

Willian César Nadaleti

**APROVEITAMENTO DE BIOGÁS, HIDROGÊNIO E GÁS DE
SÍNTESE NO SETOR DE TRANSPORTE PÚBLICO E
AGROINDUSTRIAL DE ARROZ: ESTUDO DE POTENCIAL
ENERGÉTICO DE RESÍDUOS E EMISSÕES DE POLUENTES**
*(Biogas, hydrogen and syngas utilization in the public transport sector
and rice agroindustry: study of energy potential of waste and pollutant
emissions)*

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Paulo Belli Filho
Coorientador: Prof. Dr. Grzegorz Przybyła

Florianópolis

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Nadaleti, Willian César
APROVEITAMENTO DE BIOGÁS, HIDROGÊNIO E GÁS DE
SÍNTESE NO SETOR DE TRANSPORTE PÚBLICO E
AGROINDUSTRIAL DE ARROZ: ESTUDO DE POTENCIAL
ENERGÉTICO DE RESÍDUOS E EMISSÕES DE POLUENTES /
Willian César Nadaleti; orientador, Paulo Belli
Filho, coorientador, Grzegorz Przybyla, 2017.
235 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Biocombustíveis. 3.
Blendas. 4. Potencial energético. 5. Emissões. I.
Belli Filho, Paulo. II. Przybyla, Grzegorz. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.



TERMO DE APROVAÇÃO

"Aproveitamento de Biogás, Hidrogênio e Gás de Síntese no Setor de Transporte Público e Agroindustrial de Arroz: Estudo de Potencial Energético de Resíduos e Emissões de Poluentes"

Willian Cezar Nadaleti

A Tese foi julgada e aprovada pela banca examinadora no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

DOUTOR EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Aprovado por:

Prof. Paulo Belli Filho, Dr.
(Orientador)

Prof. Grzegorz Przybyla, Dr.
(Coorientador)

Prof.^a Armando Borges de Castilhos Jr., Dr.

Edvan Cherubini, Dr.

Prof. Maurizio Silveira Quadro, Dr.

Prof. Samuel Nelson Melegari de Souza, Dr.

Prof.^a Maria Elza Nagel Hassemer, Dr.^a
(Coordenadora)

AGRADECIMENTOS

Redigir essas gratulações, em que pese a intenção de citar muitas pessoas, foi a oportunidade de fazer uma retrospectiva sobre essa caminhada. Tantas coisas boas, tanta gente boa, recordações e nomes que terei sempre comigo, porque eu ainda lembro...

Eu ainda lembro daquele menino com medo no primeiro dia de aula na Escola Olavo Bilac, em Medianeira – PR. A preocupação em ser deixado lá ao ver minha mãe indo embora. Ainda lembro, também, dos prazeres que as aulas de matemática básica me trouxeram tempos depois, e do gosto que tomei por isso. A ansiedade em resolver as contas das ‘tarefas’ e mostrar para a saudosa **profa. Norma** no dia seguinte, de como eu era capaz. Ela nunca soube que quem resolvia a maioria era meu **pai**, no intervalo de almoço do seu trabalho como operário de frigorífico, labor que exerce até hoje, e que tanto o orgulha – e a mim também.

Eu ainda lembro dos dias difíceis, da casa de madeira, do fusca amarelo, das *tubainas* de domingo. Domingo era o dia! Lembro também do amor dos meus pais, do incentivo, da luta. Da minha mãe, que mesmo sem qualquer estudo, tentava acompanhar meu desempenho sempre me encorajando, olhando os boletins e identificando as notas baixas pela cor vermelha. E nas provas, ela sabiamente reconhecia os símbolos do errado (X) e do correto (C). Lembro da minha irmã me ajudando a pagar o cursinho e das aprovações que vieram nos vestibulares. Das massacrantes aulas do curso de engenharia na Unesp (Unespiano para sempre!). Dos trocados que minha nona me dava nas férias e que faziam toda diferença ao longo dos semestres. Lembro do mestrado e da segunda graduação em Física, ao mesmo tempo, me dividindo entre cidades e cálculos absurdos. Nessa fase, só tive uma certeza: o sofisma de que quanto mais estudamos, mais (menos) sabemos.

O doutorado veio em seguida, afinal, não havia espaço, tampouco tempo, para esperar. Os concursos e a divisão entre as tarefas de professor na UFPel e a tese na UFSC. Somados a isso, os sanduíches, um na Polônia e outro na Espanha. E eu ainda custo acreditar que tudo isso passou...

Há quem diga que o doutoramento é um caminho solitário. Para mim foi mais do que isso. Esta tese abrange um processo de construção pessoal, profissional e acadêmica que, muito embora não tenha sido uma caminhada leve, tampouco breve, para ser finalizada, dependeu de ações e pessoas a quem devo agradecer em seus diferentes auxílios e momentos.

E cada uma delas, cada nome cuidadosamente inserido nessas páginas sabe de suas contribuições e importância para mim:

Aos meus pais **Vilson e Noeli**, irmã **Kelen**, cunhado **Oscar** e minha nona **Délia**, por todo o amor e incentivo – vocês são meu porto seguro;

Aos amigos que fiz e trago até hoje, mesmo espalhados por todos os cantos e em busca de seus sonhos, especialmente: **Alessandra, Marcio, João, Edson e Wemerson** – pelos tempos difíceis e momentos gloriosos; **Joce, Paulinha e Lipton** – pelos ombros largos e palavras doces, ao acompanharem de perto muitos momentos de angústia desse trajeto (e por nossos papos políticos e ideológicos);

Aos professores **Samuel Melegari de Souza, Andrzej Szlek e Grzegorz Przybyla** pelas orientações nessa tese, conselhos e oportunidades;

Aos amigos e colegas de trabalho do Centro de Engenharias da UFPel, pela confiança e por terem lutado pelo meu afastamento para terminar o doutorado na Europa: **Maurizio, Robson, Bruno, Diuliana, Andrea, Luciara, Érico e Gizele**. Obrigado por tudo!

Agradeço aos professores do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, à banca de qualificação, prof. Armando Borges de Castilhos Jr. e Dr. Edivan Cherubini pelas importantes sugestões e auxílios. Agradeço especialmente ao meu orientador, **prof. Paulo Belli Filho**, pois além da orientação científica, me proporcionou as primeiras aproximações com empresas e institutos de pesquisa que colaboraram para o desenvolvimento desse trabalho. Muito obrigado por sua paciência, pela compreensão e pelas palavras de incentivo, em muitos dos momentos que achei que não seria possível.

Agradeço à Companhia de Gás do Estado de Santa Catarina – SCGas, a União Europeia e à CAPES pelo financiamento dessa pesquisa.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina, a *Silesian University of Technology* (Polônia) e a *Universidad Autónoma de Barcelona* (Espanha) pela formação do meu curso de doutorado.

Agradeço aos meus alunos de graduação da Universidade Federal de Pelotas pelo auxílio e parceria no laboratório e em congressos.

Agradeço a todos que contribuíram para que, de alguma forma, esse sonho fosse possível. Finalmente, ao final desse longo ciclo eu percebo que cheguei apenas ao começo. Meritocracia? Com certeza não. Foi uma questão de superação diária. Muito obrigado!

“A gente devia se lembrar todo dia, ao sair de casa e caminhar para a universidade, do seguinte: ‘faço pesquisa num país que é um dos campeões mundiais em desigualdade social. Tenho esse privilégio e essa responsabilidade’. Então acho muito importante, antes de mais nada, que a gente trabalhe direito”.

Luiz Davidovich - Físico brasileiro.

RESUMO

Esse estudo baseia-se na investigação e análise da potencialidade de implantação de sistemas bioenergéticos nos setores de transporte público nacional e na indústria de arroz do estado do Rio Grande do Sul (RS), grande geradora de resíduos agroindustriais. Em ambos os setores são avaliadas as variáveis ambiental, de emissão de poluentes e aproveitamento de resíduos, econômica, de custos de implantação ou economia com combustível e por fim, a eficiência de conversão energética dos sistemas empregando motores de combustão interna. Nesses sistemas, combustíveis compostos por metano, biogás, hidrogênio e gás de síntese (*syngas*) são comparados a blends biogás-*syngas*, metano-hidrogênio e biogás-hidrogênio. Como principais resultados, constatou-se que o Brasil gera cerca de 415.886 Nm³/h de CH₄ em aterros sanitários, capaz de abastecer mais de 120.000 ônibus, superior à frota nacional real, estimada em 107.000 veículos. Com a aplicação de blends compostas por 20% de hidrogênio, esse potencial sobe para mais de 170.000 veículos que poderiam ser atendidos. Operando em condições de mistura magra ($\lambda=1,7$) com 20% de H₂ (vol.) em HBio95, as emissões de NO_x foram iguais a 0.036 g/kWh, uma redução expressiva quando comparada a 7,66 g/kWh em mistura estequiométrica, além de aumento de eficiência (η_i) de 23 para 26%. Já a análise econômica apontou que, com o uso dos gases, durante o período de vida útil de um ônibus, R\$1.183.779,31 deixariam de ser gastos com diesel. No caso das indústrias de arroz, o estado do RS pode gerar 2,17E+04 MWh por ano de energia elétrica aproveitando o biogás, cuja vazão diária calculada foi de 1,7E+04Nm³. O estudo de caso realizado na empresa n° 5 localizada na cidade de Pelotas permitiu verticalizar a análise, onde constatou-se que a produção de biogás no reator *UASB*, se aproveitada em sistema de cogeração, produz uma receita de R\$221.265,00/ano somente com a energia elétrica gerada e que deixaria de ser adquirida da concessionária local. Utilizando o biogás (70% CH₄), o aumento do valor de λ de 1 para 1.25 leva a 30,57% e 65,32% de redução das emissões de CO e NO_x, em g/kWh, além de aumento da eficiência indicada.

Palavras-chave: Biogás. Hidrogênio. *Syngas*. Emissões. Potencial energético. Aproveitamento de resíduos. Indústria de arroz. Transporte.

ABSTRACT

This study is based on the investigation and analysis of the potential of bioenergy systems implementation in the national public transport and the rice industry sector in the Rio Grande do Sul state (RS), the major generator of agroindustrial waste. In both sectors the following variables are evaluated: environmental, consisting the pollutant emissions and use of waste; economic, consisting cost of implementation or fuel economy and; the energy conversion efficiency of the systems based on internal combustion engines. In these systems, fuels composed of methane, biogas, hydrogen and synthesis gas (syngas) are compared to blends biogas-syngas, methane-hydrogen and biogas-hydrogen. As main results, it was verified that Brazil generates about 415,886 Nm³/h of biogas in landfills, which could supply more than 120,000 buses, higher than the actual national fleet, estimated at 107,000 vehicles. Considering the application of blends with 20% of hydrogen, this potential rises to more than 170,000 vehicles that can be served. Operating at lean mixture ($\lambda = 1,7$) with 20% H₂ (vol.) in HBio95, NO_x emissions were equal to 0.036 g/kWh, significant reduction when compared to 7.66 g/kWh in stoichiometric mixture and increase in efficiency (η) from 23 to 26%. The economic analysis pointed out that, with the use of the gases, during the useful life of a bus, R\$ 1,183,779.31 would no longer be spent on diesel. In addition to NO_x reduction, avoided CO₂ emissions and absence of particulate matter can be cited as advantages if diesel is replaced by biofuels. In the case of the rice industries, the state of RS can generate 2.17E+04 MWh per year of electricity using biogas, whose calculated daily flow was 1,7E+04 Nm³. The case study of the company n° 5 located in the city of Pelotas allowed the verticalization of the analysis, where it was verified that the biogas production in the UASB reactor, if used in a cogeneration system, produces a revenue of R\$ 221,265.00/year only with the electric energy produced and that would no longer be acquired from the local concessionaire. Using the biogas (70% CH₄), increasing the value of λ from 1 to 1.25 leads to 30.57% and 65.32% reduction of CO and NO_x emissions, in g/kWh, in addition to the indicated efficiency increase.

Keywords: Biogas. Hydrogen. Syngas. Emissions. Energy potential. Use of waste. Rice industry. Transport.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fontes para oferta interna de energia elétrica no Brasil – ano de 2014.	35
Figura 2 - Produção de biogás com o tempo.	39
Figura 3 - Motor de ignição por centelha a quatro tempos.	48
Figura 4 - Sistema <i>CHP</i> para geração de calor e eletricidade.	49
Figura 5 - Reator <i>UASB</i>	61
Figura 6 - Fluxograma das etapas do estudo de potencial energético da Fase I – setor de transporte público.	66
Figura 7 - Fluxograma das etapas do estudo de potencial energético da Fase I – indústrias de arroz parboilizado.	67
Figura 8 - Etapa experimental (Fase II).	68
Figura 9 - Sistema Experimental I.	100
Figura 10 – Visão geral do sistema (esquerda) e motor SI acoplado a motor elétrico (direita).	101
Figura 11 - Cilindros e reguladores de gás.	101
Figura 12 - Analisador de gases de exaustão SAXON INFRALYT EL (esquerda) e analisador de gases combustíveis SICK MAIHAK S710 (direita).	102
Figura 13 - Analisador de gases de exaustão CAPELEC CAP 3201. .	102
Figure 14 - CO ₂ emissions per MWh generated in Brazil.	75
Figure 15 - Potential supply. 1) Current fleet; 2) Potential fleet.	82
Figure 16 - Lost energy by the water wasted for the four largest hydroelectric plants in Brazil in the year 2016.	84
Figure 17 - Potential supply of the national bus fleet using only hydrogen, methane and diesel.	85
Figure 18 - The distance covered by gas-fuelled bus using the same volume of different fuels.	88
Figure 19 - Increase in fuel mass (with respect to CH ₄ as base fuel) to cover the same distance using different gas mixtures.	88

Figure 20 - Potential supply with the mixtures HBio95 and HBio60. 1) Additional supply with H₂; 2) Additional effect on the total fleet supplied only with CH₄. 89

Figure 21 - Indicated efficiency (left) and COV_{IMEP} (right). 107

Figure 22 - Specific emission of HC (left) and NO_x (right). 108

Figure 23 - Specific emission of CO (left) and combustion time (right). 109

Figure 24 - In-cylinder max temperature for each fuel..... 111

Figure 25 - Pumping losses reduction (left) and in cylinder pressure (right). 112

Figure 26 - Thermal, electrical and total energy from biogas potential in Rio Grande do Sul state. 136

Figure 27 - Thermal, electrical and total energy from syngas potential in Rio Grande do Sul state. 137

Figure 28 - Total electrical energy from biogas to three cities with the greatest potential. 137

