Sistema estudado	2 e 3	1-A e B	1-A	1-B
Biomassa	Torta	Casca	Palha	Palha
Vazões (ton/h)	6,4	5,0	1,8	22,5

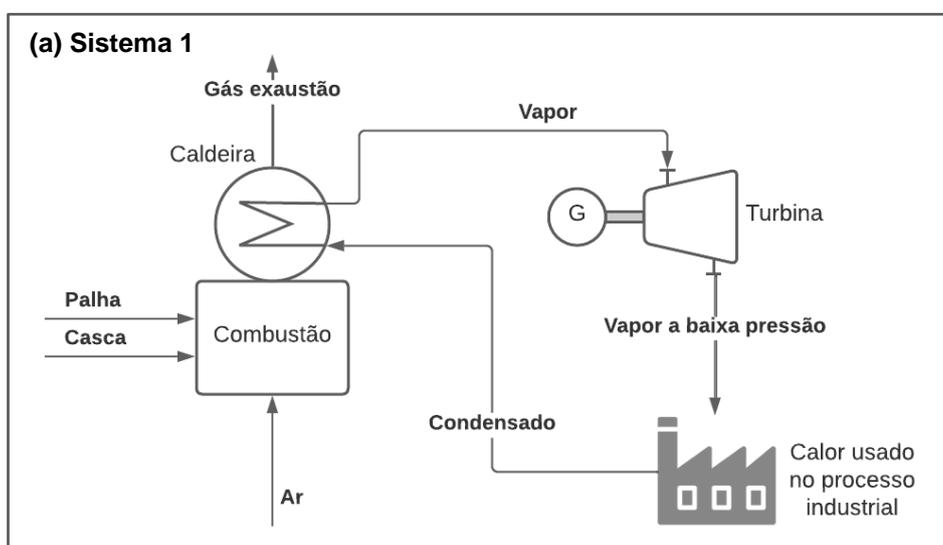
Fonte: Autoria própria.

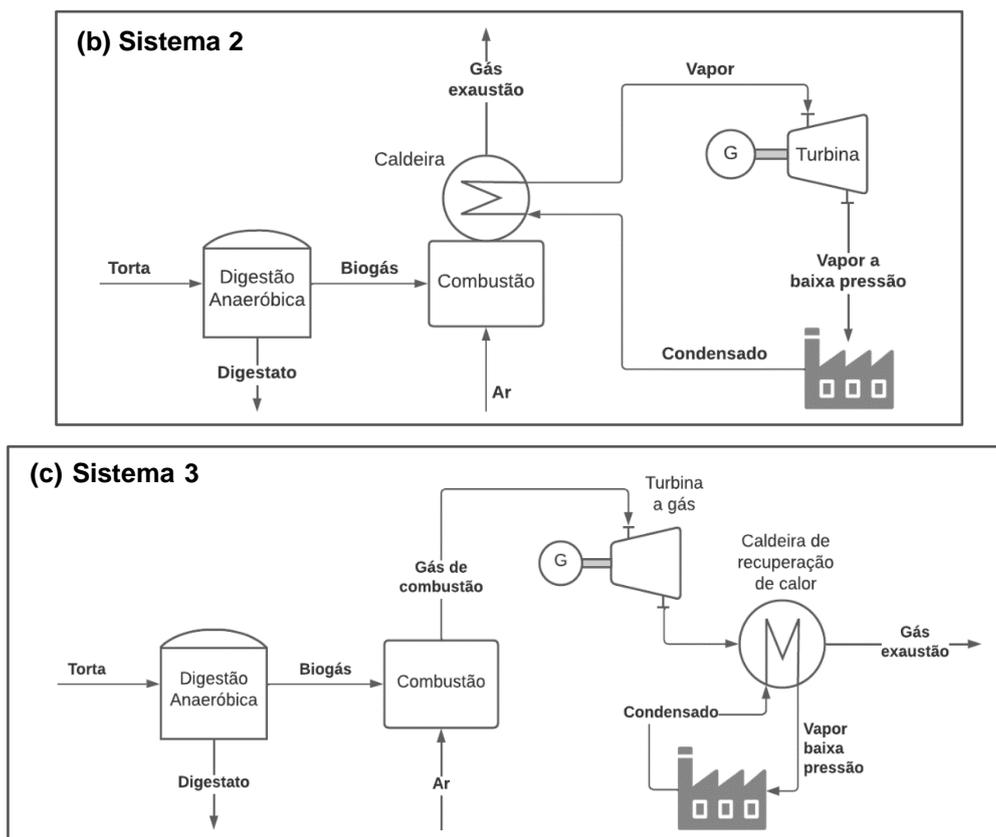
No Caso A do Sistema 1 (1-A) a quantidade de palha considerada é aquela obtida da colheita manual. Enquanto o Caso B (1-B) utiliza toda a palha proveniente da planta, essa quantidade foi obtida da proporção observada por Chechetto et al. (2010), presente na Tabela 4.

Os sistemas 1, 2 e 3 representam diferentes rotas para geração de energia na indústria de mamona, esquematizados na Figura 3.

Figura 3. Esquema simplificado dos sistemas avaliados.

- (a) Sistema 1: Queima direta da palha e casca e CHP com turbina a vapor; (b) Sistema 2: Biodigestão da torta e CHP com turbina a vapor; (c) Sistema 3: Biodigestão da torta e CHP com turbina a gás.





Fonte: Autoria própria.

Sistema 1: Queima direta dos resíduos lignocelulósicos, i.e. casca e palha, em uma caldeira para produção de vapor que é usado em um ciclo térmico para geração de energia elétrica e posterior uso do vapor nos processos da indústria.

Sistema 2: Digestão anaeróbia da torta gerando digestato e biogás, que é usado como combustível para cogeração em ciclo Rankine, como no Sistema 1.

Sistema 3: Digestão anaeróbia da torta e combustão do biogás tal como no Sistema 2, mas com cogeração através do ciclo Brayton (turbina a gás com posterior recuperação do calor em caldeira para produção de vapor usado na indústria).

Para os Sistemas 1 e 2 foi escolhido o Ciclo Rankine como CHP devido às características discutidas na seção 3.5.2. Cabe ressaltar que a indústria da mamona no Brasil não é de larga escala, assim, atributos como a simplicidade na operação e baixo custo são essenciais para a implementação do projeto. Porém, é sabido que as turbinas a gás podem atingir eficiências elétricas maiores que o ciclo a vapor, então esta possibilidade foi estudada no Sistema 3, com biogás como combustível, visto que não é viável tecnicamente utilizar turbina a gás associada queima de sólido devido à alta quantidade de material particulado no gás.

4.2 SIMULAÇÃO

Os sistemas foram simulados usando o *software Aspen Plus*. Seus detalhes são descritos nas sessões a seguir.

4.2.1 Definição dos componentes

A biomassa foi inserida na simulação usando a configuração de componente do tipo *Non-Conventional* (NC). Dessa forma, em vez de inserir a composição exata das espécies que compõem a biomassa, é possível caracterizá-lo através das análises última, próxima e de enxofre⁸, chamadas respectivamente de ULTANAL, PROXANAL e SULFANAL dentro do software.

As composições da torta, palha e casca foram selecionadas da Tabela 6. Foram utilizadas aquelas com dados mais completos, ou seja, as dos trabalhos de Sokoto e Bhaskar (2018) para a torta, Kaur et al (2018) para a palha, e Neme et al (2022) para a casca. Para aplicação dos valores no programa, foram necessárias normalizações para base seca e com cinzas. No atributo Sulfanal considerou-se uma distribuição 50:50 entre enxofre sulfático e orgânico e nenhuma quantidade de pirítico, tal como recomendado no guia para especificação de biomassa lignocelulósica da AspenTech (2021). Obtendo-se assim a Tabela 10.

Tabela 10. Composições dos resíduos de mamona normalizadas em base seca com cinzas.

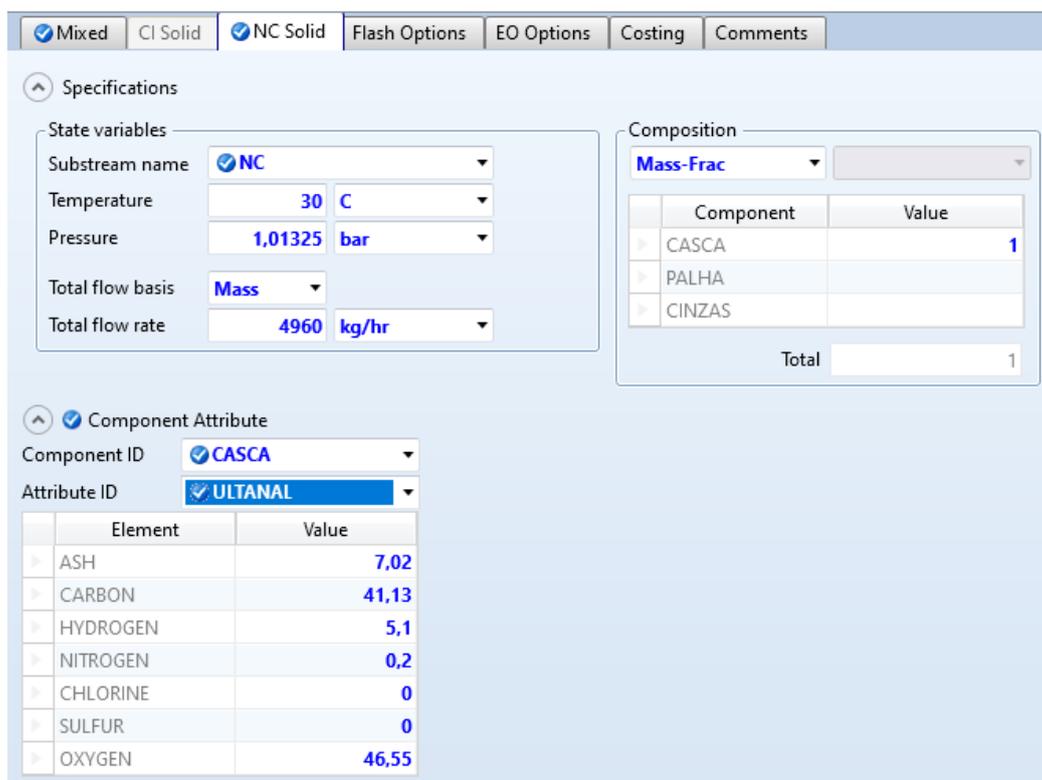
	Proxanal (%)				Ultanal (%)					Sulfanal (%)		
	Umidade	Cinzas	FC	VM	C	H	O	N	S	Pirítico	Sulfato	Orgânico
Torta	13,62	9,18	2,65	88,17	43,67	7,38	32,21	6,96	0,60	0	0,30	0,30
Palha	12,54	6,08	10,31	83,61	40,94	5,22	43,35	4,40	0	0	0	0
Casca	4,60	7,02	17,67	75,31	41,13	5,10	46,55	0,20	0	0	0	0

Fonte: Elaborado pela autora.