Figure 29 - Actual scenario in rice industries. 140

Figure 30 - Chemical energy balance of the industry 5. 140

Figure 31 - First scenario propose using biogas. 141

Figure 32 - Biogas energy balance to industry 5: Sankey diagram. 143

Figure 33 - NVP and payback time. 146

Figure 34 - Additional scenario propose using biogas and syngas. 147

Figure 35 - Flow and chemical energy from syngas to industry 5. 148

Figure 36 - Energy balance in industry 5 using syngas as energy 148

Figure 37 - Sankey diagram energy using syngas to industry 5. 149

Figure 38 - Specific emission of CO to methane (left) and to biogas (right). 157

Figure 39 - Specific emission of CO to syngas1 (left) and to syngas 2 (right). 158

Figure 40 - Specific emission of HC to methane (left) and to biogas (right). 159

Figure 41 - Specific emission of HC to syngas 1 (left) and to syngas 2 (right). 160

Figure 42 - Specific emission of NO _x to methane (left) and to biogas (right).....	161
Figure 43 - Specific emission of NO _x to syngas1 (left) and to syngas 2 (right).....	162
Figure 44 - COV of IMEP to methane (left) and to biogas (right).	163
Figure 45 - COV of IMEP to syngas 1 (left) and to syngas 2 (right). .	164
Figure 46 - Indicated efficiency to methane (left) and to biogas (right).	165
Figure 47 - Indicated efficiency to syngas 1 (left) and to syngas 2 (right).	166
Figure 48 - Electrical energy generation efficiency (left) and electrical power generation (right).	166
Figure 49 - Effect of Syngas1 and Syngas 2 additive to Bio70 on the calorific value.	167
Figura 50 – Esquema integrador da tese.	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos RSU no Brasil	38
Tabela 2 - Resíduos sólidos urbanos coletados por região e Brasil.....	38
Tabela 3 - Composição média, poder calorífico e qualidade do gás de síntese produzido em diferentes tipos de reatores	45
Tabela 4 - Limites de emissão em g/kWh da fase P7	58
Tabela 5 - Caracterização físico-química do efluente da parboilização.....	62
Table 6 - Evolution of the energy matrix of Brazil 2011-2015 (%)	74
Table 7 - Potential of biogas production for 27 Brazilian states.....	80
Table 8 - Biogas production for each Brazilian region.....	81
Table 9 - Wasted water (m ³) and energy (J) of the four largest Brazilian hydroelectric plants in the year 2016.....	85
Table 10 - Calorific value of air fuel mixture	87
Table 11 - Supplied buses with addition of H ₂ in the mixture.....	89
Table 12 - Final composition in the mixtures of gases	89
Table 13 - Biomethane installation and eletrolysis production costs....	93
Table 14 - Lambda value (λ) to each investigated blend	106
Table 15 - Composition of products during gasification (vol %)	121
Table 16 - Energy demand to parboiling process	122
Table 17 - Energy required to drying process using different sources	124
Table 18 - Monitored COD to industry number 5	135
Table 19 - Total and parboiled rice production, biogas and syngas flow and thermal and electric energy potential by industry.....	138
Table 20 - Energy balance in industry 5 using methane as energy.....	141
Table 21 - Methane production using different methodologies.....	142
Table 22 - Recommended data for energy studies.....	145
Table 23 - SRE to biogas energy source	145
Table 24 - Optimized combustion to Bio70 and Syngas 1 biofuels	168
Table 25 - Wasted water (m ³) and energy (J) of the 150 Brazilian hydroelectric plants in the year 2016.....	231
Table 26 - Total and parboiled rice production, biogas and syngas flow and thermal and electric energy potential by industry.....	234

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
HC	Hidrocarbonetos
H ₂	Hidrogênio
Bio60	Biogás com 60% de CH ₄ em vol.
Bio95	Biogás com 95% de CH ₄ em vol.
HBio60	Biogás enriquecido com hidrogênio Bio60
HBio95	Biogás enriquecido com hidrogênio Bio95
e _{dv}	Poder calorífico inferior da mistura de ar - combustível
LFG	Gás de aterro
HCNG	Gás natural enriquecido com hidrogênio
CH ₄	Metano
CI	Ignição por compressão
SI	Ignição por centelha
EGR	Confiabilidade da geração de energia
LHV	Poder calorífico inferior
SO ₂	Dióxido de enxofre
HPA	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
AFR	Fração ar/combustível
IMEP	Pressão efetiva média indicada
PM	Material particulado
RSU	Resíduo sólido urbano
Syngas	Gás de síntese
COV	Coefficiente de variação
ECU	Unidade de controle eletrônica
NPV	Valor do presente líquido
IRR	Taxa interna de retorno
GHG	Gases de efeito estufa
AD	Digestão anaerobia
COD	Demanda química de oxigênio
CHP	Combinet heat and power
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
LABEFLU	Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos
SUT	Silesian University of Technology

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

p	Pressão
t	Tonelada
T	Temperatura
λ	Lambda
R\$	Real
J	Joule
L	Litro
Kg	Quilograma
%	Porcentagem
m^3	Metro cúbico
j	Unidade energética
Nm^3	Normal metro cúbico
η	Eficiência
ρ	Densidade
α	Ângulo
Gg	Gigagrama
TWh	Terawatt-hora
KWh	Kilowatt-hora
g	Gramma

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1. OBJETIVOS	32
OBJETIVO GERAL	32
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
1.2. HIPÓTESES FORMULADAS	33
1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	33
2. REVISÃO DE LITERATURA	35
2.1. CENÁRIO ENERGÉTICO	35
2.2. BIOCOMBUSTÍVEIS	36
2.3. BIOGÁS.....	37
ATERROS SANITÁRIOS E A PRODUÇÃO DE BIOGÁS	37
2.4. HIDROGÊNIO.....	40
ASPECTOS GERAIS	40
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	41
INCENTIVOS E VANTAGENS AMBIENTAIS DA PRODUÇÃO E USO DO HIDROGÊNIO	43
2.5. GÁS DE SÍNTESE - <i>SYNGAS</i>	43
PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE COM GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA	44
2.6. BLENDA DE BIOCOMBUSTÍVEIS	45
2.7. SISTEMAS PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA EMPREGANDO BLENDA DE BIOCOMBUSTÍVEIS	47
MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA (MCI)	47
CHP GENSET PARA GERAÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA E ELÉTRICA (COGERAÇÃO) INDUSTRIAL	48
PARÂMETROS DE OTIMIZAÇÃO E CONTROLE DOS MOTORES	49
2.7.1.1 Relação ar-combustível (a/c).....	49
2.7.1.2 Ponto de Ignição	51

2.7.1.3	<i>COV of IMEP</i> – Coeficiente de variação da pressão efetiva média indicada	52
2.7.1.4	Taxa de compressão dos motores.....	53
	EMISSIONES DE GASES POLUENTES.....	53
2.7.1.5	Monóxido de carbono	53
2.7.1.6	Hidrocarbonetos.....	54
2.7.1.7	Óxidos de nitrogênio.....	54
2.8.	O SETOR DE TRANSPORTE PÚBLICO NO BRASIL.....	55
	HISTÓRICO E DADOS DA FROTA	55
	DESAFIOS ECONÔMICOS E AMBIENTAIS DO TRANSPORTE PÚBLICO.....	56
2.9.	INDÚSTRIAS DE PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ.....	59
	O ARROZ PARBOILIZADO NO BRASIL E NO RIO GRANDE DO SUL.....	59
	PRODUÇÃO, BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE GERADO	60
	A GERAÇÃO DE CASCAS E O POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE SYNGAS EM INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DE ARROZ.....	62
	A DEMANDA DE ENERGIA TÉRMICA E ELÉTRICA EM INDÚSTRIAS DE PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ	63
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1.	ASPECTOS GERAIS	65
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1.	ARTIGO 1: <i>POTENTIAL USE OF LANDFILL BIOGAS IN URBAN BUS FLEET IN THE BRAZILIAN STATES</i>	70
4.2.	ARTIGO 2: <i>METHANE-HYDROGEN FUEL BLENDS FOR SI ENGINES IN BRAZILIAN PUBLIC TRANSPORT: POTENTIAL SUPPLY AND ENVIRONMENTAL ISSUES</i>	70
4.3.	ARTIGO 3: <i>METHANE-HYDROGEN FUEL BLENDS FOR SI ENGINES IN BRAZILIAN PUBLIC TRANSPORT: EFFICIENCY AND POLLUTANT EMISSIONS</i>	95

4.4. ARTIGO 4: <i>POTENTIAL PRODUCTION OF BIOGAS AND HYDROGEN-RICH SYNGAS IN RICE PARBOILING INDUSTRIES IN BRAZIL: ELECTRIC AND THERMAL ENERGY</i>	114
5.1. ARTIGO 5: <i>EMISSION AND PERFORMANCE OF AN CHP SYSTEM OPERATING WITH DIFFERENT COMPOSITIONS OF METHANE AND HYDROGEN-RICH SYNGAS FOR INDUSTRIAL APPLICATION IN BRAZIL</i>	152
5. ANÁLISE INTEGRADORA E CONCLUSÕES	171
6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .	179
REFERÊNCIAS	181
ANEXOS	231

1. INTRODUÇÃO

Energia¹ é um dos pilares fundamentais para o desenvolvimento econômico de qualquer nação e necessária aos mais variados fins. Desde as atividades mais triviais executadas pelas pessoas até a fabricação de produtos empregando alta tecnologia a utilizam. Em termos históricos, Joseph Henry pontuava que os vários estágios do desenvolvimento da humanidade poderiam ser delineados através do controle progressivo sobre as fontes extra-somáticas de energia, enquanto Soddy afirmava que o fator fundamental da experiência humana também seria a energia, capaz de controlar a ascensão e a queda de sistemas políticos, a liberdade e a escravidão entre nações (AGUIAR, 2004).

Para Silva (2006), grandes esforços científicos centraram-se na tentativa da apropriação e controle da conversibilidade da energia, isto é, do seu processo de obtenção na conformação que melhor se ajuste às demandas. Desde a utilização do fogo para atender as necessidades primárias do homem, como aquecimento, alimentação e iluminação noturna (HÉMERY; BEBIER; DELÉAGE, 1993), até os dias que correm, a energia vem sendo extraída, transformada e utilizada para o bem-estar humano, seja do vapor, dos ventos fortes e até do brando movimento das zéfitas.

Com a Revolução Industrial, dá-se início a uma nova era, onde o carvão assume o posto de protagonista, seguido do surgimento do automóvel e exploração do petróleo (MATHIAS, 2008). Nesse cenário, o homem dominou a eletricidade, ampliando os horizontes para o uso final da energia. De acordo com Walter (2010), a matriz energética de produção de energia elétrica vem se modificando com o passar dos anos na tentativa de responder aos crescentes níveis de consumo. Variáveis e fatores como preocupação com o meio ambiente, desenvolvimento de tecnologias e disponibilidade de recursos definem as escolhas dos países para a composição de suas matrizes.

O Brasil possui aspectos muito particulares em relação à sua matriz energética. Dados do Ministério de Minas e Energia - MME (2015) apontam que a participação das energias renováveis na matriz de energia

¹ O conceito de energia é ainda hoje problemático e complexo. O Nobel da Física em 1965, Richard Feynman (1918-1988), dizia nas suas *Lectures on Physics*, nos anos sessenta, ser importante ter consciência que ‘não temos um conhecimento do que seja a energia’ (FEYNMAN 1966; COELHO, 2006).

do Brasil permaneceu entre as mais altas do mundo, superior a 74%, e apresenta crescimento, mesmo que discreto.

Ao considerarmos a produção nacional de petróleo, verifica-se um aumento de 8% em 2015, atingindo a média de 2,44 milhões de barris diários. Destaque para óleo diesel e gasolina que participaram com 40,9% e 19,2%, respectivamente, da produção total. Relativo ao consumo, somente o setor de transporte respondeu por 77,8% do aproveitamento final energético de óleo diesel (MME, 2015). Por outro lado, evidencia-se o crescente problema associado ao aumento na frota de veículos sobre o trânsito nas grandes cidades, levando a engarrafamentos e emissão de gases poluentes, que resultam em prejuízos econômicos, sociais e ambientais. No caso do ônibus, um dos principais meios de transporte público do país, a frota nacional é estimada em mais de 107 mil veículos (NTU, 2016). Esses fatos, somados aos compromissos de diversos países em reduzir as emissões de gases do efeito estufa (GEE), às incertezas quanto à evolução do preço do petróleo e à segurança energética, vêm criando um ambiente propício a transformações do sistema de transportes que permita seu crescimento de forma mais sustentável.

Contudo, dificuldades relacionadas a inserção de novas tecnologias e combustíveis encontra obstáculos em grande parte dos países. Esses entraves têm forte ligação com o enraizamento de uma extensa cadeia petrolífera na economia mundial, cuja principal razão de ser é o motor de combustão interna (EPE, 2014). Entretanto, intensifica-se cada vez mais o incentivo ao uso e desenvolvimento dos biocombustíveis (EPE, 2016; SEFI/UNEP, 2007).

Nesse sentido, uma das alternativas energéticas para o setor de transporte é tentar substituir gradativamente o diesel por combustíveis menos poluentes, aliando eficiência e resultados ambientais positivos. Como exemplos de biocombustíveis produzidos em larga escala para serem aplicados nesse setor, tem-se o biogás oriundo de aterros sanitários e o hidrogênio que pode ser produzido com a energia não turbinada de hidrelétricas. Estima-se que o Brasil produza anualmente mais de $3E+09$ Nm^3 de metano em seus aterros (NADALETI et al., 2015; NADALETI et al., 2017) e aproximadamente $2.76E+6$ ton de hidrogênio gasoso via energia descartada em usinas hidrelétricas, somente em 2016 (NADALETI et al., 2017). Com isso, além da possibilidade do uso isolado de cada uma dessas fontes de energia, a utilização combinada de blendas, além de maior potencial de abastecimento, possibilita o aproveitamento das características benéficas de cada combustível em relação aos aspectos de conteúdo energético e emissão de poluentes. Muito embora questões

técnicas relacionadas ao transporte e armazenamento desses combustíveis precisem ser solvidas, faz-se importante determinar e entender de que forma esses cenários podem ser viabilizados, levando em conta a capacidade nacional de produção de energia da biomassa e as tecnologias para conversão energética.

Por outro lado, considerando o setor industrial, este foi responsável por 32,5% do consumo de energia no país no ano base de 2015, de acordo com dados do MME (2016). Nesse ramo, inserem-se as indústrias de arroz. O Brasil está entre os maiores produtores mundiais desse cereal (USDA, 2015) e somente em 2013, foram produzidas 12 milhões de toneladas do grão (BRASIL, 2013a; BRASIL, 2013b). Nessa atividade, durante o beneficiamento, tanto resíduos sólidos como líquidos são formados. No primeiro caso, estima-se que do peso total de arroz que é beneficiado, 22% compõe-se de cascas (IRGA, 2014). No segundo, os efluentes são oriundos do processo de parboilização, onde para cada kg do cereal produzido, gera-se entre 0,83 L (FARIA et al., 2006) a 4 L de rejeitos líquidos (ABIAP, 2006).

Dessa forma, além do consumo de energia elétrica, as indústrias de parboilização necessitam de elevadas demandas de energia térmica para o processo de encharcamento, gelatinização e secagem do grão. Essa energia é geralmente advinda do processo de queima direta da casca (MAYER, HOFFMANN e RUPPENTHAL (2006). Contudo, essa técnica não possibilita o aproveitamento de gases para produção de energia adicional, uma vez que gera basicamente gás inerte, CO₂, que contribui para o efeito estufa. Para Chang e colaboradores (2003), uma produção industrial ideal deve ter aproveitamento total dos resíduos, ou emissão zero. Nesse sentido, as cascas e o efluente gerados podem ser empregados para a produção de gás de síntese e de biogás, respectivamente, cujo aproveitamento industrial pode ser feito como eletricidade e calor. A energia advinda dessas fontes além de atender a demanda industrial por energia térmica e elétrica, permite a comercialização do excedente elétrico e contribui com um processo de produção mais sustentável, uma vez que pode reduzir as emissões de gases poluentes e evitar a disposição incorreta ou subutilização desses resíduos. De acordo com Mayer (2009), é comum a queima não controlada da casca de arroz a céu aberto, emitindo grande quantidade de CO e CO₂ ou ainda, a disposição do excedente em terrenos e outros locais inapropriados (LUZZIETTI, 2015).

Nesse sentido, dois dos mais importantes ramos da economia brasileira, o setor de transportes e o industrial respondem por elevados índices de consumo de energia, seja na sua forma primária (petróleo) ou

secundária (eletricidade). Somente o setor de transportes respondeu por 32,2% do consumo de energia no país no ano base de 2015 (MME, 2016). Com isso, transformações e novas tecnologias energéticas para esses setores podem trazer benefícios econômicos e ambientais, além de contribuir para a diversificação da matriz energética nacional.

Relativo à geração de energia, no setor de transporte público, os ônibus empregam quase que em sua totalidade os motores de combustão interna, sejam esses de ignição por compressão ou por centelha. Já na produção combinada de eletricidade e calor, conhecida como cogeração (BEN, 2000), que vem se disseminando nas indústrias, turbinas a gás, motores *Stirling* e de combustão interna encontram larga aplicação, muito embora este último apresente eficiência global superior às outras tecnologias, chegando a valores de 80% (MIRANDA, 2003), além de eficiência elétrica superior (AZEVEDO, 2001; GUIMARÃES, 2002), custo competitivo e instalações compactas (CAMUS e EUSÉBIO, 2006).

Além disso, para combustíveis consagrados, como diesel, gasolina e álcool, por exemplo, aspectos relacionados à eficiência de conversão energética do motor, avanço ou atraso da ignição, misturas ar/combustível e sua relação com a emissão de gases poluentes são amplamente pesquisados (FAYYAZBAKHSH e PIROUZFAR, 2017; KOBERSTEIN, PLETKA e VÖLKER, 1982; IODICE et al, 2016; ZAREE e KAKAEE, 2013). Por outro lado, a utilização de blindas de novos combustíveis em motores, especialmente biocombustíveis, ainda precisa se desenvolver, uma vez que sua utilização é mais recente e nem todos os aspectos de eficiência e emissão estão esclarecidos.

No lado do planejamento energético e das pesquisas sobre potencial de produção de energia limpa, em geral os estudos analisam casos isolados, como aterros sanitários municipais (REGATTIERI, 2009; FIGUEIREDO, 2009) ou o estudo de caso de uma usina hidrelétrica (MIGUEL e VILLASBOA, 2012), entre outros. Nenhuma proposta foi reportada na literatura onde o levantamento de potencial da energia a partir da biomassa fosse feita em nível nacional e estadual, integrada aos aspectos de eficiência e emissão desses biocombustíveis empregando tecnologias de conversão.

Do exposto, considerando-se a necessidade do Brasil passar por mudanças no setor energético, onde inclui-se a indispensável expansão do parque gerador, além da intensa fiscalização para o controle da poluição ambiental, torna-se importante apresentar alternativas de produção de energia eficiente e limpa. Nesse viés, os fatores supramencionados justificam esta pesquisa sobre o potencial de produção

e aperfeiçoamento de bicomcombustíveis em setores importantes da economia brasileira. Assim, essa tese dividiu-se em dois objetivos principais: No primeiro deles, realizado no laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos – LABEFLU, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – ENS da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, em parceria com a Faculdade de Engenharia Química da *Universidad Autonoma de Barcelona* – Espanha, desenvolveu-se um estudo sobre o levantamento do potencial e proposição da utilização de blendas de biogás, hidrogênio e *syngas* produzidos com o aproveitamento de resíduos sólidos e líquidos no setor de transporte público de 27 estados do Brasil e na agroindústria de arroz parboilizado do estado do Rio Grande do Sul, com a finalidade de substituir gradualmente o diesel fóssil no primeiro e reduzir a dependência de energia elétrica no segundo.

Considera-se importante destacar o histórico do ENS no desenvolvimento de estudos de potencial energético em aterros sanitários do estado de Santa Catarina. No ano de 2009, Belli Filho e colaboradores coordenaram uma pesquisa publicada sob o título: “Inventário do potencial de geração de metano no estado de Santa Catarina”. Os autores avaliaram o potencial de produção de gás metano a partir de dejetos animais, esgotos sanitários, resíduos sólidos urbanos e efluentes industriais em Santa Catarina. Para aterros sanitários do estado, previu-se um potencial de 377.000 m³ de CH₄/dia no ano de 2009, valor bastante similar ao calculado nessa tese para o ano de 2016, com potencial de aproximadamente 350.000 m³ de CH₄/dia. Baseado no estudo desenvolvido para esse estado, um dos objetivos dessa tese foi expandir esse potencial em nível nacional.

No caso das indústrias de arroz, realizou-se uma verticalização da análise em uma das cooperativas, como estudo de caso, onde os aspectos relacionados ao balanço entre demanda e produção energética, custos e viabilidade de implantação do sistema de geração puderam ser discutidos e analisados em maiores detalhes.

Após a geração dos dados de potencial energético, uma parceria entre a UFSC e a *Faculty of Energy and Environmental Engineering* da *Silesian University of Technology*, na Polônia, permitiu a evolução do segundo objetivo da tese, através do desenvolvimento de um sistema de testes composto por um motor de ignição por centelha acoplado a um gerador elétrico e um trocador de calor, denominado Sistema Experimental I, o que viabilizou as análises de emissão de poluentes e eficiência de conversão energética do motor com relação à produção de energia térmica, elétrica e mecânica para cada cenário, empregando tanto

os biocombustíveis puros, metano, biogás, hidrogênio e *syngas*, quanto diferentes proporções nas blends, denominadas HBIO95, HBIO60 e SynBio70, para o setor de transporte e arrozeiro, respectivamente. Na análise da utilização do sistema para cogeração industrial, o motor operou em rotação de 1.500 rpm, com variações nos parâmetros de avanço do ângulo de ignição e misturas ar/combustível, buscando-se tanto otimizar a geração de energia quanto reduzir as emissões. Já para o setor de transportes, como a substituição da frota movida à diesel depende de um aumento na eficiência dos motores *SI* movidos a gás, objetivou-se ampliar o limite de combustão das misturas ar-combustível base com a adição de H₂. Os combustíveis utilizados, tanto em proporção quanto em composição, foram simulados de acordo com os resultados obtidos a partir do estudo de potencial energético da primeira parte da tese.

1.1. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Determinar o potencial energético do aproveitamento de resíduos, emissão de poluentes e eficiência de sistemas bioenergéticos empregando biogás, hidrogênio e gás de síntese no setor de transporte público e na agroindústria de arroz parboilizado.

Objetivos específicos

- I. Determinar o potencial de produção de biogás de aterros sanitários e hidrogênio de energia secundária de hidrelétricas em 27 estados do Brasil e estimar a capacidade de abastecimento do setor de transporte público brasileiro, custos e economia com diesel;
- II. Determinar o potencial de produção de energia térmica e elétrica a partir de biogás e gás de síntese oriundos do aproveitamento de resíduos sólidos e líquidos nas indústrias de parboilização de arroz do estado do Rio Grande do Sul;
- III. Avaliar técnica-economicamente a implantação de um sistema de produção de calor e eletricidade com o aproveitamento de biogás e *syngas* em uma indústria de parboilização de arroz;
- IV. Investigar o comportamento de sistemas de conversão energética (motores *SI*) aplicados ao setor de transporte público e agroindustrial de arroz operando com biogás, hidrogênio e *syngas* sob os aspectos de emissões ambientais e eficiência energética.

1.2. HIPÓTESES FORMULADAS

Como hipótese global deste trabalho, entende-se que o Brasil possui capacidade para produzir biocombustíveis a partir de resíduos líquidos e gasosos com alto valor energético, que apresentam ampla possibilidade de aproveitamento em dois importantes setores da economia brasileira, como o de transportes e o industrial. Além disso, tem-se a mitigação dos impactos ambientais negativos causados pelo subaproveitamento desses resíduos. Perante aos objetivos propostos, considera-se que esta pesquisa está baseada nas seguintes hipóteses:

- O Brasil apresenta elevado potencial de produção de biogás a partir de aterros sanitários e H_2 com a energia secundária descartada em hidrelétricas, capaz de abastecer completamente a frota nacional de ônibus através do uso de blendas de biocombustíveis;
- O Rio Grande do Sul, maior produtor nacional de arroz, apresenta elevada capacidade de produção de energia térmica e elétrica com a utilização de biogás e *syngas* a partir do aproveitamento de resíduos industriais sólidos (cascas) e líquidos (efluentes da parboilização);
- É possível aumentar a eficiência de motores com adição de H_2 ao biogás, incentivando seu uso tanto no setor industrial quanto de transportes, reduzindo a compra de energia elétrica no primeiro e diminuindo as emissões atmosféricas e custos com diesel no segundo.

1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE

A presente tese está dividida em 5 partes principais, sendo que primeira delas, “Introdução” apresenta a contextualização do trabalho, caracterizando o tema dessa pesquisa, os objetivos do estudo, bem como as hipóteses formuladas. Na segunda parte, é apresentado o estado da arte da pesquisa proposta, seus avanços e desafios. O tópico três apresenta a metodologia e os materiais utilizados para o desenvolvimento dessa tese. Os resultados são divididos em 4 Capítulos compostos por cinco artigos submetidos e publicados em periódicos científicos. Os dois primeiros capítulos são relacionados ao estudo de potencial energético, emissões de poluentes e eficiência de sistemas de conversão energética para o setor de transporte público nacional e os dois últimos capítulos avaliaram os mesmos aspectos, porém, considerando as indústrias de parboilização de arroz do estado do Rio Grande do Sul, conforme segue:

O Capítulo I apresenta uma simulação da produção nacional de biogás de aterros sanitários de 27 estados do Brasil, além da capacidade

de abastecimento da frota nacional de ônibus e a economia gerada com o diesel combustível. Como cenário alternativo, simulou-se a produção de hidrogênio proveniente da energia secundária das plantas hidrelétricas do país para abastecimento da frota, tanto com os combustíveis isolados quanto com misturas. Os resultados desse capítulo foram publicados em 2015 no periódico *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, A1 em Engenharias 1, fator de impacto 8,01, no evento *Energy Systems Conference 2016* - Londres e em 2017 no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*, A1 em Engenharias 1, fator de impacto 3.205.

O terceiro artigo contempla o Capítulo II, onde realizou-se uma análise experimental da emissão de poluentes, quais sejam, CO, HC e NO_x de um motor SI operando com blendas de biogás e hidrogênio. Além disso, buscou-se aumentar sua eficiência para efetiva substituição no setor de transporte público baseando-se em dados experimentais desenvolvidos no *Department of Energy and Environmental Engineering* da *Silesian University of Technology*, Polônia. Este estudo foi publicado em 2017 no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*.

No Capítulo III passa-se para um estudo de aproveitamento de efluentes líquidos de indústrias de parboilização do estado do Rio Grande do Sul e determinação do potencial de geração de biogás, uma vez que o estado é o maior produtor nacional do grão e conta com 50 arrozearias. Além disso, avaliou-se a capacidade de geração de gás de síntese a partir das cascas provenientes do beneficiamento do grão. O objetivo foi determinar a capacidade do estado de produzir energia térmica e elétrica utilizando essas fontes em sistemas de cogeração CHP. Uma verticalização da análise foi feita em uma das indústrias, abordando questões econômicas e ambientais em diferentes cenários. Os resultados foram submetidos para publicação em 2017 no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*.

O quinto e último artigo da tese compõe o Capítulo IV e avalia experimentalmente o comportamento de um sistema composto por um motor de ignição por centelha conectado a um gerador elétrico e analisador de gás. O objetivo foi avaliar a operação de um conjunto CHP para geração de energia elétrica e térmica industrial. Também foram analisados aspectos relacionados às emissões de gases poluentes e a eficiência do motor operando com composição típica de biogás e gás de síntese de indústrias de beneficiamento de arroz. Este estudo foi submetido para publicação em 2017 no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*.

A parte final apresenta as conclusões e a análise integradora.

2. REVISÃO DE LITERATURA

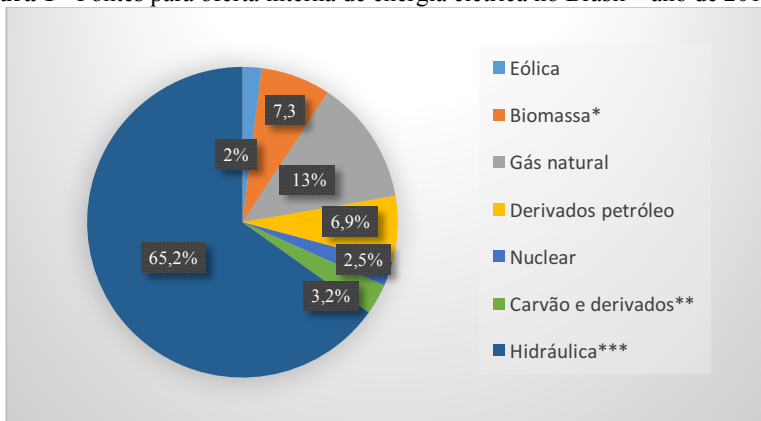
2.1. CENÁRIO ENERGÉTICO

A maior parte da energia utilizada no planeta é advinda de origem não renovável e diante disso, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas buscando novas e alternativas fontes de energia, visando diminuir os impactos ambientais causados pelos combustíveis fósseis e propiciando maior segurança energética frente às grandes variações no preço do petróleo (SANTOS et al. 2012).