As composições são definidas nas correntes de entrada, na subcorrente NC, como na Figura 4.

⁸ Análise que determina o percentual das formas de enxofre: pirítico (mineral), sulfático (iônico) e orgânico.

Figura 4. Definição da composição de uma corrente de biomassa.



Specifications

State variables

Substream name: NC

Temperature: 30 C

Pressure: 1,01325 bar

Total flow basis: Mass

Total flow rate: 4960 kg/hr

Composition

Mass-Frac

Component	Value
CASCA	1
PALHA	
CINZAS	
Total	1

Component Attribute

Component ID: CASCA

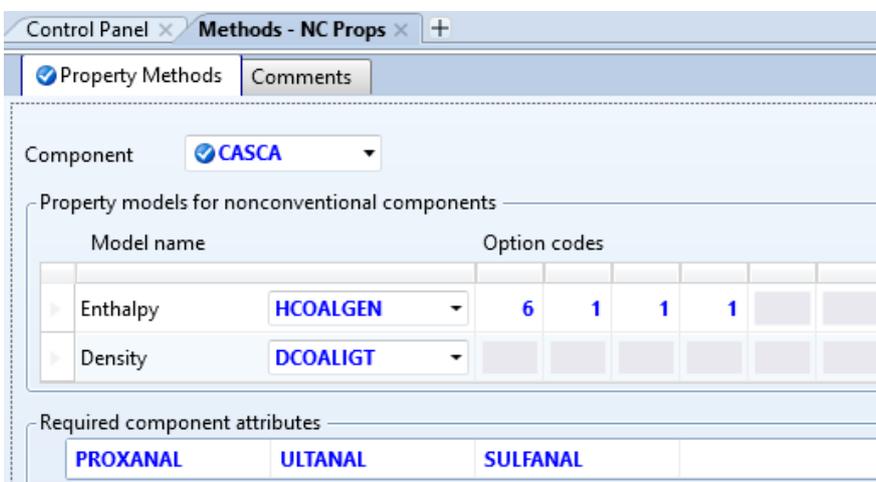
Attribute ID: ULTANAL

Element	Value
ASH	7,02
CARBON	41,13
HYDROGEN	5,1
NITROGEN	0,2
CHLORINE	0
SULFUR	0
OXYGEN	46,55

Fonte: Elaborado pela autora.

Para cálculo das propriedades físicas dos componentes NC foram usados os modelos para carvão HCOALGEN de entalpia e DCOALIGT de densidade (Figura 5), novamente de acordo com a recomendação da AspenTech (2021). As células indicadas como Option Codes determinam os métodos de cálculo e estado de referência mostrados no Quadro 4.

Figura 5. Métodos para propriedades dos componentes não convencionais.



Control Panel x Methods - NC Props x +

Property Methods Comments

Component: CASCA

Property models for nonconventional components

Model name	Option codes
Enthalpy	HCOALGEN 6 1 1 1
Density	DCOALIGT

Required component attributes

PROXANAL ULTANAL SULFANAL

Fonte: Elaborado pela autora.

Quadro 4. Opções usadas para cálculos entálpicos dos componentes NC.

Parâmetro da célula	Método de cálculo			Estado de referência
	Calor de combustão	Calor de formação	Capacidade calorífica	
Código usado	6	1	1	1
Significado do código escolhido	Valor definido pelo usuário	Correlação baseada no calor de combustão	Correlação de Kirov	Elementos no estado padrão a 25°C e 1 atm

Fonte: Elaborado pela autora.

Assim, foi possível inserir, na sessão de Parâmetros de componentes puros, valores experimentais de calor de combustão das biomassas. Foram usados os PCSs da Tabela 7.

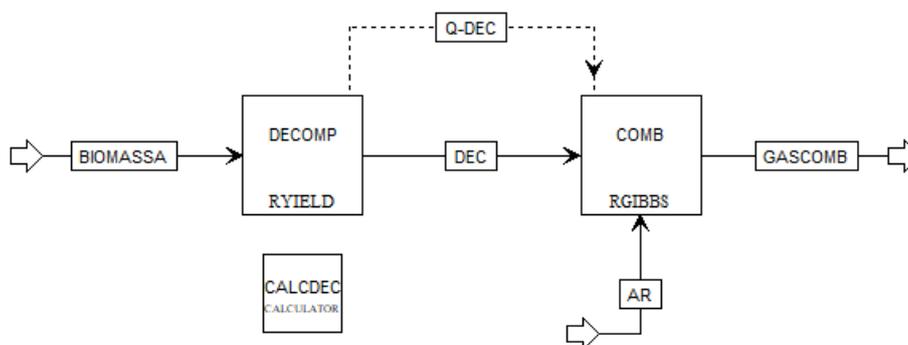
Além das biomassas comentadas foram criados mais dois componentes NC: Cinzas, presente na queima da biomassa, modelada como 100% cinza na proxanal e ultanal; e Digestato, proveniente da digestão anaeróbia, cuja composição foi determinada por balanço elementar.

As demais substâncias presentes na simulação foram configuradas como componentes convencionais. Os pacotes termodinâmicos escolhidos foram o Soave-Redlich-Kwong (SRK) para as operações com gases e o da *International Association for the Properties of Water and Steam* (IAPWS-95) para o ciclo de vapor.

4.2.2 Caldeira de biomassa

No *Aspen Plus* não há um bloco de equipamento que simule a queima de uma corrente NC diretamente, para isso foi usada a sequência de blocos recomendada no manual para simulações com sólidos da AspenTech (2013), mostrada na Figura 6.

Figura 6. Arranjo para combustão de biomassa no *Aspen Plus*.



Fonte: Elaborado pela autora.

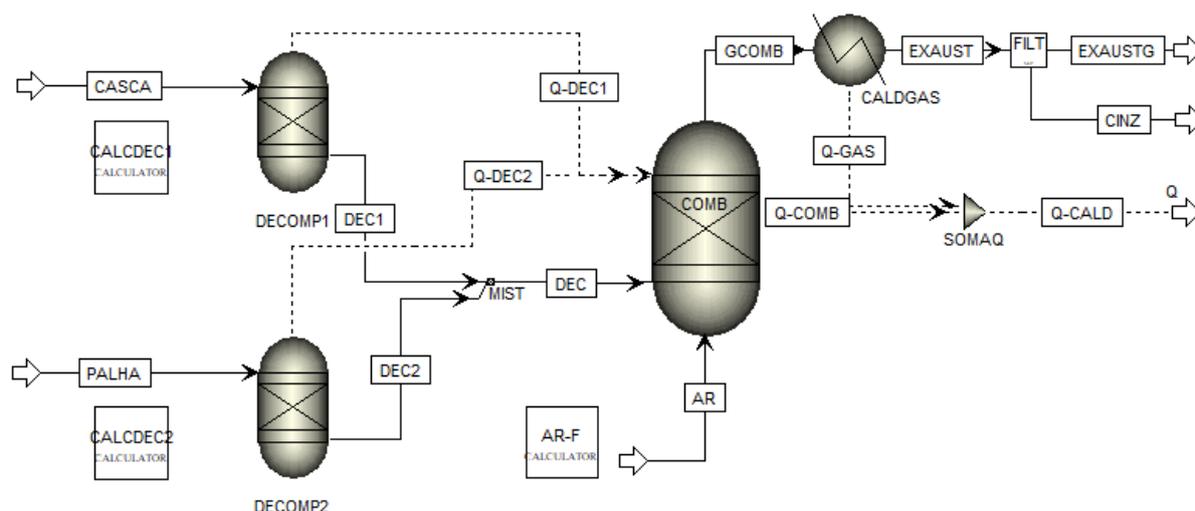
DECOMP: Decompõe a biomassa em C, H₂, O₂, N₂, S, Cinzas e água. Trata-se do modelo de reator *Yield*, cujos rendimentos são definidos no bloco *Calculator* descrito a seguir.

CALCDEC: Bloco de cálculo que recebe a composição Ultanal da corrente de entrada, converte para base úmida e insere as frações como rendimentos mássicos do DECOMP.

COMB: Reator de equilíbrio (RGibbs) que recebe as correntes de produto (DEC) e de calor (Q-DEC) do DECOMP e uma corrente de ar, promove sua combustão.

No Sistema 1 duas biomassas diferentes (casca e palha) são utilizadas, assim suas decomposições foram feitas separadamente e o produto resultante de ambas alimenta o COMB, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7. Fluxograma da caldeira do Sistema 1 no Aspen Plus.



Fonte: Elaborado pela autora.

Além dos já citados, os blocos a seguir compõem a simulação.

AR-F: *Calculator* que determina a vazão de ar usando o seguinte cálculo:

1. Cálculo da vazão molar de O₂ requerida para combustão completa do carbono e H₂ no DEC descontando o O₂ já presente nessa corrente.
2. Cálculo da vazão molar de O₂ adicionando o percentual de excesso
3. Cálculo da vazão molar da corrente de ar.

CALDGAS: Bloco do tipo *Heater*, remove calor do gás de combustão.

FILT: Faz a separação da fase sólida (cinzas) do gás de exaustão.