A energia desempenha papel fundamental no mundo globalizado, afetando diretamente aspectos de desenvolvimento social, econômico e ambiental (AMIGUN et al. 2008). Neste contexto, o Brasil apresenta condição energética privilegiada, visto que desde a década de 50 as decisões políticas relacionadas às questões energéticas foram voltadas à redução da dependência externa e à valorização dos recursos disponíveis no país (PIQUET e MIRANDA, 2009).

A matriz de geração de energia elétrica no Brasil é baseada em mais de 65,2% na energia hidrelétrica. Assim, afirma-se que aproximadamente 75% da matriz elétrica do Brasil é composta por fontes renováveis (MME, 2015). Na Figura 1 apresenta-se a oferta interna de energia elétrica no país:

Figura 1 - Fontes para oferta interna de energia elétrica no Brasil – ano de 2014.



Fonte: Adaptado de MME (2015).

*Inclui bagaço de cana, lixiviado e outras recuperações; **Inclui gás de coqueria;

***Inclui importação de eletricidade.

Em relação ao consumo, o setor residencial apresentou crescimento de 5,7%. O setor industrial registrou uma queda de 2,0% no consumo de eletricidade em relação ao ano anterior. Os demais setores – público, agropecuário, comercial e transportes – quando analisados em bloco apresentaram variação positiva de 7,0% em relação ao ano anterior. O setor energético cresceu 4,8%. Em 2014, a capacidade total instalada de geração de energia elétrica do Brasil (centrais de serviço público e autoprodutoras) alcançou 133.914 MW, acréscimo de 7.171 MW. Na expansão da capacidade instalada, as centrais hidráulicas contribuíram com 44,3%, enquanto as centrais térmicas responderam por 18,1% da capacidade adicionada. Por fim, as usinas eólicas e solares foram responsáveis pelos 37,6% restantes de aumento do grid nacional (MME, 2015).

2.2. BIOCOMBUSTÍVEIS

A descoberta do petróleo e de toda a sua potencialidade energética desencadeou no início do século XX uma nova Revolução Industrial gerando mais poluição. Essa fonte de energia é demasiadamente limitada e seu uso exacerbado conduz, de fato, aos impactos grandiosamente negativos no ambiente. Em uma posição conservacionista, as fontes renováveis de energia foram as estratégias escolhidas por um grande número de países visando a busca de um substituto ao petróleo e que, principalmente, reduza os impactos por ele causados. Nessa estratégia inserem-se os biocombustíveis.

De acordo com Tolmasquim (2003), biocombustível pode ser definido como todo produto útil para a geração de energia, obtido total ou parcialmente de biomassa. Seu processo de industrialização teve início na Europa nos anos 90, tornando-se o principal mercado produtor e consumidor de biocombustível puro ou em mistura com o óleo diesel. Também outros países como os Estados Unidos, a Argentina, a Austrália, o Canadá, as Filipinas, o Japão, a Índia, a Malásia, Taiwan, assim como o Brasil empregam significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias, estimulando o uso e a produção de biocombustíveis (MOURA, 2008).

Nesse trabalho são citados alguns dos mais importantes biocombustíveis nacionais, como biogás, hidrogênio e gás de síntese.

2.3. BIOGÁS

É possível definir várias fontes de energia, entre as quais as energias renováveis, onde se insere o biogás, formado a partir da degradação anaeróbia da matéria orgânica (KROFF, 2006).

O biogás pode ser considerado um recurso renovável muito promissor que pode contribuir para a redução da poluição ambiental e auxiliar na estabilidade e segurança energética de uma nação (CHAEMCHUEN et al. 2013; LIU et al. 2015). A produção do biogás normalmente está relacionada a uma mistura de gases que se forma a partir da degradação microbiológica de resíduos orgânicos urbanos e agroindustriais como: resíduos animais e domésticos, resíduos de culturas, lodos de esgoto e aterros (AMINI e REINHART, 2011). Conforme SILVA (2009), o biogás é composto principalmente por metano. Os seus demais constituintes são o dióxido de carbono em menores proporções, além de outros, gás sulfídrico e nitrogênio, ou seja: CH₄: 50 – 80%; CO₂: 25 – 50%; N₂: 0 – 7%; O₂: 0 – 2%; H₂S: 0 – 3%; NH₃: 0 – 1%; H₂: 0 – 1%; outros: 1 – 5%.

No Brasil, diversos estudos de viabilidade da utilização do biogás como fonte alternativa de energia e utilização de resíduos de aterro para conversão em energia elétrica ou produção de combustível veicular são realizados (SALOMON e LORA, 2009; BARROS et al., 2014; NADALETI et al., 2015; NOGUEIRA et al., 2015). No entanto, o aumento da parcela representativa deste combustível na atual matriz energética do país ainda é insignificante e não apresenta previsão de grande salto.

Aterros sanitários e a produção de biogás

A Lei da Política Nacional dos Resíduos Sólidos número 12.305/2010 foi um marco ambiental e contém instrumentos importantes para permitir o avanço necessário ao país no enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos. Essa Lei procura organizar a forma como o lixo é tratado e exigir dos setores responsáveis pela geração o cumprimento de deveres quanto à sua disposição, especialmente no que se refere aos aterros sanitários.

Nesse sentido, vários fatores influenciam a composição dos Resíduos Sólidos Urbanos - RSU nos municípios, variando de acordo com o número de habitantes, o nível educacional da população, o poder de

compra, o nível de renda familiar, os hábitos e costumes e as condições climáticas.

O RSU é composto de matéria orgânica degradável (descarte de alimentos e legumes), matéria não degradável como plástico, vidro, couro, metal e outros (LINO E ISMAIL, 2011). A Tabela 1 mostra a composição típica dos RSU no Brasil:

Tabela 1 - Composição dos RSU no Brasil

Material	Participação (%)
Metais	2,9
Papel	13,1
Plástico	13,5
Vidro	2,4
Matéria Orgânica	51,4
Outros	16,7
Total	100

Fonte: Abrelpe (2016).

Os principais componentes dos resíduos encontrados no Brasil são orgânicos, plásticos e papel, que contribuem com 78 % do lixo (em peso). Analisando-se a Tabela 2 pode-se observar que o RSU brasileiro tem uma boa percentagem de compostos orgânicos, que irão produzir mais biogás. Por outro lado, os produtos orgânicos têm 60 % de umidade, reduzindo o poder calorífico inferior (PCI), que é variável importante no processo de incineração (LEME, 2010). A partir da Tabela 2 é possível observar a quantidade de RSU recolhidos por região e por todo o país:

Tabela 2 - Resíduos sólidos urbanos coletados por região e Brasil

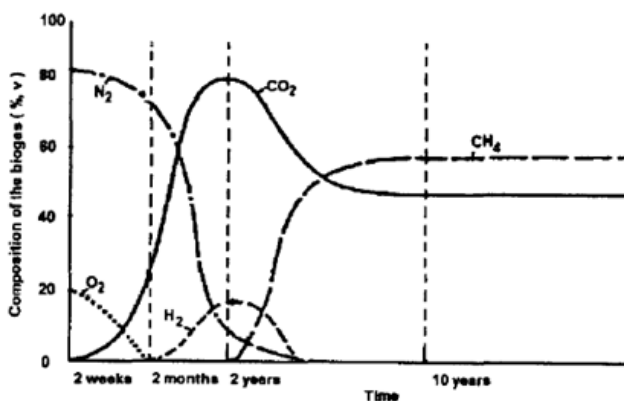
Regiões	2015-RSU total (t/dia)	2016-RSU total (t/dia)
Norte	12.692	12.500
Nordeste	43.894	43.355
Centro-Oeste	16.217	15.990
Sudeste	104.631	102.620
Sul	21.316	20.987
Brasil	198.750	195.452

Fonte: Abrelpe (2016).

A região sudeste responde pela maior quantidade de RSU gerados, seguida da região nordeste e região sul do Brasil.

A partir da Figura 2, é possível observar o perfil da produção de biogás nos aterros sanitários em função do tempo, apresentando uma produção estacionária de metano (CH_4), após o décimo ano de operação, fato interessante se relacionado com a sua vida útil, que é de cerca de 15 a 20 anos. Muito embora existam reações químicas conhecidas que descrevem o processo de digestão anaeróbica no aterro como uma função de determinados parâmetros como temperatura, umidade, composição dos resíduos descartados e da diversidade de substratos para degradação microbiológica (BOVE e LUNGHI, 2006; SEVIMOGLU e TANSEL, 2013), na prática, a quantidade de líquido percolado processado nos digestores é o principal parâmetro de controle para a produção de biogás, ou seja, o aumento de sua produção ocorre quando há maiores taxas de processo de digestão (KUWAHARA et al., 1999):

Figura 2 - Produção de biogás com o tempo.



Fonte: Lima (1985).

O volume diário de CH_4 , obtido a partir dos aterros de uma determinada cidade, pode ser estimado como o produto da população da cidade, a produção diária per capita de resíduos urbanos, a participação de material orgânico entre os resíduos, o volume de CH_4 gerado por unidade de peso de material orgânico e a relação de recuperação de CH_4 nos aterros sanitários. Dados com relação à população em cada estado brasileiro são fornecidos pela ABRELPE e pelo IBGE anualmente, bem

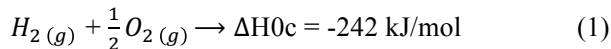
como estatísticas com relação ao total de resíduos sólidos produzidos e a fração de matéria orgânica, o que permite estimar a produção de biogás.

2.4. HIDROGÊNIO

Aspectos gerais

Considerado com elevado potencial de vetor energético, o hidrogênio tem figurado como um substituinte promissor dos combustíveis fósseis, uma vez que apresenta alta densidade energética, aproximadamente 2,75 vezes maior que o petróleo, por ser inesgotável, já que o elemento hidrogênio em maior quantidade no mundo (75%), e por sua pegada ambiental, já que na sua combustão é liberada apenas energia e vapor de água (BOTTA, 2012).

A principal razão do interesse pelo hidrogênio é que a sua queima libera muita energia (242kJ/mol, ou 121kJ/g) e tem como subproduto a água, Equação (1):



Franco (2009) afirma que recentemente o hidrogênio vem sendo desenvolvido para tecnologias de produção de energia limpa, uma vez que ele pode ser oriundo de diversas fontes como hidrocarbonetos e água, a um custo significativo.

Contudo, o hidrogênio é um elemento que praticamente não existe livre na natureza, de forma que o gás hidrogênio é antes um vetor energético do que uma fonte de energia. O hidrogênio apresenta-se como um gás inodoro e incolor, na pressão e temperatura ambiente, com ponto de evaporação igual a $-252,77 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade de $70,99 \text{ g.l}^{-1}$ (FERREIRA PINTO, 2009).

Comparado a outros energéticos líquidos e gasosos, o hidrogênio tem elevado poder calorífico, sendo o maior de todo e qualquer combustível já utilizado, com valor igual a $141,86 \text{ KJ/g}$ a 25° e 1 atm , comparado com $55,53 \text{ KJ/g}$ do metano nas mesmas condições (SANTOS, 2008).

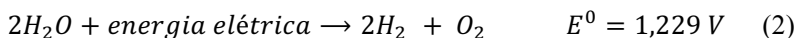
Contendo tais propriedades, o hidrogênio apresenta a maior relação energia por peso de todos os combustíveis: 1 kg de hidrogênio contém a mesma quantidade de energia de $2,1 \text{ kg}$ de gás natural ou $2,8 \text{ kg}$ de gasolina. A energia em relação ao volume alcança cerca de $\frac{1}{4}$ daquele do petróleo e $\frac{1}{3}$ daquele para o gás natural. Já a água consiste de $11,2\%$ de hidrogênio em peso (FERREIRA PINTO, 2009).

Produção de hidrogênio

Dentre as fontes geradoras de hidrogênio, Ferreira Pinto (2009) destaca que essa é uma das vantagens da sua utilização como uma infraestrutura de energia, dada a diversidade de fontes energéticas para obtê-lo. Contudo, uma vez que esse gás é quimicamente muito ativo, raramente permanece sozinho como um único elemento (H_2).

Para a separação do hidrogênio estão disponíveis diversos processos; em laboratório é obtido pela reação de ácidos com metais ou industrialmente com eletrólise da água, decomposição da amônia ou metanol e reações de carvão ou hidrocarbonetos com vapor de água a alta temperatura (ESTÊVÃO, 2008).

No processo de eletrólise da água, ocorre a quebra de sua molécula em hidrogênio e oxigênio na presença de eletricidade, de acordo com a seguinte Equação:



O valor da voltagem necessária pode ainda ser diferente, a depender da razão de voltagem do eletrolisador, ou seja, 1,229 V é a energia mínima. Uma vez que a água pura não conduz corrente elétrica, faz-se necessária a adição um eletrólito para tornar o meio condutor e possibilitar a realização do processo. A ligação química entre os átomos de oxigênio e hidrogênio são quebradas quando se aplica uma força eletromotriz acima de um determinado potencial, resultando na produção de partículas carregadas (íons). A formação dos íons ocorre em dois polos: o ânodo, polarizado positivamente, e o cátodo, polarizado negativamente. Através do processo e com aplicação de uma voltagem de 1,229 V, o hidrogênio se concentra no cátodo e o ânodo atrai o oxigênio (SHERIF, BARBIR, VEZIROGLU, 2005); (SIRACUSANO, 2009); (IVY, 2004); (HALMEMAN, 2008).

Atualmente existem três tecnologias disponíveis para eletrolisadores: de eletrólito alcalino, de membrana de troca protônica – proton exchange membrane (PEM) – e de membrana de óxido sólido – solid oxide electrolyzer (SOE). Os eletrolisadores alcalinos são os mais difundidos atualmente pois foram mais testados. São compostos por dois eletrodos imersos em uma solução aquosa de KOH ou $NaOH$ (25% - 30%) e separados por uma membrana micro porosa permeável aos íons OH . Sua eficiência de operação varia de 47% - 82%, atingindo mais de 15 anos de vida útil e capacidade de produção de 1 a 500 Nm³/h (URSÚA;

GANDÍA; SANCHIS, 2012). Os eletrolisadores PEM surgiram para contornar algumas dificuldades que a solução alcalina possui como o aumento significativo na corrosão dos eletrodos em temperaturas acima de 100 °C (SØRENSEN, 2005). Os eletrolisadores SOE funcionam em altas temperaturas (600 °C a 900 °C), com eficiência maior que os dois anteriores, uma vez que a energia elétrica requerida diminui significativamente. Contudo, a dificuldade de encontrar materiais estáveis termicamente impede seu uso em larga escala (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012).

Nesse sentido, o sistema elétrico brasileiro, eminentemente hidrelétrico, reúne em suas usinas hidrelétricas os principais insumos necessários, isto é, água e eletricidade, considerando a quantidade de usinas hidrelétricas instaladas no Brasil que, de acordo com a Agência Nacional das Águas – ANA (2017) é de 150, o aproveitamento produtivo das perdas hidroenergéticas nessas usinas, caracterizadas como energia secundária, pode ser direcionado para a produção de hidrogênio.

Por exemplo, a ITAIPU apresentou no ano de 2003 uma disponibilidade de 4.113.350 MWh em energia vertida turbinável. Com essa energia, utilizada em um eletrolisador com uma eficiência na conversão da ordem de 5 kWh/Nm³, poderiam ter sido produzidos cerca de 822.670.000 Nm³ de hidrogênio, equivalente a 73.941,58 toneladas. Esse hidrogênio seria suficiente para abastecer durante um ano (12.000 km) cerca de 535.808 veículos do tipo *HydroGen Liquid*, fabricado pela GM, baseado no modelo de série Zafira (TÜV, 2003). Considerando que o custo dessa energia é bem inferior ao da energia associada a contratos de fornecimento, existe a perspectiva de obter-se um produto viável economicamente, tendo em vista a importância do custo da energia no custo final do hidrogênio produzido (SILVA, E. P., 1991; GARCIA, 1999; HARRIS et al, 2001).

Para Miguel e Villasboa (2012), a energia vertida turbinável tem elevado potencial energético que, se aproveitado, eleva os índices de eficiência das usinas hidrelétricas. Os autores afirmam que o aproveitamento das oportunidades de melhorias de eficiência energética com a utilização desta energia que seria desperdiçada e toma uma dimensão especial neste novo momento global de busca por sustentabilidade, qualidade e quantidade de energia para o futuro. Produzir hidrogênio no Brasil, país privilegiado em termos de energia renovável cria um potencial encorajador de inserção dessa tecnologia no mercado, integrando a energia do hidrogênio definitivamente na matriz energética do país (MIGUEL E VILLASBOA, 2012).

Para Souza e Silva (2003), em um estudo realizado na usina de Itaipu, uma planta de hidrogênio com pequena capacidade de produção pode ser suprida totalmente com energia secundária. Já em plantas de hidrogênio com grandes capacidades de produção, em alguns meses do ano não há energia secundária suficiente, sendo que, neste caso, é necessário o uso de energia firme do sistema.

Incentivos e vantagens ambientais da produção e uso do hidrogênio

Com relação aos incentivos no Brasil para produção de hidrogênio, a partir de 2002, o Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) deu início ao desenvolvimento da economia do hidrogênio no país. Dessa forma, o MCT realizou a classificação para as competências científicas e tecnológicas referentes à tecnologia do hidrogênio, bem como pesquisas na área da produção de hidrogênio e de células a combustível realizadas em diferentes instituições, com apoio financeiro de agências de pesquisa ou empresas (LABORDE et al., 2010). No Brasil, a aplicação do hidrogênio como forma de geração de energia ainda é pequena, sendo que sua produção é consumida quase que totalmente no setor industrial. Sua aplicação nessa área, por sua vez, tem expressividade no país e em 2002, por exemplo, alcançou 425 mil toneladas.

No ano de 2004, a Petróleo Brasileiro S/A (PETROBRAS), uma empresa de capital aberto, cujo acionista majoritário é o Governo do Brasil produziu mais de 180 mil toneladas de hidrogênio (FOSTER et al., 2011). Há evidências, segundo os autores, de que o país se tornará o maior produtor de hidrogênio do mundo, se considerarmos nossa capacidade de produzir energia a partir de fontes renováveis.

Considerando as vantagens ambientais do uso do hidrogênio, segundo Almeida (2005), a tecnologia que utiliza as células a combustível gera emissões mínimas quando comparada com outras fontes energéticas. De acordo com o autor, a utilização de combustíveis fósseis gera 11,29 kg de emissões por 1.000 kWh, entre elas óxido de nitrogênio (NO_x), óxido de carbono (CO), óxido de enxofre (SO_x) e partículas, de energia gerada.

2.5. GÁS DE SÍNTESE - SYNGAS

A gaseificação de biomassa caracteriza-se como uma combustão incompleta, tendo como resultado a produção de gases combustíveis contendo monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e

traços de metano (CH_4). A essa mistura dá-se o nome de gás de síntese, ou *syngas*. O gás de síntese pode empregado no acionamento de motores de combustão interna, tanto de ignição por compressão quanto de ignição por centelha (RAJVANSI, 1986).

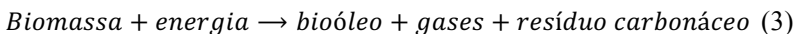
Praticamente qualquer fonte de carbono, tais como gás natural, óleos pesados, carvão e biomassa são capazes de produzir *syngas* (SOUZA, 2009). O gás natural constitui a principal matéria-prima para a produção de gás de síntese atualmente, devido à disponibilidade das reservas mundiais. Outro fator refere-se aos investimentos, que são cerca de 1/3 de uma planta baseada no carvão. Além do mais, eficiência maior na reforma do metano é evidenciada se comparada com a gaseificação do carvão, devido ao menor teor de hidrogênio presente neste (DRY, 2004).

O *syngas* apresenta-se como fonte potencialmente crescente de combustíveis verdes e também para a síntese de produtos químicos, desde que é um combustível de alta importância para a produção de eletricidade isenta de poluentes atmosféricos, como óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre. Sua flexibilidade e disponibilidade da base de recursos são a chave para a utilização atual e futura do gás de síntese e de seus componentes separadamente (WENDER, 1996).

Produção de gás de síntese com gaseificação da biomassa

Além da produção de *syngas* via gás natural, a gaseificação da biomassa pode viabilizar tanto a produção de combustíveis líquidos, principalmente para usos automotivos, quanto a geração de eletricidade em larga escala, bem como o gás de síntese. De acordo com Ramos et al. (2011), a biomassa é a única fonte renovável de material carbonáceo e a produção de combustíveis a partir desta fonte, seja biomassa residual ou não, pode reduzir ou mesmo anular as emissões de CO_2 .

Rezaiyan e Cheremisinoff (2005) afirmam que a gaseificação, processo termoquímico que envolve a conversão de material carbonáceo, produzindo gás combustível, voláteis, carvão e cinza, é a principal forma de se produzir gás de síntese a partir de biomassa, em temperatura mínima de $700\text{ }^\circ\text{C}$. A gaseificação é composta pela primeira etapa, denominada pirólise, onde os componentes dissociáveis e voláteis do combustível são vaporizados em temperaturas inferiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$, Equação (3):



Já na segunda etapa, o char pode ser gaseificado ($T > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) através de reações com ar e/ou vapor (KLASS, 1988). Dependendo do gaseificador empregado, diferentes composições de gás de síntese podem ser produzidas, utilizando como combustível a biomassa, Tabela 3:

Tabela 3 - Composição média, poder calorífico e qualidade do gás de síntese produzido a partir de biomassa em diferentes tipos de reatores

Modelo	Agente gaseificante	Composição média do gás de síntese (%)					PC MJ/m ³	Qualidade do gás
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂		
Fixo cocorrente	Ar	17	21	1	13	48	5,7	Média
Fixo cocorrente	O ₂	32	48	15	2	3	10,4	Boa
Fixo contra-corrente	Ar	11	24	9	3	53	5,5	Boa
Leito fluidizado	Ar	9	14	20	7	50	5,4	Baixa

Fonte: (Fonseca, 2009).

Atualmente, diferentes configurações de gaseificadores estão disponíveis, de acordo com o tipo de biomassa a ser empregada ou capacidade de investimento das indústrias, como gaseificadores de leito fluidizado borbulhante, gaseificador de leito fluidizado circulante, gaseificador horizontal de grelhas móveis, etc.

2.6. BLENDDAS DE BIOCMBUSTÍVEIS

O hidrogênio, o biogás e o *syngas* são considerados biocombustíveis que podem contribuir para a redução de emissões de gases poluentes e minimizar o efeito estufa provocado pela utilização exacerbada de combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel, entre outros. Contudo, inúmeros estudos na literatura mostram que o uso isolado desses combustíveis nem sempre gera o resultado esperado, em termos ambientais e de eficiência energética.

O hidrogênio como combustível de motores de combustão interna tem muitas propriedades desejáveis, como limites de inflamabilidade, energia mínima de ignição, alta temperatura de auto-ignição e alta difusividade. No entanto, o gás hidrogênio tem algumas limitações, como: o motor de hidrogênio sofre de potência reduzida

devido ao baixo valor de aquecimento do hidrogênio em termos de volume; maior nível de emissão de NO_x e fenômenos de combustão anormais, como detonação (KARIM, 2003). O incremento de emissões de NO_x é devido à alta temperatura e pressão dentro do cilindro, ambos produzidos por hidrogênio.

Outras razões que comprometem o uso isolado de hidrogênio como combustível são a alta pureza que a corrente de alimentação de hidrogênio deve ter para não contaminar o catalisador e os problemas e custos associados ao seu transporte e distribuição (CAMPOS, 2009). No entanto, talvez o principal aspecto que prejudique o uso de hidrogênio como combustível veicular seja o armazenamento de hidrogênio, pois na forma de gás, considerando sua densidade, ocupa um espaço muito grande - 1 kg desse gás ocupa 11.000 L.

Por estas razões, a alternativa mais interessante é usar misturas entre gases, como H_2 e CH_4 , ou CH_4 e *syngas*, por exemplo, aproveitando as características positivas de ambos e minimizando as desvantagens de seus usos isoladamente. Hoje em dia, o hidrogênio é considerado o melhor candidato aditivo a ser misturado para satisfazer as características exigidas pelo motor (KARAVALAKIS, 2013).

Considerando um estudo de Genovese et al. (2011) usando misturas com biogás e hidrogênio para uso em ônibus urbanos, resultados experimentais mostram que todas as misturas de hidrometano produziram melhor economia de combustível em massa em comparação com o uso de metano. O consumo de combustível em massa diminuiu de 5% ao usar misturas com menor teor de H_2 e de 20% com os 25% de H_2 .

Na esfera ambiental, a constituição de blendas apresenta aspectos positivos, como pontuado por Akansu et al. (2007) que investigou características de emissão de mistura de hidrogênio e metano nos motores de combustão interna. Seus resultados refletem que HC, CO e CO_2 diminuem com o aumento da porcentagem de hidrogênio. No caso de misturas com *syngas*, em motores alimentados com metano e gases de síntese, verifica-se um alto grau de combustão completa com esses combustíveis gasosos e conseqüentemente, menores emissões (WHITTY, 2008). Esse fato indica que o uso combinado de metano e gás de síntese produzido nas indústrias de parboilização de arroz para geração de energia através de grupos geradores de *CHP* pode fornecer queimas mais completas do que a utilização de gás de síntese de forma isolada, contribuindo para a redução das emissões de CO. Ainda, a presença de H_2 no *syngas* pode ser benéfica sob vários aspectos. Os resultados encontrados nos experimentos de Sahoo, Sahoo e Saha (2012)

trabalhando com gás de síntese em motores de combustão interna, com diferentes frações de H_2 mostraram que quanto maior o teor de H_2 em *syngas*, menores emissões de HC.

2.7. SISTEMAS PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA EMPREGANDO BLENDA DE BIOCOMBUSTÍVEIS

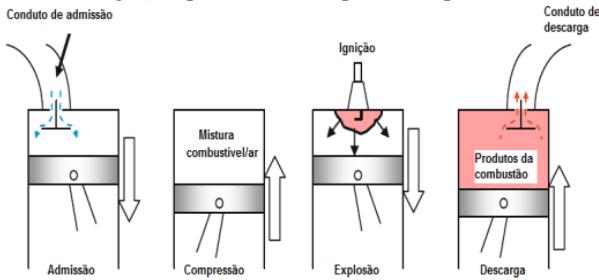
Motores de combustão interna (MCI)

Conforme Garcia e Brunetti (1992) motores de combustão são dispositivos que permitem a transformação de energia térmica em trabalho. Os motores de combustão interna (MCI) transformam a energia química do combustível em energia mecânica para movimentar o veículo. Segundo LIBERMAN (2008) a maioria dos motores de combustão interna opera em quatro tempos e são divididos em dois tipos: I) motores de Ignição por Compressão (IC); II) motores de ignição por centelha, ou centelha, em inglês, *Spark Ignition* (SI).

No primeiro caso, em motores IC a combustão acontece de forma espontânea devido à alta pressão a que fica submetido o ar, no interior da câmara de combustão, onde o combustível diesel é injetado. Dessa forma, motores IC em condições normais não são capazes de queimar combustíveis como o gás natural ou metano, uma vez que esses combustíveis apresentam elevado índice de octanas, suportando as altas taxas de compressão as quais são submetidos, sem inflamar. Segundo Obert (1971), esses motores podem ser alterados para operar com Diesel e gás, onde o diesel é usado apenas como combustível piloto para iniciar a ignição e um gás pode ser então empregado como combustível principal.

No segundo caso, motores *Spark Ignition* (SI) ou de ignição por centelha, o combustível e o ar se misturam e com a ignição por centelha tem-se a reação de combustão no motor. Com a queima tem-se a liberação de calor e elevação da temperatura provocando a expansão dos gases com a realização de trabalho. Após a combustão inúmeras espécies químicas são geradas (BOSH NETO, 2012). A Figura 3 representa o esquema de um motor de ignição por centelha de quatro tempos:

Figura 3 - Motor de ignição por centelha a quatro tempos.



Fonte: Liberman (2008).

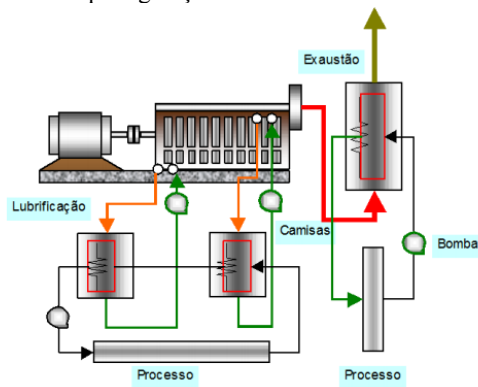
Nesse motor, a etapa de compressão da mistura combustível-ar ocorre quando as válvulas estão fechadas. Em seguida, tem-se a ignição por centelha, momento onde ocorre a combustão e a expansão do volume interno, pelo deslocamento do pistão, resultando em realização de trabalho. No conduto de descarga, tem-se os produtos da combustão, ou seja, o escape dos gases queimados que são conduzidos para fora do cilindro através da válvula de descarga. A razão combustível/ar é aproximadamente estequiométrica para um motor *SI* (BOSH NETO, 2012).