O Q-COMB representa o calor transferido por irradiação e convecção na sessão de combustão. Já o Q-GAS é o calor transmitido por convecção do gás produto da combustão no balão da caldeira. A soma destes, chamada de Q-CALD, é o calor total fornecido pela caldeira. É sabido que em uma caldeira real nem toda a biomassa é de fato queimada, principalmente por problemas de mistura. A fim de contabilizar essa não idealidade, o valor de Q-CALD foi corrigido pela eficiência de queima observada em caldeiras de grelhas móveis. Essa correção é feita na taxa de calor transferida para a água de caldeira usada no ciclo térmico, descrita no item 4.2.4.

O Quadro 5 descreve a escolha de alguns parâmetros importantes na simulação da caldeira.

Quadro 5. Parâmetros de operação da caldeira de biomassa.

Parâmetro de operação	Valor	Comentário
Excesso de ar	22%	De acordo com o Engineering Toolbox (2003), para o carvão o excesso deve ser de 15 a 60%. Silva et al. (2018) relata o uso de 22% na queima de bagaço de cana.
Eficiência de queima	0,93	95±2% para fornalhas de grelhas móveis (PATROCÍNIO, 2017). Adotou-se o limite inferior.
Temperatura no forno	1000°C	Caso base. Análise de sensibilidade.
Temperatura do gás na chaminé	125 °C	Para um ΔT mínimo em torno de 20°C entre a água da caldeira e o gás no economizador.

Fonte: Elaborado pela autora.

Foi feita uma análise de sensibilidade variando a temperatura do forno de 100 a 1900°C com incremento de 100°C, a fim de observar a concentração de NO_x e CO gerados e compará-las com os limites da Resolução CONAMA Nº 382, de 2006.

4.2.3 Produção e combustão do biogás

Para o Sistema 2 foram utilizados os dados obtidos por Quezada-Morales et al. (2023) na digestão da torta de mamona sem pré-tratamento a temperatura controlada de 37°C. Os autores realizaram a DA com 4% de substrato. Nessas condições o rendimento obtido foi de 369,2 mL de biogás / g de VM, com uma concentração de 50,9% de metano, sendo o restante CO₂.

O fluxograma da simulação é apresentado na Figura 8. Além da entrada da corrente de sólido há uma de água para diluí-la tal como no experimento citado. A umidade presente na torta foi desprezada. Os detalhes são descritos adiante.

AGUA-DA: Cálculo que determina a vazão da corrente de água para obter a proporção de 96% de água para 4% de torta.

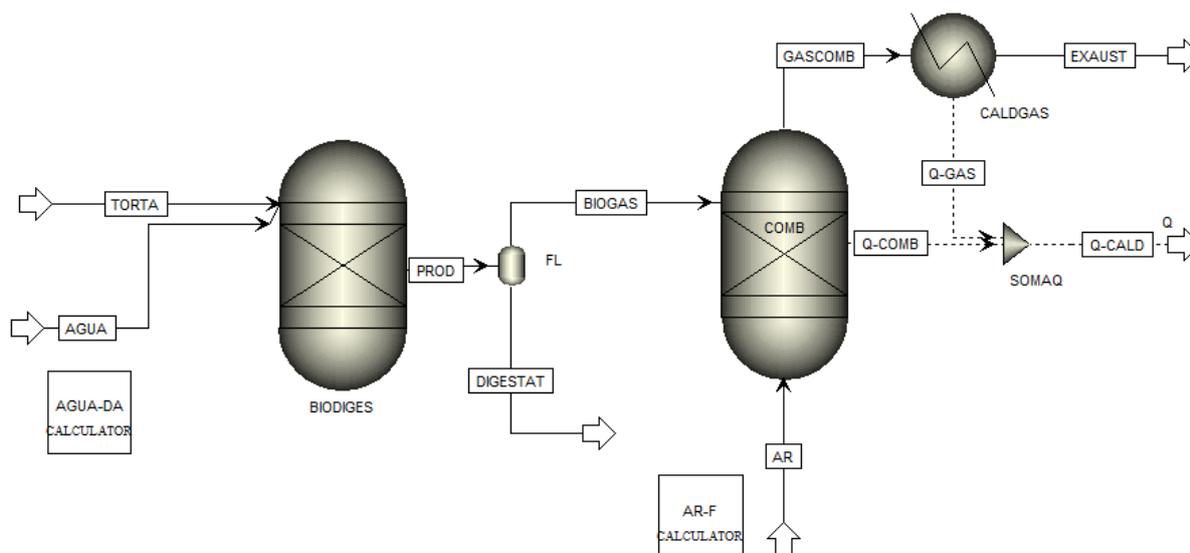
BIODIGES: Reator *Yield*, cujas especificações foram os rendimentos mássicos de CH₄, CO₂, H₂S e digestato, além das composições ULTANAL, PROXANAL e SULFANAL do digestato. A água foi manuseada como componente inerte. Os valores dos parâmetros foram calculados da seguinte forma:

1. Cálculo da concentração molar e mássica de metano e dióxido de carbono de acordo com o rendimento experimental e volume molar de gás ideal.
2. Cálculo da concentração molar e mássica de sulfeto de hidrogênio, considerando que todo o enxofre presente na torta é convertido em H₂S.
3. Cálculo das concentrações do restante de cada elemento (C, H, O, N e cinzas).
4. Cálculo da concentração de digestato (soma dos elementos restantes)
5. Cálculo da composição elementar do digestato (concentração do elemento / concentração de digestato * 100%)
6. Cálculo da composição próxima do digestato (mesmo percentual de cinzas que a ULTANAL e o restante FC)

FL: Bloco *Flash*, inserido para fazer a separação adequada entre a corrente gasosa e o digestato, de modo que o gás saia saturado com água, como ocorre no biodigestor real.

A combustão foi realizada da mesma forma que no Sistema 1. Sendo apenas removido o filtro do gás de exaustão, visto que as cinzas saem na corrente DIGESTAT.

Figura 8. Fluxograma da produção e queima de biogás no *Aspen Plus*.



Fonte: Elaborado pela autora.

Alguns dos parâmetros da combustão foram alterados, outros foram mantidos, como mostrado no Quadro 6.

Quadro 6. Parâmetros de operação da combustão de biogás.

Parâmetro de operação	Valor	Comentário
Excesso de ar	7%	De acordo com o Engineering Toolbox (2003), para o gás natural o excesso deve ser de 5 a 10%.
Eficiência de queima	0,97	Como a ineficiência da mistura com combustível gasoso é menor, adotou-se o valor superior da faixa de 95±2% apresentada por Patrocínio (2017).
Temperatura no forno	1000°C	Mantido do caso base do Sistema 1.
Temperatura do gás na chaminé	125 °C	Para um ΔT mínimo em torno de 20°C entre a água da caldeira e o gás no economizador. Esse valor também atende a temperatura mínima recomendada para evitar corrosão devido a formação de ácido sulfídrico (vide item 3.5.3)

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.4 Cogeração com ciclo Rankine

O CHP dos Sistemas 1 e 2 foi modelado como no fluxograma da Figura 9, composto por:

BOMBA: eleva a pressão da água até o valor desejado (Caso base: 40 bar).

CALDVAP: representa o “lado vapor” da caldeira que recebe o calor da combustão para vaporizar e superaquecer a água do ciclo térmico. Suas especificações são a perda de carga igual a 0 e um grau de superaquecimento, determinado pelo bloco GRAUSUP.

AGUA-F: bloco *Design-Spec* que determina da vazão de água de modo que a demanda de calor na CALDVAP seja igual a 93% do calor fornecido Q-CALD (este percentual é a eficiência de queima na fornalha, citada na seção anterior).

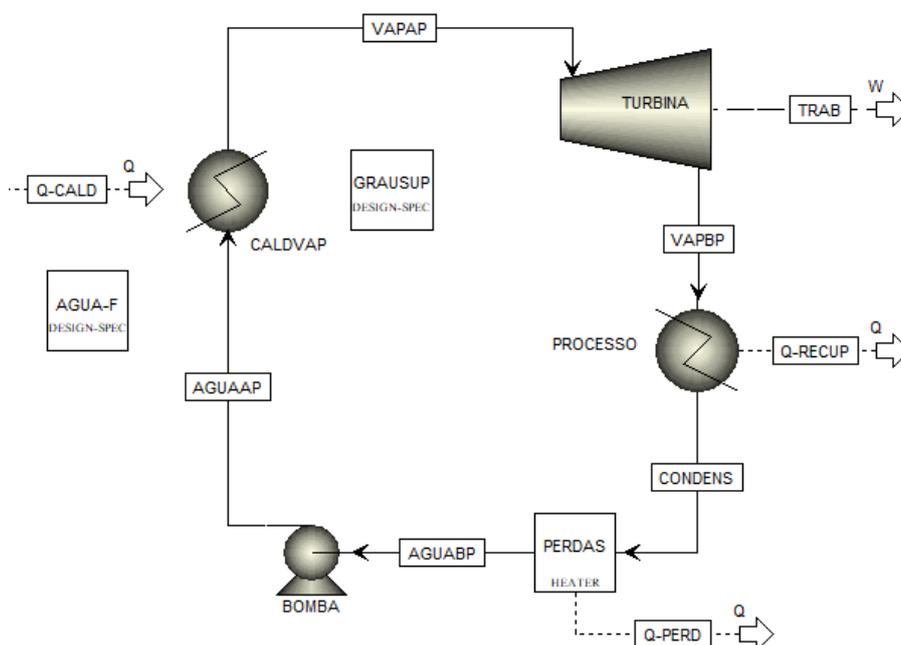
TURBINA: gera trabalho pela perda de pressão do vapor. São especificadas a pressão de descarga e suas eficiências isentrópica e mecânica.

GRAUSUP: *Design-Spec* que determina o grau de superaquecimento do vapor gerado na CALDVAP de modo que o vapor na descarga da turbina esteja saturado e sem nenhuma fração de líquido. Isso é feito definindo como objetivo que a entalpia da corrente de descarga (VAPBP) seja igual a entalpia do vapor saturado na sua condição de pressão.

PROCESSO: Representa o uso do vapor de baixa pressão no processo industrial. Foi modelado como um condensador, i.e., foi especificada a fração de vapor na saída igual a 0, sua perda de carga também foi definida como nula. O calor resultante deste bloco é o calor recuperado, ou calor útil, do CHP.

PERDAS: Representa a perda de energia no processo. Trata-se também de um bloco *Heater*, que reduz a temperatura e pressão do condensado antes de ser retornado para o ciclo.

Figura 9. Fluxograma do ciclo Rankine no *Aspen Plus*.



Fonte: Elaborado pela autora.

Avaliando as operações envolvidas do processamento da mamona, descritas por Patel et al. (2016), nota-se que a maior temperatura atingida na produção do óleo refinado é de 100°C. Assim, seria possível atender a demanda de aquecimento do processo com vapor saturado a 2 bar, cuja temperatura é de aprox. 120°C.

Alguns parâmetros de operação foram resumidos no Quadro 7.

Uma análise de sensibilidade foi feita para a pressão de entrada da turbina. Foi variada a pressão de 10 a 100 bar. Observou-se sua influência na geração de trabalho e calor recuperado.

Quadro 7. Parâmetros de operação do ciclo Rankine.

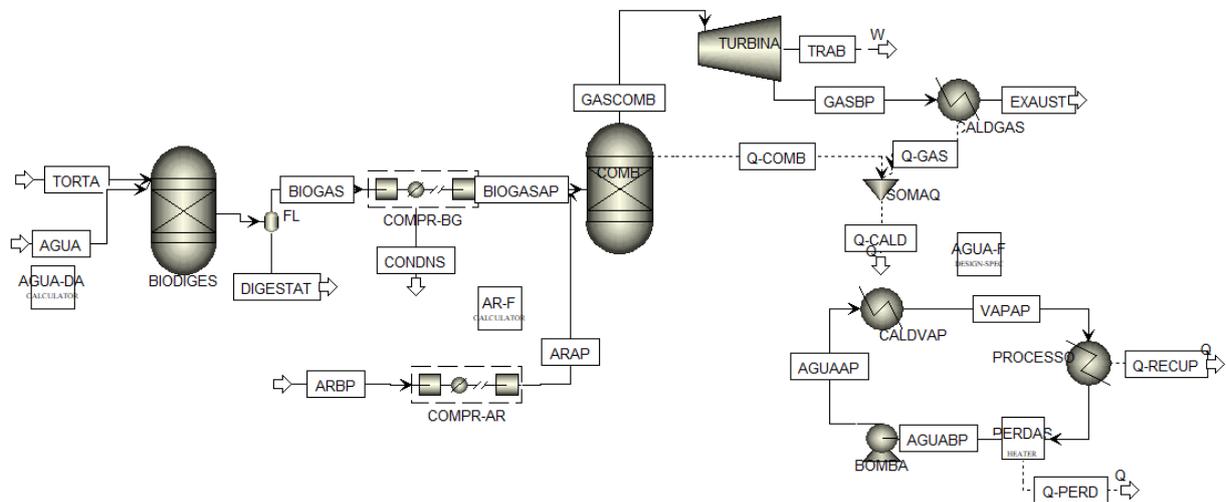
Parâmetro de operação \ Sistema	1-A e 2	1-B	Comentário
Eficiência isentrópica da turbina	0,70	0,80	Para CHP típico com capacidade elétrica nominal de 3 e 15 MW, respectivamente (EPA, 2007).
Eficiência do gerador	0,94	0,97	
Pressão entrada da turbina	40 bar		Caso base. Análise de sensibilidade no Sistema 1.
Pressão descarga da turbina	2 bar		Suficiente para atender o processo.
Fração de vapor na descarga da turbina	1		Vapor saturado
Condição da água na sucção da bomba (após PERDAS)	Saturada a pressão atm		Assumida
Eficiência da bomba	0,90		Assumido

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.5 Cogeração com ciclo Brayton

No Sistema 3 foi implementada a cogeração com turbina a gás, conforme mostrado na Figura 10. A etapa de biodigestão é igual à do Sistema 2, mas as zonas de combustão e de geração de energia tiveram alterações.

Figura 10. Fluxograma do Sistema 3 completo no Aspen Plus.



Fonte: Elaborado pela autora.

Como a turbina é movida diretamente pelo gás de combustão, é preciso que a fornalha seja pressurizada, assim, foram usados compressores para injeção do biogás e do ar. Os blocos COMPR-BG e COMPR-AR são compressores de múltiplos estágios

com resfriamento intermediário. Parte da umidade do biogás condensa nos trocadores de calor entre estágios e é removida na corrente CONDENS.

Após a combustão, o gás quente gera trabalho na turbina, saindo na descarga a pressão ambiente e, então, o calor remanescente é recuperado na caldeira, gerando vapor a 2 bar que é usado no processo como nos sistemas anteriores. A temperatura da fornalha seria controlada com a água da caldeira, portanto o calor removido do COMB também incorpora o calor fornecido à caldeira.

A maioria dos parâmetros foram conservados do Sistema 2 (observados no Quadro 6 e no Quadro 7), os novos foram dispostos no Quadro 8. Para a turbina a gás foram mantidas as mesmas eficiências isentrópica e mecânica da turbina a vapor.

Quadro 8. Parâmetros de operação do ciclo Brayton.

Parâmetro de operação	Valor	Comentário
Eficiência isentrópica dos compressores	0,72	Adotou-se o valor padrão presente no software.
Número de estágios	1 a 4	Caso base com apenas 1 estágio. Foi variado de acordo com a pressão requerida.
Temperatura de resfriamento entre estágios	30°C	Troca de calor com água a temperatura ambiente.
Temperatura no forno	1100°C	Caso base. Análise de sensibilidade em relação à emissão de gases poluentes
Pressão pós compressores / antes da turbina	10 bar	Caso base. Estudo de caso variando a pressão para cada número de estágios.
Pressão descarga da turbina	atm	O gás sai para a atmosfera.

Fonte: Elaborado pela autora.

Realizou-se um estudo de caso variando a pressão de saída dos compressores, que é a mesma pressão dos gases de combustão na entrada da turbina, pois foi considerada perda de carga nula.

O número de estágios foi alterado de acordo com as pressões trabalhadas. Foi seguida a heurística da razão de compressão (P_s/P_e) igual para cada estágio, ou seja, a razão em cada estágio é raiz enésima da razão global do compressor, sendo n o número de estágios, P_s e P_e as pressões de saída e de entrada (TURTON; BAILIE; WHITING, 1998).

4.4 CÁLCULOS PARA ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para avaliação dos resultados foram calculadas as eficiências de cada etapa do processo e a global de cada sistema. A eficiência energética (η) é definida como a razão entre a(s) saída(s) e a(s) entrada(s) de energia de uma etapa ou sistema (HAKAWATI et al., 2017). Com base nessa definição foram expressas as equações a seguir.

A **eficiência da digestão anaeróbia** (η_{DA}) é a energia no metano produzido pela energia contida na biomassa, como dado na Equação (1). Foi usado o poder calorífico líquido da torta por ser o dado disponível na literatura.

$$\eta_{DA} = \frac{PCI_c \cdot \dot{m}_c}{PCL_b \cdot \dot{m}_b} \quad (1)$$

Sendo:

PCI_c : poder calorífico inferior do combustível (metano)

\dot{m}_c : vazão mássica do combustível

PCL_b : poder calorífico líquido da biomassa (torta)

\dot{m}_b : vazão mássica da biomassa

Para a torta foi utilizado o PCL, por não ter sido encontrado o seu PCI na literatura, sem prejuízo na análise.

A **eficiência da caldeira** (η_{cald}) representa qual fração do potencial calorífico do combustível é efetivamente transferida para o vapor na caldeira. É calculada pela Equação 2.

$$\eta_{cald} = \frac{Q_{vap}}{\sum(PCI_c \cdot \dot{m}_c)} \quad (2)$$

Na qual Q_{vap} é taxa de calor transferida para o vapor (demanda do bloco CALDVAP). A somatória no denominador é aplicada para os casos em que mais de um combustível é usado, como ocorre no Sistema 1.

A **eficiência elétrica** (η_{el}) é a relação entre geração de trabalho e o calor que entra no ciclo de potência, como mostrado na Equação 3.

$$\eta_{el} = \frac{W_{líq}}{Q_{vap}} \quad (3)$$

Onde $W_{líq}$ é o trabalho líquido, ou seja, a potência gerada na turbina descontada daquela consumida em outros equipamentos. No ciclo Rankine apenas a

bomba consome energia elétrica e o seu consumo é cerca de 100 vezes menor que a geração, por isso seu valor foi desprezado e usou-se somente o trabalho da turbina na Equação (3). Já no ciclo Brayton, a energia consumida pelos compressores é significativa e foi descontada do trabalho gerado na turbina para obter o valor líquido.

A **eficiência da cogeração** (η_{CHP}) considera como energia útil a soma do trabalho gerado e o calor recuperado na forma de vapor de processo (Equação 4).

$$\eta_{CHP} = \frac{\dot{E}_{util}}{Q_{vap}} \quad (4)$$

Sendo Q_{recup} a taxa de calor recuperada e $\dot{E}_{util} = W_{líq} + Q_{recup}$, a taxa de energia utilizada.

No CHP, outro parâmetro se faz relevante: a razão entre trabalho e calor gerados ($W_{líq}/Q_{recup}$).

Por fim, a **eficiência global do sistema** (η_{tot}) é dada pela Equação 5.

$$\eta_{tot} = \frac{\dot{E}_{util}}{\sum(PCI_b \cdot \dot{m}_b)} \quad (5)$$

No Sistema 3, os indicadores η_{cald} , η_{el} e η_{CHP} não são praticáveis, tendo em vista que nesse caso a Q_{vap} não representa todo o calor útil gerado na combustão, porque o calor que permanece no gás ainda é usado na turbina. Sendo aplicadas apenas a razão trabalho/calor e a eficiência global.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SISTEMA 1 – QUEIMA DIRETA E CICLO RANKINE

5.1.1 Caso A – Utilizando volume de palha da colheita manual

As taxas de energia gerada na caldeira e no ciclo térmico do Sistema 1-A são apresentadas na Tabela 11 e as eficiências correspondentes, na Tabela 12.