CHP gaset para geração de energia térmica e elétrica (cogeração) industrial

A cogeração, ou sistemas combinados de calor e energia, do inglês *Combined Heat and Power (CHP)*, é um dos métodos de geração de energia mais eficientes em termos energéticos. Fazendo uso de motores de combustão interna, quando comparados a outros sistemas combinados, como turbinas a gás ou vapor, apresentam alto rendimento elétrico, arranque rápido e são capazes de operar com gases à baixa pressão. Dessa forma, em aplicações industriais por exemplo, não há necessidade de sofisticados sistemas de compressão de gases (como biogás ou *syngas*) para sua utilização. Além disso, disponibilizam dois níveis de temperatura: a dos gases de escape e do arrefecimento do motor. Contudo, apresentam como desvantagem a emissão de gases nocivos. Daí, a importância de se desenvolverem pesquisas que avaliem e minimizem a exalação desses poluentes a partir de sistemas de cogeração (DELGADO, 2016).

Para Lima (2009), em sistemas de cogeração empregando motores SI por exemplo, ao motor encontra-se acoplado um gerador elétrico bem como um permutador de calor de modo aproveitar o calor proveniente dos gases de exaustão para produzir “frio” ou em utilizar em processos industriais de alta temperatura. A Figura 4 apresenta o esquema típico de um sistema *CHP*:

Figura 4 - Sistema *CHP* para geração de calor e eletricidade.



Fonte: Odonne (2001).

Segundo SILVEIRA (1994), sistemas de cogeração, utilizando motor de combustão interna, podem aproveitar de 50 a 70% a energia do combustível na forma de calor e de 23 a 30% na forma de eletricidade. Contudo, valores superiores já são alcançados atualmente. O rendimento global desses sistemas varia de 70 a 90%, compreendendo-se esse rendimento, como sendo a energia elétrica produzida mais a energia térmica produzida, dividida pela energia suprida pelo combustível.

Parâmetros de otimização e controle dos motores

2.7.1.1 Relação ar-combustível (a/c)

De acordo com Pulkrabek (2004), um dos principais itens no controle de motores que operam com combustão interna é a relação ar/combustível (a/c). Conhecendo-se a razão estequiométrica do combustível que é utilizado, é possível definir o coeficiente lambda (λ) (DENTON, 2004):

$$\lambda = \frac{\text{mistura } \frac{a}{c} \text{ atual}}{\text{mistura } \frac{a}{c} \text{ estequiométrica}} \quad (4)$$

Através do coeficiente lambda é possível determinar qual a composição da mistura que o motor consumiu. Quando lambda é maior do que 1 ($\lambda > 1$), a mistura é denominada pobre. Isso significa que a mistura atual possui uma quantidade maior de oxigênio do que a ideal (ou estequiométrica) para consumir o combustível. Por outro lado, para um coeficiente lambda menor do que 1 ($\lambda < 1$), define-se uma mistura rica, de forma que a mistura atual possui uma quantidade maior de combustível do que a ideal para que possa ser consumido totalmente pelo oxigênio. Nessas condições, a parcela não consumida será perdida. Contudo, de acordo com Ribbens (1998), o valor de lambda igual a 1 ($\lambda = 1$) é um modelo ideal, quando a mistura atual é exatamente igual à mistura ótima, ou seja, toda a mistura foi convertida. Essa análise induz a percepção de que é necessário sempre obter $\lambda = 1$. Todavia, uma vez que o coeficiente lambda tem grande influência no funcionamento do motor, muitas vezes faz-se necessário valores de λ diferentes de 1 (KIENCKE e NIELSEN, 2005).

Alguns valores otimizados de λ são bem conhecidos para combustíveis como gasolina, diesel, gás natural e álcool, por exemplo. Contudo, principalmente quando se opera com misturas de combustíveis líquidos e/ou gasosos, faz-se necessário uma investigação mais acurada da combustão ideal, no que tange a mistura a/c e o objetivo da produção energética. De acordo com Vlassow (2008), em determinados casos, para a combustão completa de um combustível, é imprescindível fornecer à câmara de combustão uma quantidade de ar maior que a teórica (estequiométrica). Isto se deve ao fato de que, caso a câmara de combustão contenha somente a relação de ar teórica, sempre haverá um local do volume interno do pistão com o ar em excesso e outro com restrição ou ausência de ar. O último irá provocar a queima incompleta do combustível naquela região.

Além disso, para Silva Pereira (2015), o controle e investigação da mistura ar/combustível é muito importante para o funcionamento adequado dos motores à combustão interna. De acordo com o autor, a relação entre o ar e o combustível tem influência direta tanto no funcionamento do motor como na emissão de poluentes e consumo.

2.7.1.2 Ponto de Ignição

De acordo com Manavella (2014) em motores de ignição por centelha o processo de combustão têm seu início no momento em que aparece a centelha, de forma que a determinação desse evento é de fundamental importância para o correto funcionamento do motor. No instante que corresponde à ignição (início da combustão), ocorre a formação de duas regiões distintas na câmara de combustão: a primeira delas, com a mistura ar-combustível já queimada e a segunda com os componentes ainda por queimar. A separação entre essas fases se dá pela frente de chama (mistura em combustão). Os autores afirmam que a diferença de tempo entre o início da ignição e a combustão total da mistura é de 2 a 2,5 milissegundos.

É importante destacar que no ciclo de compressão, a centelha deve ser gerada com certa antecipação em relação ao ponto morto superior (PMS), em um processo conhecido como “avanço do ponto de ignição”. Isso se faz necessário para que o valor da pressão gerada pela queima da mistura seja máximo imediatamente após o pistão passar pelo PMS, breve momento em que ele tem velocidade igual a zero. Nesta situação, a temperatura dos gases é suficientemente alta devido ao processo de combustão, e isso ocorrerá em um volume mínimo da câmara, tendo como resultado o valor máximo de pressão e, conseqüentemente, maior será a energia ou força que impulsionará o pistão (MANAVELLA, 2014).

A combustão leva um tempo finito para se completar, e basicamente devido a esse fator que a ignição deve acontecer brevemente antes do PMS. Se a centelha acontece adiantadamente, por outro lado, maior consumo de trabalho na compressão, e menor potência desenvolvida. Ocorrendo com atraso, o valor máximo da combustão acontecerá com o pistão afastado demais do PMS, ou seja, em um volume que não é mínimo. Logo, menor pressão e menor potência desenvolvida (RAHDE, 2011).

Segundo Penido Filho (1991), a combustão pode ser incompleta, ocasionada por ignição antecipada ou atrasada ou não adequada e, com isso, maiores as emissões de gases poluentes, maior o consumo e menor o trabalho mecânico realizado pelo motor.

Com base nessas informações, novas misturas de combustíveis devem ter um ponto de ignição conhecido e ideal, uma vez que as correspondências usuais diferem daquelas dos motores naturalmente aspirados, buscando garantir ao motor melhores condições de desempenho, de forma que o processo de combustão entregue a maior

eficiência com redução na emissão de gases. Especialmente com a utilização de combustíveis gasosos, a presença de gases inertes misturados ao combustível afeta negativamente a qualidade da combustão, reduzindo a velocidade de propagação de chama e consequentemente, aumentando o tempo médio de duração da queima (PORPATHAM, RAMESH e NAGALINGAM, 2012). Uma das soluções para este problema consiste em adiantar o ponto de ignição do motor, para que o pico de pressão seja atingido na posição do pistão desejada.

2.7.1.3 *COV of IMEP* – Coeficiente de variação da pressão efetiva média indicada

Uma variável padrão que mede a potência produzida por um ciclo de combustão é a pressão efetiva média indicada (*IMEP*). Essa é uma medida valiosa da capacidade de um motor para realizar trabalho e pode ser pensada como a pressão média que atua sobre um pistão durante as diferentes porções do seu ciclo, Equação (5):

$$IMEP = \frac{1}{V_d} \int p(\theta) dV(\theta) \quad (5)$$

Onde V_d é o volume deslocado, $p(\theta)$ é a pressão medida no cilindro e $V(\theta)$ é o volume no ângulo da manivela θ . A variabilidade da combustão é medida pelo coeficiente de variação da pressão efetiva média indicada, *COV (IMEP)*, que é definida como, Equação (6):

$$COV (IMEP) = \frac{\sigma(IMEP)}{\mu(IMEP)} \quad (6)$$

Onde σ e μ são o desvio padrão e o valor médio, respectivamente, ao longo de ciclos de combustão consecutivos (BYTNNER e HOLMBERG, 2008).

O *COV (IMEP)* depende de diversos fatores, como por exemplo, da relação a/c, posição do acelerador, ponto de ignição, etc. Na maioria dos casos, o *COV (IMEP)* aumenta com λ (CHO e BANG-QUAN, 2009). *COV (IMEP)* é um dos parâmetros mais utilizados para avaliar a estabilidade da combustão. Além disso, valores baixos de *COV (IMEP)* são fundamentais para diminuir as emissões e melhorar a economia de combustível.

2.7.1.4 Taxa de compressão dos motores

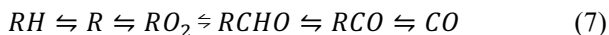
A taxa de compressão é a relação matemática indicativa de quantas vezes a mistura ar/combustível aspirada para dentro dos cilindros pelo pistão é comprimida no interior da câmara de combustão antes do início da combustão. Ou seja, vezes previamente à centelha da vela que inicia a combustão a mistura ar/combustível foi comprimida. A taxa de compressão é diretamente responsável pelo rendimento térmico do motor. Assim, quanto maior a taxa de compressão, melhor será o aproveitamento energético que o motor estará fazendo do combustível consumido (STONE, 1999).

Emissões de gases poluentes

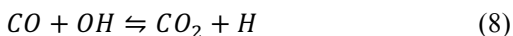
Os principais produtos da reação de combustão incompleta de combustíveis convencionais, utilizados em veículos são: o monóxido de carbono (CO), os hidrocarbonetos (HC), os óxidos de nitrogênio (NO_x) e os materiais particulados (DUTRA, 2007).

2.7.1.5 Monóxido de carbono

O monóxido de carbono é produzido em maior quantidade quando se tem baixos valores para a relação a/c ($>\lambda$), e, de acordo com Turns (2000) é importante que essa condição seja evitada. A Equação (7) apresenta a reação principal que determina a formação do monóxido de carbono, onde RH indica o radical de um hidrocarboneto (HEYWOOD, 1986):



A concentração de CO no cilindro é elevada durante a combustão, enquanto que no processo de expansão, uma parte é oxidada a CO₂. Este último, apesar de não ser considerado um gás poluente, contribui fortemente para o efeito estufa. O processo de formação de CO₂ é dado pela Equação (8):



A formação de monóxido de carbono em motores de combustão está associada primeiramente ao valor de razão ar-

combustível usada. A diminuição no valor de λ , além de formar uma mistura rica no que tange a presença de combustível, resulta em elevação da concentração de CO, uma vez que, comparado a valores mais baixos de λ verifica-se uma redução da oferta de oxigênio na câmara de combustão (HEYWOOD, 1986).

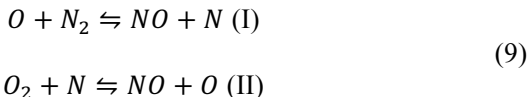
2.7.1.6 Hidrocarbonetos

Da mesma forma como ocorre com o monóxido de carbono, de acordo com Bosch (1995), deficiência da presença de ar tem como resultado combustão incompleta da mistura a/c. Isso resulta em emissão de hidrocarbonetos parcialmente queimados e não queimados. Segundo o autor, a emissão de HC aumenta com a redução de λ . Contudo, para esse poluente, misturas pobres também favorecem sua emissão, uma vez que nessas condições, a combustão não ocorre em determinadas partes da câmara, devido à extinção da chama pelo resfriamento.

O gás de exaustão pode conter uma variedade de hidrocarbonetos, como os saturados, insaturados e aromáticos. Cada um deles apresentará características próprias, como irritação das mucosas e olhos, odor desagradável, efeitos narcóticos e carcinogênicos (MILHOR, 2002).

2.7.1.7 Óxidos de nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio resultam da produção combinada de monóxido do nitrogênio NO e do dióxido de nitrogênio NO₂. Esses compostos sempre estão presentes em conjunto na atmosfera terrestre, por isso, geralmente, são considerados como NO_x (NO+NO₂=NO_x). Em motores de combustão interna, a formação de NO_x se dá por quatro mecanismos diferentes: de Zeldovich, ou NO térmico; Fenimore ou “prompt” do NO, a partir da formação do N₂O₂; e pela decomposição dos compostos orgânicos de nitrogênio (HEYWOOD, 1988). Nesse tipo de motor, especialmente empregando centelha, as temperaturas típicas situam-se em torno de 2000 K. Por essa razão, cerca de 95% do NO é explicado pelo mecanismo de Zeldovich. A parcela devida ao “prompt” do NO é estimada em menos de 5% e os demais são geralmente irrelevantes (HEYWOOD, 1988). Para explicar a formação do NO Zeldovich propôs o seguinte mecanismo, Equação (9) (HAYHURST e VINCE, 1980):



Esta é a fonte de NO dominante para altas temperaturas. Estudos realizados em motores de combustão interna mostram que durante o processo de queima, ocorre a formação do monóxido de nitrogênio, seguindo a reação apresentada acima, mas somente após a saída para o ambiente e na presença do oxigênio do ar é que o monóxido de nitrogênio se converte em NO₂ - dióxido do nitrogênio (VLASSOW, 2008).

De acordo com Sorafim e Flagan (1976), dióxido do nitrogênio é de quatro vezes mais tóxico que o NO. A concentração do último somente é maior nas proximidades do tubo de escape. Por esta razão, aperfeiçoar o processo de combustão tem um papel relevante na quantidade de NO_x emitido. O NO_x resultante da combustão é basicamente resultante da composição do combustível e do modo de operação do motor, além de forte dependência com a temperatura. O aumento de saída de NO na zona de misturas ricas $\lambda < 1$ é determinado pelo aumento de concentração do oxigênio. A diminuição de formação de NO na zona das misturas pobres $\lambda > 1$ é determinado pela diminuição de temperatura dos produtos de combustão (VLASSOW, 2008).