Tabela 11. Taxas de energia gerada do Sistema 1-A.

Caldeira	CHP		Sistema
Q_{vap} (MW)	$W_{\text{líq}}$ (MW)	Q_{recup} (MW)	\dot{E}_{util} (MW)
25,5	3,8	20,7	24,5

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12. Parâmetros de desempenho por etapa e global do Sistema 1-A.

Caldeira	CHP			Sistema
η_{cald}	η_{el}	η_{CHP}	$W_{\text{líq}}/Q_{\text{recup}}$	η_{tot}
85%	15%	96%	0,18	81%

Fonte: Autoria própria.

Cabe comparar a energia gerada com a demandada pela indústria de óleo de rícino. Rahimi e Shafiei (2019) apresentam valores de consumo usados em sua análise. Corrigindo para a alimentação usada neste trabalho, obtém-se uma demanda de aprox. 0,64 MW para o processamento das sementes de mamona. Logo, a energia produzida na cogeração supriria a demanda da planta de extração de óleo, com grande excedente.

O superavit de energia elétrica pode ser vendido e facilmente transmitido para a rede de distribuição, mas a utilização do excesso de vapor está condicionada à existência de alguma indústria ou instalação agrícola vizinha que possua essa demanda. Caso haja no site industrial a produção de biodiesel do óleo, haveria uma demanda adicional de 9,8 MW, que também poderia ser suprida pelo sistema proposto, visto que a maior parte dessa demanda é térmica (RAHIMI; SHAFIEI, 2019).

Vale a ressalva que nos sistemas simulados foi considerado o uso de vapor de 2 bar, porém para algumas demandas do processamento do óleo de mamona o vapor de média pressão seria útil. Por exemplo, na produção de vácuo por meio de ejetores, principalmente na coluna de destilação de solvente, e para o aquecimento na etapa de desodorização, que ocorre a 150°C em alto vácuo (etapa presente apenas na

produção do óleo de grau farmacêutico) (PATEL et al., 2016). Seria possível obter vapor de média pressão, (usualmente a 6,5 bar manométrico, 168°C) usando uma turbina de dois estágios, extraindo a vazão necessária do vapor de média no estágio intermediário e o restante a 2 bar (ou menos) na descarga.

5.1.2 Caso B – Utilizando volume total de palha

Os resultados da simulação do Caso B são apresentados nas tabelas abaixo. Esta é a energia que seria gerada para a máxima entrada dos resíduos lignocelulósicos. Ou seja, se toda a palha produzida no campo fosse transportada até a indústria para ser queimada.

Tabela 13. Taxas de energia gerada do Sistema 1-B, em MW.

Caldeira	CHP		Sistema
Q_{vap}	$W_{líq}$	Q_{recup}	\dot{E}_{util}
94,6	17,1	74,2	91,3

Fonte: Autoria própria.

Tabela 14. Parâmetros de desempenho por etapa e global do Sistema 1-B.

Caldeira	CHP			Sistema
η_{cald}	η_{el}	η_{CHP}	$W_{líq}/Q_{recup}$	η_{tot}
79%	18%	97%	0,23	76%

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que as eficiências da cogeração e a relação trabalho/calor foram maiores no sistema 1-B do que no 1-A. Isso porque com o aumento de escala as turbinas apresentam maior eficiência (isentrópica e mecânica), aqui contabilizadas de acordo com os valores sugeridos pela EPA (2007) já apresentados no Quadro 7.

Entretanto, a eficiência da caldeira foi menor no Caso B, pois alimentação de palha foi aumentada, mas a de casca manteve-se a mesma. A palha possui umidade de 11,1% enquanto a casca apenas 4,4%, assim aumentar a razão de palha reduz a eficiência porque uma fração maior do calor é perdida na evaporação da umidade presente.

5.1.3 Geração em função da pressão na entrada da turbina

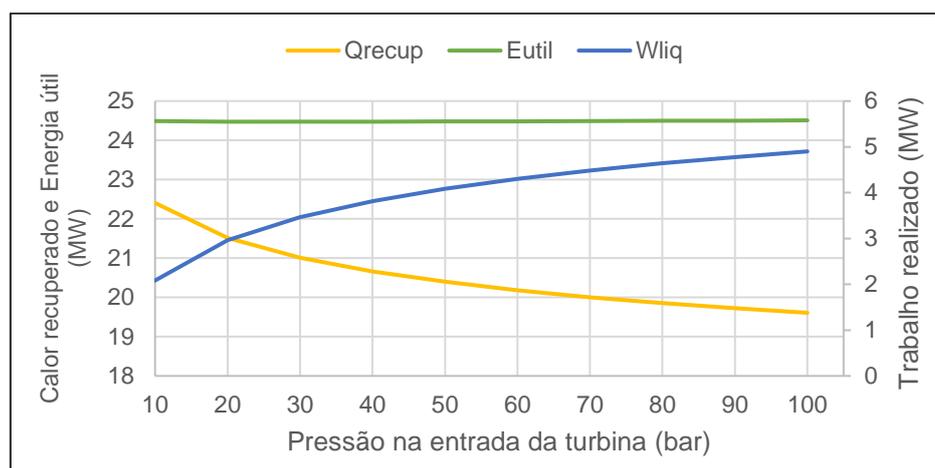
Foi feita a análise de sensibilidade dos parâmetros do CHP do Sistema 1-A em relação à pressão da corrente VAPAP. As potências foram representadas no Gráfico 6. Os demais valores foram dispostos na Tabela 15.

Tabela 15. Parâmetros do CHP de acordo com a pressão do vapor na entrada da turbina.

$P_{e,turb}$ (bar)	\dot{m}_{vap} (ton/h)	Δsup ($^{\circ}C$)	η_{el} (%)	η_{CHP} (%)
20	35,2	89	12	96
40	33,8	118	15	96
60	33,0	135	17	96
90	32,2	153	19	96

$P_{e,turb}$: Pressão na entrada da turbina; \dot{m}_{vap} : vazão de vapor no ciclo; e Δsup : grau de superaquecimento do vapor de alta pressão. Fonte: Autoria própria.

Gráfico 6. Trabalho, calor recuperado e energia útil em função a pressão



Fonte: Autoria própria.

Percebe-se, tanto pelo gráfico quanto pela tabela que o aumento da pressão aumenta a eficiência elétrica (o trabalho realizado), mas sem alterar a energia total aproveitada no CHP.

Em outras palavras, com a maior geração de trabalho menor a entalpia disponível no vapor de processo, tal como é esperado. Mas o sistema foi configurado para manter a condição da saída da turbina constante (vapor saturado a 2 bar), então a variação observada não é na entalpia específica, e sim na massa de vapor no circuito. Isso porque com o aumento da pressão, um maior grau de superaquecimento é necessário para que ocorra queda de pressão sem condensação na turbina e, por consequência, menor a massa de água evaporada.

O controle da condição do vapor de descarga costuma ser feito nos sistemas CHP reais, visto que este será o vapor de processo que atenderá a planta, logo, é desejável que seu estado seja constante.

5.1.4 Emissões em função da temperatura de combustão

A Resolução CONAMA N° 382, de 2006, estabelece limites de emissão de poluentes para caldeiras⁹ de acordo com o processo, o tipo de combustível e sua potência nominal. Os limites dos casos que mais se assemelham aos sistemas estudados neste trabalho foram reunidos no Quadro 9. A potência térmica nominal é definida na Resolução como o PCI do combustível multiplicado pela sua vazão mássica, de forma análoga ao cálculo do calor dos combustíveis nas equações de eficiência da seção 4.4.

Quadro 9. Limites de emissão de poluentes atmosféricos em caldeiras de combustão externa pela legislação brasileira.

Combustível	Potência térmica nominal (MW)	Concentração* (mg/Nm ³)		
		MP	NO _x	CO
Derivados de madeira ^a	1 a 10	730	-	1300
	10 a 30	520	650	
	30 a 70	260	650	-
Biomassa de cana-de-açúcar ^a	1 a 10	280	-	1300
	10 a 75	230	350	-
	> 75	200	350	-
Gás natural ^b	< 70	-	320	-
	≥ 70	-	200	-

*As concentrações são em base seca e para o percentual de O₂ de referência de: ^a 8%, ^b 3%.

MP: Material Particulado.

Fonte: Adaptado da Resolução CONAMA N° 382 (2006).

Em boa parte dos casos há a restrição quanto à concentração de material particulado no gás de exaustão. Contudo, essa concentração depende das características físicas, como densidade e granulometria, das cinzas da biomassa queimada, além da configuração da fornalha e cinética da combustão. Não há na literatura essas informações da biomassa de mamona, e não cabe ao escopo deste

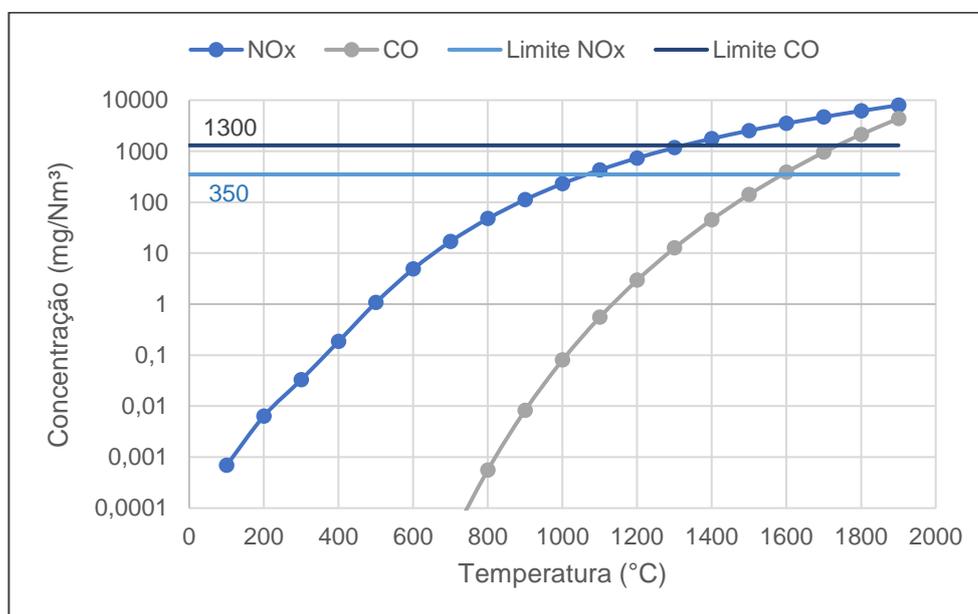
⁹ A Resolução também estabelece os limites de emissão na geração de energia elétrica em turbinas a gás com potência elétrica maior que 100MW, mas não há restrição para potências menores.

trabalho esse grau de detalhamento da combustão, assim não foi possível estimar a emissão de material particulado.