Os efeitos adversos do NO_x ao meio ambiente incluem a chuva ácida, além dos problemas relacionados à saúde humana. Segundo Agência de Proteção Ambiental (EPA, 1986), do total de emissão de NO_x nos Estados Unidos, 45 % ocorrem no setor de transporte, 35 % em plantas geradoras de eletricidade e 20% em plantas industriais. Daí a importância de avaliar e reduzir sua emissão através da constituição de blendas de biocombustíveis no setor de transportes e industrial.

2.8. O SETOR DE TRANSPORTE PÚBLICO NO BRASIL

Histórico e dados da frota

De acordo com Ferraz e Torres (2004), somente a partir do século XVI, em Londres, surgiram meios de transporte que não fossem a pé. As carruagens de aluguel puxadas por animais configuraram-se como o início dos serviços de transporte urbano. A partir do século XVIII, na França, surgiram os primeiros veículos de transporte tipo “omnibus” (carruagem longa), com capacidade para 10 a 20 passageiros, operando com diversas linhas e em diferentes cidades. O aparecimento do transporte público em

várias cidades francesas decorreu da Revolução Industrial (FERRAZ e TORRES, 2004).

No século XIX, em Nova York, bondes puxados por animais eram meio de transporte comum e, posteriormente, os animais foram substituídos por eletricidade. Ônibus empregando gasolina como combustível começaram a ser utilizados em algumas cidades da Europa, como Inglaterra e Alemanha por volta de 1890. Em 1905, esse meio de transporte começou a ser utilizado nos Estados Unidos. Anos depois, o óleo diesel começou a ser utilizado. A partir desse momento, o bonde ficou obsoleto e o ônibus ganhou espaço devido às suas vantagens, tais como: custo reduzido, não necessidade de eletricidade, e não paralização por queda ou falta de energia (FERRAZ e TORRES, 2004). As grandes montadoras ganharam força a partir da Segunda Guerra mundial, o que propiciou um grande crescimento da indústria automobilística, caminhões, ônibus e tratores, alcançando inclusive o Brasil.

O crescimento urbano, aliado aos congestionamentos e ao grau de exigência dos usuários por sistemas de transporte mais eficientes vem fazendo com que, desde os anos 90, os sistemas de transporte público de passageiros das cidades brasileiras enfrentem crises, o que resulta em uma redução na receita fiscal e aumento dos custos (HENRIQUE, 2004). De acordo com dados da ANTP (2002), atualmente mais de 1000 municípios brasileiros com mais de 30 mil habitantes possuem sistema de transporte público, ou seja, os serviços estão disponíveis para mais de 120 milhões de brasileiros, sendo considerado um sistema essencial para a população, pois, cerca de 40% dos deslocamentos para o trabalho e para a saúde são feitos com o transporte público.

No Brasil, o meio de transporte público mais comum é o ônibus. Nas cidades maiores e em países desenvolvidos o segundo modo de transporte público utilizado é o metrô. A soma de todas as viagens motorizadas mostra que mais da metade delas (60%) empregam transporte público, sendo que os ônibus transportam 94% de todos que utilizam esse serviço, aproximadamente 5% são realizadas por metrôs e trens e o restante emprega barcas (ANTP, 2002). No Brasil, a frota urbana de ônibus é considerada uma das maiores do mundo, com cerca de 107 mil veículos (NTU, 2016).

Desafios econômicos e ambientais do transporte público

A Constituição do Brasil define o transporte público como serviço essencial. De acordo com a ANTP (2002), a qualidade do

transporte precisa ser melhorada para satisfazer os usuários, que contribuem economicamente com a manutenção desse serviço. Algumas ações proporcionariam condições de utilização mais eficientes: promover a qualidade os veículos, sua acessibilidade, aumentar os pontos de parada, garantir a circulação livre das vias, etc. A utilização de corredores exclusivos, por exemplo, proporciona maiores velocidades aos ônibus e possibilidade de cobrar tarifas menores (ANTP, 2002).

No tocante aos custos econômicos relacionados ao preço do diesel, principal combustível utilizado nesses veículos, no ano base de 2013, o litro do diesel custava em média, R\$2,49. Em 2016, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2016), o preço do litro do diesel em São Paulo está estimado em R\$ 3,004. Isso representa um aumento de 20% nos custos por litro de diesel em relação à 2013. Considerando que um ônibus urbano roda em média 160 km/dia (NTU, 2016), perfazendo 1.45 km/L (SANTARELLI, 2004) isso representa um custo médio com combustível de R\$331,00 por veículo, diariamente. Se essa frota tiver seu combustível substituído por energia da biomassa, como biogás por exemplo, esses custos podem ser drasticamente reduzidos.

Com relação aos aspectos ambientais e de saúde pública, de acordo com a Environmental Protection Agency (EPA, 2009), o monóxido de carbono (CO) liberado na queima que ocorre no interior dos motores ICO, é transportado pelos pulmões dos seres humanos e tende a formar carboxihemoglobina propiciando um quadro de hipóxia pela elevação da carboxihemoglobina – COHb e dentre os efeitos do CO ao organismo humano podemos citar: problemas de visão, capacidade cognitiva, destreza manual, dificuldade de realizar tarefas complexas, problemas respiratórios, etc. Essas são algumas das morbidades que podem ser ocasionadas pela poluição atmosférica, doenças essas que também podem ser diminuídas com o emprego de combustíveis renováveis.

Com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação atmosférica e a emissão de ruído por fontes móveis (veículos automotores) o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA criou os Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores: PROCONVE (automóveis, caminhões, ônibus e máquinas rodoviárias e agrícolas) e PROMOT (motocicletas e similares) fixando prazos, limites máximos de emissão e estabelecendo exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados.

A Tabela 4 contém os atuais limites de emissão da fase P7, CONAMA n° 403, em g/kWh que estão em vigor desde 1 de janeiro de 2012 para veículos pesados a diesel, incluindo ônibus do transporte público:

Tabela 4 - Limites de emissão em g/kWh da fase P7

Poluentes/limites de emissão							
	NO _x	HC	CO	CH ₄	MP	NMHC	Opacidade (m-1)
Ensaio ESC(3)/ELR(4)	2,0	0,46	1,5	NA	0,02	NA	0,5
Ensaio ETC (1)	2,0	NA	4,0	1,10	0,03 (2)	0,55	Na

(1) Ciclo E.T.C. - denominado Ciclo Europeu em Regime Transiente - ciclo de ensaio que consiste de mil e oitocentos modos transientes, segundo a segundo, simulando condições reais de uso. Motores a gás são ensaiados somente neste ciclo. (2) Motores a gás não são submetidos a este limite. (3) Ciclo E. S. C - denominado Ciclo Europeu em Regime Constante - consiste de um ciclo de ensaio com 13 modos de operação em regime constante; (4) Ciclo E.L.R. - denominado Ciclo Europeu de Resposta em Carga - ciclo de ensaio que consiste numa sequência de quatro patamares a rotações constantes e cargas crescentes de dez a cem por cento, para determinação da opacidade da emissão de escapamento.

Fonte: Adaptado de CONAMA (2008).

De acordo com os últimos dados no NTU (2012) levantados em 2016, a frota atual de ônibus urbanos é de 107 mil veículos, operados por 1.800 empresas, gerando 537 mil empregos diretos e com 40 milhões de passageiros transportados por dia. Ainda, a participação dos ônibus no transporte público coletivo é de 86,8%, a quilometragem percorrida por mês nas capitais brasileiras é de 204 milhões de quilômetros e as cidades brasileiras atendidas por sistema organizado de ônibus é de 3.311.

A idade média da frota de automóveis passou de 8 anos e 6 meses em 2013 para 8 anos e 8 meses em 2014. A Comissão de Transporte e Meio Ambiente da ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE TRANSPORTES PÚBLICOS – ANTP desenvolve estudos no sentido de estabelecer um programa de renovação da frota de ônibus urbanos nas cidades brasileiras (ANTP, 2015).

Com os dados apresentados, fica evidente a importância e relevância de pesquisas que permitam a utilização de energia da biomassa na frota nacional urbana de ônibus. Com a utilização de bicombustíveis nesses veículos para percorrer a distância média diária brasileira é possível que emissões sejam evitadas, como no caso do biogás que, considerado combustível renovável, não contribuirá com emissões adicionais de CO₂, por exemplo.

2.9. INDÚSTRIAS DE PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ

O arroz parboilizado no Brasil e no Rio Grande do Sul

No setor da agroindústria, o arroz, por ser um dos cereais mais consumidos no mundo, e, base da alimentação para quase metade da população mundial (FAO, 2011), analisado sob os aspectos econômico e social, apresenta uma das cadeias produtivas agroindustriais estratégica.

Atualmente, o estado do Rio Grande do Sul responde por mais de 50% do arroz produzido no país, seguido pelos estados de Mato Grosso, Santa Catarina, Tocantins e Goiás. O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de arroz (11 milhões de toneladas) e o seu consumo é o terceiro mais elevado da América Latina (entre 40 a 45 quilos por habitante) (COMERCIAL PELOTAS, 2016).

Nos anos de 2012/2013, 12 milhões de toneladas de arroz em casca foram produzidas. A maior produção do grão concentra-se na região sul, sendo que o Rio Grande do Sul concentra em torno de 65% do total. Ou seja, o arroz ocupa uma posição importante sob o ponto de vista econômico da Região Sul do país (BRASIL, 2013a; 2013b).

O Rio Grande do Sul é o maior produtor brasileiro e também é o estado que possui o melhor desempenho em termos de produtividade de arroz no Brasil. Nos últimos dez anos, a produtividade média no estado passou de 5 t/ha para cerca de 7,4 t/ha (SANTOS et al., 2013).

A lavoura de arroz gáucha é reconhecida como uma das mais desenvolvidas do país. Na região sul do Brasil, há predominância do arroz irrigado, enquanto que, nas demais regiões brasileiras, o sistema de produção de arroz preponderante é o sistema de sequeiro que apresentou na safra 2011/2012 (resultados finais), produtividade bem menor: Região Norte com 2,97 t/ha; Centro-Oeste com 3,40 t/ha; Sudeste com 2,88 t/ha; e Nordeste com 1,28 t/há (IRGA, 2013).

Com relação ao beneficiamento do arroz, ao ser recebido pela empresa, este passa por uma etapa de amostragem e classificação para aferição da qualidade. O próximo passo refere-se à limpeza do produto

e beneficiamento (AMATO & ELIAS, 2005). Dessa forma, o arroz beneficiado se caracteriza por ser um produto maduro que foi submetido a algum processo de beneficiamento e se encontra desprovido, no mínimo, da sua casca. No Brasil, o arroz é consumido e comercializado principalmente na forma polida, mas outras formas de beneficiamento como integral, parboilizado polido e parboilizado integral são comercializados em menor escala (AMATO & ELIAS, 2005).

A parboilização traz inúmeros benefícios como a redução da adesividade do arroz, esterilização do grão, prolongamento da vida útil e a passagem de vitaminas hidrossolúveis e minerais do farelo para o centro do grão (HEINEMANN et al., 2005). Porém, nesse processo, quantidades importantes de efluentes industriais são geradas, com alta Demanda Química de Oxigênio – DQO e elevada temperatura.

Na medida que o Oxigênio Dissolvido (OD) em um manancial diminui com a elevação da temperatura, nessa situação, grandes consequências podem ser geradas na vida aquática (AMATO, 2002). Nesse sentido, o tratamento biológico do efluente da parboilização diminui sua carga orgânica e o biogás gerado pode ter diversas aplicações, como energia elétrica e combustível de motores de combustão interna.

Produção, beneficiamento e caracterização do efluente gerado

De acordo com Ferrari, Fernandes e Hemkemeier (2003), o processamento de arroz bruto gera três produtos diferentes: arroz integral, branco ou parboilizado. Nos dois primeiros, o beneficiamento produz, basicamente, resíduo sólido (casca e resíduos do polimento). Já o último gera, além destes, volume significativo de efluente. Ambos sem tratamento podem gerar graves impactos ambientais negativos.

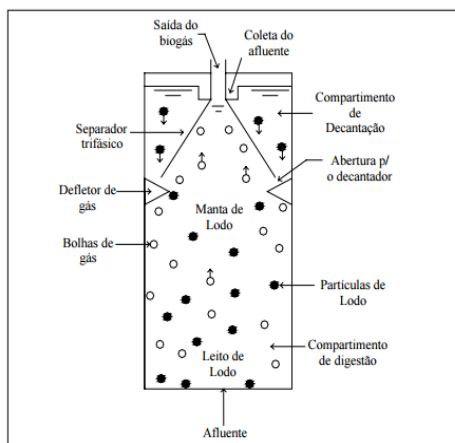
A parboilização consiste na imersão do arroz com casca em água potável aquecida (70-80°C) durante, aproximadamente, três horas, descarte do efluente gerado e secagem do grão. No processo de beneficiamento de arroz, a parboilização é o principal responsável pela geração dos efluentes líquidos deste tipo de indústria (FERRARI, FERNANDES e HEMKEMEIER, 2003). O grau poluidor deste efluente impede seu lançamento sem tratamento nos corpos receptores (FERRARI e HEMKEMEIER, 2002), devido aos seus possíveis efeitos negativos.

Com relação à geração de efluentes, de todo o arroz produzido no Brasil, 25% é beneficiado pelo processo de parboilização, que consome em média 4 litros de água para cada quilo de arroz beneficiado, tendo como resultado efluentes com altos níveis da DBO, DQO, sólidos

e pH ácido (ABIAP, 2006). Na água que resta da operação de encharcamento ocorre a lixiviação de substâncias orgânicas, nitrogênio na forma amoniacal e nitrogênio orgânico, além de fosfatos e outros nutrientes (FARIA; NUNES; KOETZ, 2005).

A grande maioria das indústrias de parboilização de arroz utilizam o tratamento anaeróbico via reatores de fluxo ascendente com manta de lodo, conhecidos como *UASB* (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) para estabilização da matéria orgânica do efluente. A Figura 5 traz um esquema desse reator:

Figura 5 - Reator *UASB*.



Fonte: Chernicharo (1997).

O processo de funcionamento do reator *UASB* consiste em se ter um fluxo ascendente de águas residuárias através de um leito de lodo denso de elevada atividade microbiológica. A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas de reação, sendo a mistura do sistema promovida pelo fluxo ascensional das águas residuárias e das bolhas de gás. As águas residuárias entram pelo fundo do reator e o efluente deixa o reator, por meio de um decantador interno localizado na parte superior do sistema. Um dispositivo de separação de gases e sólidos localizado abaixo do decantador garante as condições ótimas de sedimentação das partículas que se desgarram da manta de lodo, permitindo que estas retornem à câmara de digestão, ao invés de serem arrastados para fora do sistema. (CHERNICHARO, 1997).