Entretanto, as emissões de óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono são fortemente influenciadas pela temperatura na zona de combustão, efeito que é observável com a modelagem de reator de equilíbrio utilizada (bloco COMBUST). Então, foi feita a análise de sensibilidade no Sistema 1 variando a temperatura do reator de 100 a 1900°C¹⁰. As concentrações dos gases foram convertidas para mg/Nm³ e corrigidas para base seca e a porcentagem de O₂ de referência conforme instruído na resolução CONAMA. As curvas de concentração resultantes foram apresentadas em escala logarítmica no Gráfico 7.

Os limites de NO_x e CO mostrados são referentes a caldeiras de resíduos de cana com capacidade maior que 10 MW e de 1-10 MW, respectivamente. O Sistema 1-A tem potência nominal de 30 MW, escala para a qual apenas as emissões de material particulado e NO_x seriam controladas. Para derivados de madeira há um limite de NO_x para caldeiras desse mesmo porte, mas a legislação é menos restritiva nesse caso, por isso optou-se por comparar com os limites para bagaço de cana.

Gráfico 7. Concentrações de NO_x e CO em função da temperatura do reator



Fonte: Autoria própria.

¹⁰ A temperatura adiabática observada foi de 1896°C, sendo essa a maior temperatura que a fornalha desse sistema atingiria.

Nota-se que para respeitar a emissão máxima de NO_x é necessário operar a caldeira a uma temperatura em torno ou menor que 1000°C . Nessa condição a emissão de CO está bem longe do limite, devido ao excesso de oxigênio utilizado que favorece a combustão completa.

5.2 SISTEMA 2 – BIODIGESTÃO E CICLO RANKINE

Com torta de mamona alimentada foi possível produzir por volta de $2010 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de biogás e $164 \text{ m}^3/\text{h}$ de digestato, cujas composições mássicas são mostradas na Tabela 16. O componente DIGEST é o NC usado na simulação para representar toda a matéria orgânica que não foi convertida em biogás, como substrato residual, biomassa microbiana e produtos metabólicos.

O desempenho da produção de energia pode ser avaliado com os dados das Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 16. Composição percentual mássica das correntes de digestato e biogás.

	DIGEST	H ₂ O	CO ₂	H ₂ S	CH ₄
Digestato	2,28	97,3	0,44	0,02	0,02
Biogás	-	3,29	61,9	0,53	34,3

Fonte: Autoria própria.

Tabela 17. Taxas de energia gerada do Sistema 2, em MW.

Biodigestor	Caldeira	CHP			Sistema
Q _{aq}	Q _{vap}	Q _{proc}	W _{líq}	Q _{recup}	Ė _{util}
2,13	9,39	7,62	1,41	5,49	6,89

Sendo Q_{aq}: demanda de calor do biodigestor; Q_{proc}: calor usado no processo industrial.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 18. Parâmetros de desempenho por etapa e global do Sistema 2.

Biodigestor	Caldeira	CHP			Sistema
η _{DA}	η _{cald}	η _{el}	η _{CHP}	W _{líq} /Q _{recup}	η _{tot}
33,1%	93,0%	15,0%	73,4%	0,26	22,6%

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que a eficiência elétrica é exatamente a mesma da Tabela 12, porque o ciclo Rankine nesta simulação é idêntico ao da 1-A e o comportamento do circuito é linear, i.e., independe da vazão de água/vapor. A eficiência do CHP e a razão trabalho/calor também seriam iguais aos do Sistema 1-A, contudo, observou-se um

consumo de calor de 2,13 MW para aquecimento no biodigestor, que foi descontado do calor recuperado ($Q_{\text{recup}} = Q_{\text{proc}} - Q_{\text{aq}}$) pois se trata de um consumo do próprio sistema de produção de energia e não uma demanda da fábrica.

Por outro lado, a eficiência da caldeira de biogás foi bem maior que as observadas na caldeira de biomassa, em virtude da menor vazão de combustível e de ar (apenas 7% de excesso) que resultam em menor calor perdido na massa de gás quente na exaustão, além da maior eficiência de queima considerada.

Na temperatura operada (1000°C) obteve-se concentrações de NO_x de 180 mg/Nm^3 e CO de 0,15 mg/Nm^3 , abaixo dos limites especificados no Quadro 9. O NO_x é mais baixo e o CO mais alto que os obtidos no Sistema 1 nessa mesma temperatura (230 e 0,10 mg/Nm^3) em decorrência do reduzido excesso de O_2 .

Vale observar da Tabela 17 que a energia produzida nesse sistema é menor, mas ainda atenderia à demanda da indústria de processamento de mamona. Dessa forma, mesmo que nenhuma quantidade de palha/casca seja carregada da lavoura até a fábrica, a indústria pode alcançar a autossuficiência energética apenas com a torta, que é um resíduo gerado *in loco*.

Observando o calor de combustão da torta ($\text{PCL}_b \cdot \dot{m}_b = 31 \text{ MW}$), é seguro estimar que a energia gerada pela sua queima direta seria próxima do Sistema 1-A, porém com a digestão anaeróbia não seria necessário abrir mão da sua aplicação como biofertilizante, visto que o digestato tem potencial para fertirrigação, pois os minerais e nitrogênio da torta permanecem nele. O que é uma grande vantagem do ponto de vista ambiental, por evitar a substituição da torta por fertilizantes de origem fóssil, que têm uma pegada ecológica muito elevada.

Entretanto, no sistema proposto a DA é realizada a uma baixa concentração de sólidos, resultando em um alto volume de digestato devido à adição de água. Este volume pode inviabilizar o transporte do biofertilizante ao campo. Também é preciso avaliar a concentração adequada do ponto de vista agrícola. Rahimi e Shafiei (2019) operaram com a digestão seca termofílica – a 25% de sólidos e 55°C – com pré-tratamento alcalino dos resíduos. Nesse modo, o volume do digestato produzido é cerca de 7 vezes menor.

5.3 SISTEMA 3 – BIODIGESTÃO E CICLO BRAYTON

5.3.1 Análise de sensibilidade da temperatura de combustão

Nos sistemas anteriores, a escolha da temperatura da combustão (T_{comb}) não interfere no trabalho gerado, porque o controle de temperatura é feito através da troca de calor da seção de combustão com o vapor que posteriormente é usado na turbina. Na simulação isso é representado pela soma de Q-COMB e Q-GAS para inseri-los na CALDVAP.

No ciclo Brayton o controle de temperatura também é feito com o vapor da caldeira, mas nesse caso o vapor não passa pela turbina, então o calor removido não pode gerar trabalho, podendo apenas ser aproveitado para aquecimento na indústria. Desse modo, no Sistema 3 a temperatura de combustão tem influência significativa na geração de energia elétrica.

Contudo, como observado no item 5.1.4, a temperatura também interfere nas emissões de NO_x e CO. A fim de observar esses efeitos, foi realizada a análise de sensibilidade da T_{comb} apresentada na Tabela 19.

Tabela 19. Concentrações de NO_x e CO no gás de combustão e trabalho líquido obtido em função da temperatura de combustão.

T_{comb} (°C)	NO_x (mg/Nm ³)	CO (mg/Nm ³)	W_{liq} (MW)
900	87	0,01	0,14
1000	180	0,05	0,30
1100	334	0,34	0,46
1200	570	1,8	0,62
1300	908	7,7	0,78
1400	1366	27,9	0,95
1500	1961	86,8	1,11
1600	2707	239	1,27
1700	3623	591	1,43
1800	4737	1330	1,60
1900	6101	2742	1,76
2000	7803	5198	1,92

Fonte: Aatoria própria.

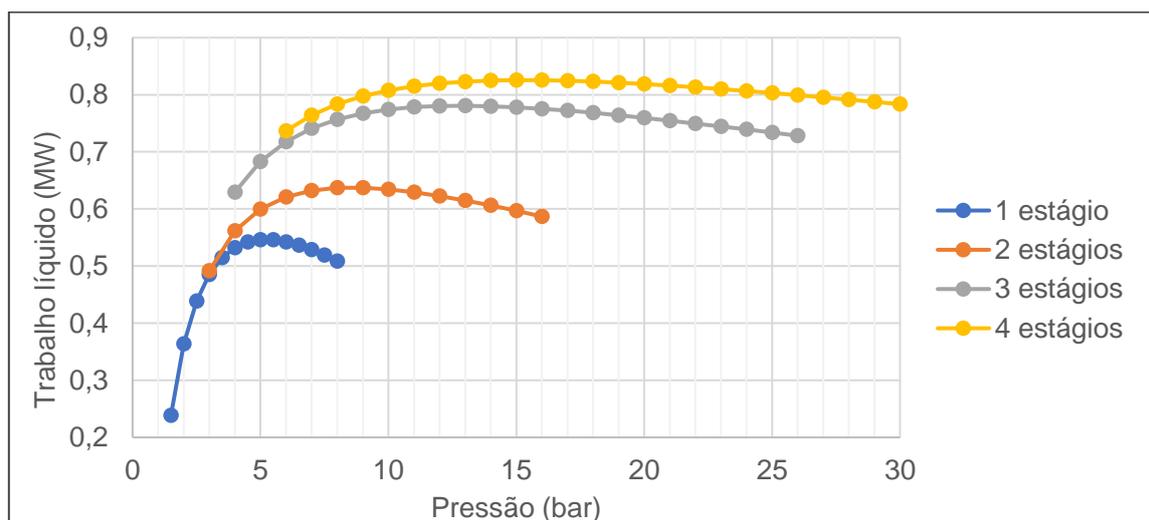
A legislação brasileira não restringe as emissões para sistemas de geração de energia elétrica a partir de turbinas a gás com potência elétrica menor que 100 MW (“Resolução CONAMA nº 382”, 2006). Portanto, seria possível operar com altas temperaturas em prol da geração de energia, porém as emissões seriam altíssimas quando comparadas aos limites para caldeiras de geração de vapor no Quadro 9.

Assim, foi adotada a temperatura de 1100°C, que manteria um nível de emissão de NO_x razoável, reduzindo o impacto ambiental e evitando possível custo adicional de aquisição dos equipamentos resistentes a alta temperatura (especialmente da turbina).

5.3.2 Estudo da pressão e número de estágios dos compressores

Foram variados a pressão e o número de estágios dos compressores e observado o trabalho líquido em cada ponto, resultando no Gráfico 8. As faixas de pressão para cada número de estágio foram definidas de modo ser possível observar a tendência e o máximo de cada curva. O trabalho líquido é a soma $W_{turb} - W_{comp}$, sendo o primeiro termo o trabalho gerado na turbina e o segundo, o gasto pelos compressores.

Gráfico 8. Trabalho líquido em função da pressão e números de estágios dos compressores.



Fonte: Autoria própria.

O trabalho gerado na turbina sobe com o aumento de pressão, em contrapartida o trabalho consumido pelos compressores também aumenta. O ponto máximo do trabalho líquido é aquele no qual as taxas de crescimento se igualam, a partir dele o aumento de pressão prejudica a produção de energia.

Observa-se saltos na geração de trabalho entre as curvas de 1, 2 e 3, mas o ponto máximo da curva de 4 estágios não representa ganho significativo em relação ao de 3 estágios. Assim, o caso ótimo adotado foi o de 3 estágios, a pressão de 13 bar que resulta em um trabalho líquido de 0,78 MW.

5.3.3 Geração de energia no caso ótimo

Os resultados do caso ótimo foram dispostos na Tabela 20 e Tabela 21. Na qual Q_{resf} é o calor removido no resfriamento entre estágios de compressão do ar e do biogás. O resfriamento nos condensadores pode ser feito com a água usada no biodigestor, assim esta seria preaquecida de 30 a 37°C. Com essa consideração o calor recuperado é $Q_{recup} = Q_{proc} - Q_{DA} + Q_{resf}$.

Tabela 20. Taxas de geração e consumo de energia no Sistema 3 caso ótimo, em MW.

Biodigestor	Compressores		CHP				Sistema
Q_{aq}	Q_{resf}	W_{comp}	Q_{proc}	W_{turb}	Q_{recup}	W_{liq}	\dot{E}_{util}
2,13	1,04	1,51	7,30	2,29	6,20	0,78	6,99

Fonte: Autoria própria.

Tabela 21. Parâmetros de desempenho do Sistema 3 caso ótimo.

CHP	Sistema
W_{liq}/Q_{recup}	η_{tot}
0,13	22,9%

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 21 a eficiência global do sistema se manteve próxima da obtida no Sistema 2. Contudo, a razão trabalho/calor diminuiu significativamente, ou seja, o ciclo Brayton teve rendimento em energia elétrica menor que o Rankine, porém com maior recuperação de calor.

De acordo com a análise feita no item 5.3.1, o sistema com turbina a gás tem potencial para gerar mais trabalho que o da turbina a vapor, contudo isso só é atingido com o aumento de temperatura do gás de combustão. Assim, caberia avaliar com o órgão regulador os limites de emissão que seriam de fato aplicados a esse sistema. Ou ainda, implementar um sistema de abatimento do NO_x gerado.

Uma alternativa para reduzir a temperatura sem perda na geração de trabalho seria promover a recirculação de parte do gás de exaustão. Este, por outro lado precisaria ser comprimido, consumindo trabalho, mas possivelmente há uma razão de reciclo ótima na qual o saldo da operação é positivo.

Outra possibilidade seria a instalação do ciclo combinado. Ou seja, gerar vapor com pressão mais alta (e em menor vazão) na caldeira para passar por uma segunda etapa de geração elétrica em uma turbina a vapor.

5.3.4 Considerações sobre a presença de H₂S

Na seção 3.5.3 foram apresentadas as condições que classificam o “Serviço com H₂S”. No Sistema 3, observa-se que ocorre condensação de água no resfriamento entre estágios de compressão do biogás (ver perfil no Apêndice). No caso ótimo, entre o 2º e o 3º estágio, a concentração de H₂S no condensado atinge 2172 ppm, que na temperatura de saída do trocador (30°C) tem pH de 4,06, mas na temperatura máxima do trecho (115°C) o pH seria de 3,83. Além disso, a fase gás no mesmo trecho tem pressão parcial de 2,4 kPa de H₂S chegando, portanto, a caracterizar Serviço com H₂S de Categoria 3.

Dessa forma, seria preciso a adequação dos trocadores de calor intermediários à especificação de materiais e técnica de fabricação para este serviço, com barreiras que garantam que não haja arraste de líquido para o compressor. Ou então, que todo o sistema de compressão de biogás atenda a essa especificação.

Outra solução seria a instalação de um sistema de dessulfurização do biogás logo após sua produção. A remoção de sulfeto de hidrogênio pode ser feita por diversos mecanismos físicos (como adsorção e lavagem do gás), químicos (como inibição por ferro) ou biológicos. Alguns deles promovem também a remoção de água (secagem), que ajudaria a reduzir (ou eliminar) a corrosão e até a remoção de CO₂, elevando o potencial calorífico do combustível. Entretanto, o processo de purificação completo: chamado *upgrading* (ou melhoramento) do biogás a biometano, teria um custo excessivo não justificado para uma aplicação menos nobre como a cogeração.

6 CONCLUSÕES

Nos Sistemas 1-A, 2 e 3 foram obtidos 24,5, 6,9 e 7,0 MW de energia útil (trabalho + calor recuperado) a uma razão trabalho/calor de 0,18, 0,26, 0,13, respectivamente. E no caso 1-B, em que o máximo de palha seria disponibilizado para a queima, a taxa chegou a 91 MW com razão de 0,23.

O Sistema 1-A apresentou a maior eficiência global (81%). Os Sistemas a biogás (2 e 3) tiveram baixa eficiência total (em torno de 23%) devido à etapa biológica, que converte apenas uma fração da matéria orgânica em metano. Entretanto, é importante pontuar que a biodigestão permite o uso do digestato como biofertilizante nitrogenado, função que seria perdida se fosse feita a queima da torta.

Foi observado que processo de esmagamento de mamona tem baixa demanda energética, dessa forma, todas as alternativas foram capazes de supri-la. Sendo então, fundamental a viabilidade da venda e distribuição do excedente.

A temperatura de operação da fornalha adequada para garantir emissões de poluentes abaixo dos limites da legislação foi entre 1000-1100°C. Decorrido deste controle de temperatura o ciclo com turbina a gás (Sistema 3) teve pior desempenho em geração elétrica do que o ciclo a vapor (Sistema 2).

Percebeu-se ainda a formação de fase aquosa com H₂S na compressão do biogás, o que é um ponto de atenção por causa do potencial corrosivo dessa solução.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista as discussões realizadas, são sugeridos como estudos futuros:

- Determinar a proporção ideal entre a quantidade de palha que deve ser carregada até a indústria para queima e a deixada no campo, considerando consumo de combustível no transporte e a necessidade de recobrimento do solo para o plantio;
- Aplicar outras condições de biodigestão, levando em conta a qualidade do digestato como biofertilizante e do biogás;
- Avaliar alternativas para otimização do trabalho gerado com ciclo Brayton sem elevar as emissões de poluentes atmosféricos. Algumas sugeridas são o reciclo de gás de exaustão e a instalação de sistema de abatimento de NO_x . Ou ainda, o uso do ciclo combinado.
- Estudar a adição de um sistema de dessulfurização simples para o biogás usado na cogeração;
- Realizar a análise econômica dos cenários propostos.

8 REFERÊNCIAS

ABM. **Associação Brasileira da Mamona: Sobre nós**. Disponível em: <<https://mamonabrasil.com.br/sobre-nos/>>. Acesso em: 27 maio. 2023.

ADEBOYEJO, A. R.; USMAN, M. A.; NWABA, K. Cost competitive biodiesel production from castor oil: Exergy Analysis, Pinch Analysis and Cost Evaluation. 2020.

AGÊNCIA SEBRAE DE NOTÍCIAS. Produzir biodiesel a partir da mamona é possível só com mistura. **Resan**, 15 set. 2008.

ALEXOPOULOU, E. et al. Comparative studies on several castor (*Ricinus communis* L.) hybrids: Growth, yields, seed oil and biomass characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 75, p. 8–13, 30 nov. 2015.

ALVISI, P. P. Nota sobre a seleção do aço para o serviço com H₂S. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 6, n. 4, p. 192–200, 2010.

AMARAL, P. M. et al. Use of castor oil plant pie for solid biofuel production. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 3, p. 574–582, 2019.

ARANHA, C. A mamona na berlinda. **BiodieselBr**, 15 fev. 2008.

ASPENTECH. **Getting Started Modeling Processes with Solids Aspen Plus**. , 2013. Disponível em: <<http://www.aspentech.com>>

ASPENTECH. **Characterization of Lignocellulosic Biomass with Specification in Aspen Properties**. , 2021. Disponível em: <<http://www.aspentech.com>>

BARROS, M. A. L.; RAMOS, G. A. **Mamona**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/mamona/>>. Acesso em: 24 maio. 2023.

BARROS, R. Cogeração de energia atinge 11% da matriz do país. **Poder360**, 9 mar. 2022.

BATENI, H. et al. Castor plant for biodiesel, biogas, and ethanol production with a biorefinery processing perspective. **Applied Energy**, v. 136, p. 14–22, 1 dez. 2014.

BRASIL. Resolução CONAMA Nº 382, de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. **Diário Oficial da União**: seção 1, n. 1, p. 131-137, 2 de janeiro de 2007.

CAR. Investimentos e capacitação visam aumento da produtividade da mamona na Bahia. **Companhia de Desenvolvimento e Ação Regional**, 9 set. 2020.

CARDOSO, T. M. O. **Análise dos usos da mamona (*Ricinus Communis*) na Bahia: Indústria ricinoquímica X Indústria do biodiesel**. Trabalho de Conclusão de Curso—Salvador, BA: Universidade Federal da Bahia, 2012.

CHECHETTO, R. G. et al. Energy balance for biodiesel production by the castor bean crop (*Ricinus communis* L.). p. 546–553, 2010.

COELHO, S. T. **Mecanismos para implementação de cogeração de eletricidade a partir de biomassa. Um modelo para o estado de São Paulo**. Doutorado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 1999.

Comprehensive Castor Oil Derivatives Report. , 2017. Disponível em: <www.castoroil.in>

CONAB. **Série histórica das safras: Mamona**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras/itemlist/category/909-mamona>>. Acesso em: 24 maio. 2023.

EPA. **Biomass CHP Catalog of Technologies. EPA Combined Heat and Power Partnership**, set. 2007.

ÉRIKA CRISTINE SILVA et al. Construção social do projeto polos de produção de biodiesel no contexto do PNPB: uma análise perceptiva. **Revista Brasileira de Políticas Públicas**, v. 6, p. 230–245, 2016.

GRANDVIEWRESEARCH. **Castor Oil & Derivatives Market Size, Share & Trends Analysis Report**. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/castor-oil-derivatives-industry>>. Acesso em: 29 maio. 2023.

HAKAWATI, R. et al. What is the most energy efficient route for biogas utilization: Heat, electricity or transport? **Applied Energy**, v. 206, p. 1076–1087, 2017.

HILIOTI, Z. et al. Characterization of castor plant-derived biochars and their effects as soil amendments on seedlings. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 96–106, 2017.

HOFFMAN, L. **Ricina: Um Impasse para Utilização da Torta de Mamona e suas Aplicações**. Campina Grande, 2007.

KAUR, R. et al. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 422–428, 1 fev. 2018.

KRICH, A. et al. **Biomethane from Dairy Waste, a Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas Publication Date**. , 2005.

LIMA, R. L. S. et al. Blends of castor meal and castor husks for optimized use as organic fertilizer. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 364–368, mar. 2011.

MONDAL, B.; BERA, M.; DAS, S. K. Castor bean cake: A paradox of toxicity and nutrient source in farm animals and aquaculture. **Indian Journal of Animal Health**, v. 58, n. 02, p. 157, 1 dez. 2019.

NEME, I.; GONFA, G.; MASI, C. Preparation and characterization of activated carbon from castor seed hull by chemical activation with H₃PO₄. **Results in Materials**, v. 15, 1 set. 2022.

NUNES, M. Maior produtor de mamona no Brasil, Bahia tem investimento na cultivo da planta no oeste. **G1 BA e TV Bahia**, 10 ago. 2019.

ODDONE, D. C. **COGERAÇÃO: UMA ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO DE ELETRICIDADE**. Mestrado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2001.

PATEL, V. R. et al. Castor oil: Properties, uses, and optimization of processing parameters in commercial production. **Lipid Insights**, v. 9, n. 1, 2016.

PATROCÍNIO, F. J. G. **Simulação em Aspen Plus de processos de valorização de biomassa**. Mestrado—Lisboa: Técnico Lisboa, 2017.

QUEZADA-MORALES, D. L. et al. Effect of Pretreatments on the Production of Biogas from Castor Waste by Anaerobic Digestion. **Fermentation**, v. 9, n. 4, 1 abr. 2023.

RAHIMI, V.; SHAFIEI, M. Techno-economic assessment of a biorefinery based on low-impact energy crops: A step towards commercial production of biodiesel, biogas, and heat. **Energy Conversion and Management**, v. 183, p. 698–707, 1 mar. 2019.

SANDOVAL-SALAS, F. et al. A Biorefinery Approach to Biodiesel Production from Castor Plants. **Processes**, v. 10, n. 6, 1 jun. 2022.

SCHNEIDER, R. C. S. **EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO DO ÓLEO DE RÍCINO**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

SELINA WAMUCII. **Castor Oil Prices**. Disponível em: <<https://www.selinawamucii.com/insights/prices/brazil/castor-oil/>>. Acesso em: 29 maio. 2023.

SILVA, A. N. DA; ROMANELLI, T. L.; REICHARDT, K. Energy flow in castor bean production systems Energy flow in castor bean (*Ricinus communis* L.) production systems. **Sci. Agric**, v. 67, n. 6, p. 737–742, 2010.

SILVA, W. A. DA et al. **Utilização de casca, torta de mamona e fosfato natural na fertilização de plantas de mamoneira**. IV Congresso Brasileiro de Mamona. **Anais...** João pessoa, PB: 2010.

SILVA, L.; FINZER, J.; BEGNINI, M. **Cálculo da relação ar/combustível e a eficiência em caldeira alimentada com bagaço de cana-de-açúcar**. XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...**2018.

SILVA, R. V. S. et al. Bioproducts from the pyrolysis of castor seed cake: Basic dye adsorption capacity of biochar and antifungal activity of the aqueous phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 1 fev. 2021.

SILVA, A. R. V.; GUEDES, A. E. D. S. **Materiais para Vasos de Pressão em Meio com H₂S/H₂ Aplicáveis a Unidades de Hidrotratamento em Refinarias**. INTERCORR. **Anais...**Fortaleza, CE: ABRACO, maio 2014.

SOKOTO, A. M.; BHASKAR, T. Pyrolysis of Waste Castor Seed Cake: A Thermo-Kinetics Study. **European Journal of Sustainable Development Research**, v. 2, n. 2, 8 mar. 2018.

THE ENGINEERING TOOLBOX. **Combustion Efficiency and Excess Air**. Disponível em: <https://www.engineeringtoolbox.com/boiler-combustion-efficiency-d_271.html>. Acesso em: 18 jul. 2023.

TRIDGE. **Export of Castor Oil**. Disponível em: <<https://www.tridge.com/intelligences/castor-oil/export>>. Acesso em: 29 maio. 2023.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B. **Analysis, synthesis and design of chemical processes**. United States: Prentice Hall, Old Tappan, NJ (United States), 1998.

YEBOAH, A. et al. Castor oil (*Ricinus communis*): A review on the chemical composition and physicochemical properties. **Food Science and Technology (Brazil)**, v. 41, p. 399–413, 2021.

APÊNDICE A

Perfil do compressor de biogás de três estágio, caso ótimo do Sistema 3.

Estágio	Pressão (bar)	Razão de compressão	Trabalho (kW)	Temp (°C)	Temp pós resfriamento (°C)	Demanda de calor (kW)	Fração de vapor
1	2,4	2,34	74	124	30	-111	0,97
2	5,6	2,34	69	116	30	-81	0,99
3	13,0	2,34	68	116	116	0	1

Fonte: Autoria própria

ANEXO A

Quadro comparativo das características de diferentes ciclos térmicos para CHP.

Characteristic	Prime Mover					
	Steam Turbine	Gas/ Combustion Turbine	Micro-turbine	Reciprocating IC Engine	Fuel Cell	Stirling Engine
Size	50 kW to 250 MW	500 kW to 40 MW	30 kW to 250 kW	Smaller than 5 MW	Smaller than 1 MW	Smaller than 200 kW
Fuels	Biomass/ Biogas-fueled boiler for steam	Biogas	Biogas	Biogas	Biogas	Biomass or Biogas
Fuel preparation	None	PM filter needed	PM filter needed	PM filter needed	Sulfur, CO, methane can be issues	None
Sensitivity to fuel moisture	N/A	Yes	Yes	Yes	Yes	No
Electric efficiency (electric, HHV)*	5 to 30%	22 to 36%	22 to 30%	22 to 45%	30 to 63%	5 to 45%
Turn-down ratio	Fair, responds within minutes	Good, responds within a minute	Good, responds quickly	Wide range, responds within seconds	Wide range, slow to respond (minutes)	Wide range, responds within a minute
Operating issues	High reliability, slow start-up, long life, maintenance infrastructure readily available,	High reliability, high-grade heat available, no cooling required, requires gas compressor, maintenance infrastructure readily available	Fast start-up, requires fuel gas compressor	Fast start-up, good load-following, must be cooled when CHP heat is not used, maintenance infrastructure readily available, noisy	Low durability, low noise	Low noise
Field experience	Extensive	Extensive	Extensive	Extensive	Some	Limited
Commercialization status	Numerous models available	Numerous models available	Limited models available	Numerous models available	Commercial introduction and demonstration	Commercial introduction and demonstration
Installed cost (as CHP system)	\$350 to \$750/kW (without boiler)	~ \$700 to \$2,000/kW	\$1,100 to \$2,000/kW	\$800 to \$1,500/kW	\$3,000 to \$5,000 /kW	Variable \$1,000 to \$10,000 /kW
Operations and maintenance (O&M) costs	Less than 0.4 ¢/kWh	0.6 to 1.1 ¢/kWh	0.8 to 2.0 ¢/kWh	0.8 to 2.5 ¢/kWh	1 to 4 ¢/kWh	Around 1 ¢/kWh

* Efficiency calculations are based on the higher heating value (HHV) of the fuel, which includes the heat of vaporization of the water in the reaction products.

Fonte: U. S. Environmental Protection Agency, 2007, p. 64.