A Tabela 5 mostra os resultados da caracterização do efluente bruto segundo Milanesi (2003):

Tabela 5 - Caracterização físico-química do efluente da parboilização de arroz

Parâmetros	Unidade	Mínimo	Média	Máximo
Alcalinidade 4.30	mg/L	105	616	1.351
Alcalinidade 5.75	mg/L	408	573	690
Ácidos voláteis totais	mg/L	120	672	1.357
Cloretos	mg/L	16	162.7	307
DBO	mg/L	1.600	3.200	4.580
DQO total	mg/L	1.898	4.536	7.809
DQO solúvel	mg/L	1.668	4.029	7.266
Fósforo	mg/L	340	100	143.4
N amoniacal	mg/L	9.6	35	74.4
NTK	mg/L	48	91	141
pH		3.4	5.8	7.6
SST	mg/L	118	294	492
SSV	mg/L	94	249	428
Sulfetos	mg/L	5.8	95	354.8
Sulfatos	mg/L	51	141	202

Fonte: Modificado de Milanesi (2003).

A temperatura de emissão de efluentes da parboilização de arroz varia em torno de 55°C e o efluente chega ao reator com 45°C, o que obriga a um resfriamento para o tratamento biológico anaeróbio não termofílico (FARIA; NUNES; KOETZ, 2005). Por outro lado, considerando a quantidade de indústrias de beneficiamento de arroz no estado do RS, além do efluente oriundo do processo de parboilização, outros resíduos são gerados, como as cascas, que representam 22% do total do peso do grão (IRGA, 2014).

A geração de cascas e o potencial de produção de *syngas* em indústria de beneficiamento de arroz

De acordo com a CONAB (2011), a produção de energia elétrica utilizando a casca de arroz tem grande potencial no Brasil, pois o país está entre os dez maiores produtores de arroz do mundo. Somente com a safra de 2010/2011 foram colhidos 12,83 milhões de toneladas de arroz e as projeções de produção indicam que o Brasil irá colher 13,70 milhões de toneladas na safra de 2020/2021.

Dessa forma, além da capacidade de geração de energia elétrica o país apresenta elevado potencial de gerar calor de processo. Para Mayer, Hoffmann e Ruppenthal (2006), a energia térmica utilizada em um engenho de arroz pode ser obtida a partir de diferentes equipamentos, o que acaba por possibilitar a geração simultânea com a eletricidade. Já para gaseificação da casca de arroz, inúmeras pesquisas já mostraram que o gaseificador mais indicado é o leito fluidizado, devido à facilidade de separação das cinzas e uso de partículas com variação de tamanho (FLANING, CHU e HUANG, 1987); (NATARAJAN et al., 1998).

Mas, se por um lado são consagradas as pesquisas que mostram quais os melhores reatores para efetuar a gaseificação da casca de arroz, por outro são escassos os resultados que apresentem estudos energéticos específicos para indústrias de parboilização, quando se trata de sistemas combinados, como a gaseificação e a aplicação do *syngas* em motores de combustão interna para produção de energia elétrica e térmica, de forma a tentar resolver a problemática da demanda energética nessas indústrias.

A demanda de energia térmica e elétrica em indústrias de parboilização de arroz

Enquanto indústrias de parboilização de arroz demandam energia térmica e elétrica para seus diversos processos produtivos, o biogás gerado pela digestão anaeróbia de efluentes e a energia proveniente das cascas muitas vezes não são aproveitados corretamente. Bergqvist et al. (2008) e Lhamby et al. (2010) afirmam que a casca de arroz é usada para atender à demanda de energia dentro da indústria de moagem de arroz em forma de calor para o aquecimento da água de caldeiras, por exemplo. Contudo, o processo convencional de queima nas grelhas apresenta altos índices de perda de energia, além de elevadas emissões de gases poluentes e subaproveitamento dos excedentes, o que torna urgente o emprego de sistemas mais eficientes de aproveitamento das cascas.

De acordo com Mayer, Hoffmann e Ruppenthal (2006), como destino primário a ser considerado para o excedente de cascas para reduzir sua carga orgânica está a compostagem. Os autores afirmam que esse é o método empregado por grande parte dos produtores de arroz, uma vez que parte considerável da casca gerada é depositada no solo sem nenhuma outra forma de tratamento para o resíduo.

Esse método apresenta diversas desvantagens, mas três das principais podem ser pontuadas como o grande volume necessário para a sua disposição, já que a casca apresenta baixa densidade, em torno de 130

kg/m³. Além disso, o tempo que a casca de arroz leva para se decompor é de cerca de 5 anos. Cabe destacar ainda as emissões de metano. Ainda é possível citar outro destino dado à casca de arroz, como a queima não controlada a céu aberto, emitindo grande quantidade de monóxido e dióxido de carbono (MAYER, 2009). Já na pesquisa realizada por Luzziatti et al. (2015), até 16,7% de todas as cascas de arroz das indústrias de uma cidade são destinadas a terrenos baldios.

Já os efluentes oriundos do processo de parboilização geralmente passam por tecnologias adequadas e de baixo custo para o seu tratamento e posterior despejo seguro em corpos d'água, que incluem como vantagens a simplicidade de projeto, o uso de equipamentos e instalações simples, baixo consumo de energia e alta eficiência de tratamento (KATO et al., 1997). Contudo, o biogás gerado muitas vezes é apenas queimado em *flaires*, contribuindo com seu subaproveitamento.

Pesquisas mostram que a demanda energética para o processo de parboilização pode ser superior a 450 MJ por tonelada de arroz parboilizado (ARAULLO, DE PADUA e GRAHAM, 1976); (KAPUR, KANDPAL e GARG, 1997); (LUDWIG e PUTTI, 2012). Nesse processo leva-se em consideração apenas a energia para as etapas de encharcamento e gelatinização. Se for computada a energia necessária para secagem, esse valor pode ultrapassar 1.200 MJ/t, uma vez que, de acordo com Roomi (2007), o consumo de energia térmica dos moinhos de arroz modernos e semi-modernos para secagem varia de 519,40 MJ/tonelada para 703,89 MJ/tonelada e 694,12 MJ/tonelada para 750,60 MJ/tonelada, respectivamente.

Além disso, o consumo de elétrica dessas indústrias para os demais processos é geralmente elevado, contribuindo com grande parte das despesas mensais. Um estudo desenvolvido por Zuquinal (2016) mostrou entre os anos de 2015 e 2016, o custo de energia elétrica de uma indústria de beneficiamento de arroz variou de R\$73.615,62 para mais de R\$141.000,00 mensais, devido ao aumento de produção do grão e elevação do preço de compra de energia elétrica da rede, especialmente em horários de pico. Dessa forma, o aproveitamento total dos resíduos agroindustriais sólidos e líquidos, além de solucionar problemas ambientais causados pela subutilização ou disposição em locais inadequados, pode gerar renda extra através da sua utilização direta, como a geração de energia térmica e elétrica necessárias aos processos industriais, ou através da obtenção de matéria prima para uso em outros setores, como a produção de sílica a partir da cinza gerada na combustão da casca, ou de outros procedimentos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. ASPECTOS GERAIS

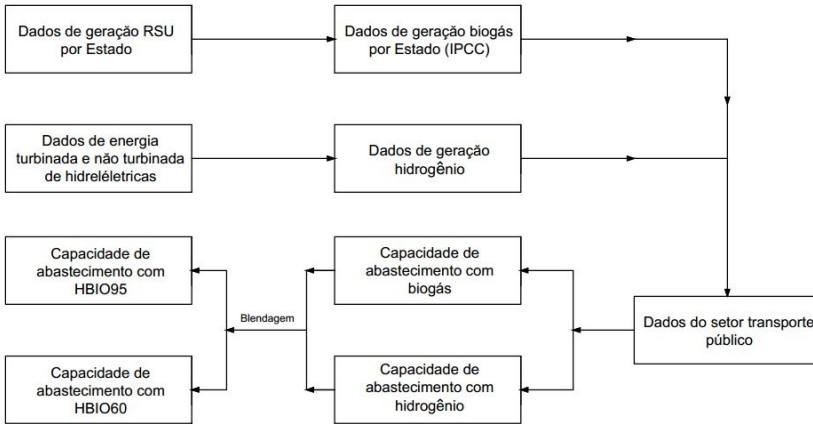
Essa tese dividiu-se em duas partes principais, denominadas Fase I e Fase II, sendo uma parte de planejamento energético e outra de análise experimental. Na primeira delas, foi realizado um estudo baseado no levantamento de potencial energético de resíduos para produção de biogás, hidrogênio e *syngas* oriundos de variadas fontes, objetivando a produção de energia para aplicação em diferentes setores, quais sejam, o de transporte público e da agroindústria de arroz parboilizado.

A partir do potencial energético estimado, a Fase II da tese foi desenvolvida, através da montagem de um sistema de bancada composto por um motor de ignição por centelha acoplado a um gerador elétrico e trocador de calor, denominado Sistema Experimental I, o que permitiu obter dados experimentais para análise de emissão de poluentes e eficiência de produção de energia térmica, elétrica e mecânica. Os combustíveis utilizados tiveram sua composição e proporção simuladas de acordo com os resultados obtidos a partir do estudo de potencial energético, dados coletados localmente e dados reportados da literatura.

Dessa forma, na primeira parte da Fase I, foi realizado o levantamento de potencial energético de biogás oriundo de aterros sanitários e hidrogênio produzido a partir da energia secundária de plantas hidrelétricas em todos os estados do Brasil, bem como dados do setor de transporte público nacional, frota e demanda energética. Baseando-se nesses dados, foram projetados três cenários com a aplicação dos biocombustíveis isolados, além da capacidade de composição de blendas como forma de substituição do diesel combustível nos 27 estados do país. Duas blendas foram consideradas, ambas com diferentes proporções de biogás e hidrogênio, denominadas HBIO60 e HBIO95.

O fluxograma apresentado na Figura 6 demonstra as etapas do estudo de potencial energético desenvolvidas para o setor de transporte público nacional:

Figura 6 - Fluxograma das etapas do estudo de potencial energético da Fase I – setor de transporte público.

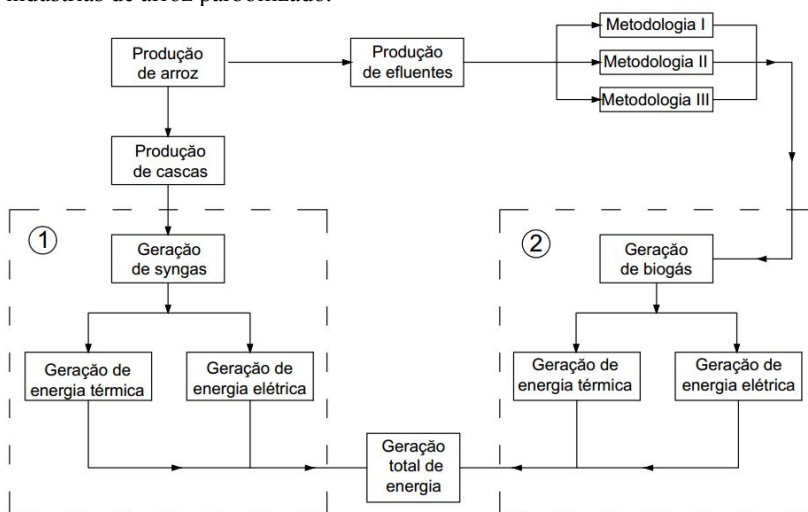


Já a primeira etapa da Fase II consistiu no desenvolvimento de análises de emissão de poluentes e eficiência de conversão energética no caso de substituição desses combustíveis na frota urbana nacional de ônibus, a partir de diferentes misturas de hidrogênio, metano e CO₂, simulados no Sistema Experimental I. Considerou-se nos testes variações na posição do acelerador, misturas ar-combustível, bem como avanço e atraso no ângulo de ignição em carga parcial, na tentativa de otimizar o processo de combustão com máxima eficiência e mínimas emissões em condições de operação próximas à realidade.

Na segunda etapa da Fase I, passou-se de uma análise em nível nacional para um estudo regional, novamente tendo o biogás e diferentes proporções de gás de síntese como biocombustíveis simulados. Nesse capítulo foi levantado o potencial energético de todas as indústrias de parboilização de arroz do estado Rio Grande do Sul, considerando o aproveitamento dos resíduos sólidos e líquidos gerados no processo de beneficiamento do grão para produção de energia. O biogás foi estimado a partir da digestão anaeróbia dos efluentes empregando três metodologias consagradas para comparação, quais sejam: 1) Speece; 2) MetCalf&Eddy e; 3) UNFCCC – Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima. Já o potencial de produção de *syngas* foi determinado a partir da gaseificação das cascas oriundas do tratamento do arroz.

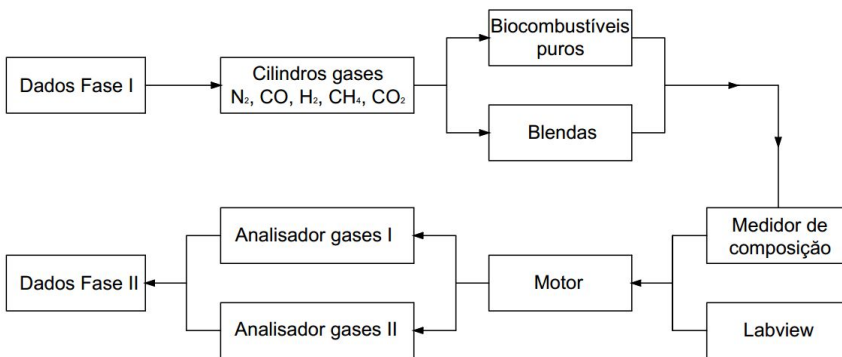
Essa análise permitiu a construção de diferentes cenários energéticos para a produção de energia térmica necessária aos processos de parboilização e secagem do arroz e energia elétrica destinada aos demais processos industriais. Uma verticalização das análises foi feita em uma das indústrias, como estudo de caso, onde os aspectos relacionados ao balanço de demanda energética, produção de biocombustíveis, custos e viabilidade de implantação do sistema de geração puderam ser discutidos e analisados em maiores detalhes, Figura 7:

Figura 7 - Fluxograma das etapas do estudo de potencial energético da Fase I – indústrias de arroz parboilizado.



Por fim, na segunda etapa da Fase II também se desenvolveram as análises de emissão de gases poluentes na indústria, bem como de eficiência de produção de energia térmica e elétrica, considerando diferentes ajustes para a otimização do processo de combustão e geração de energia a partir da simulação de misturas dos combustíveis.

Um esquema da Fase II é apresentado na Figura 8, onde definem-se as etapas tanto para os experimentos do setor de transporte público como para a agroindústria de arroz parboilizado, a partir dos dados gerados na Fase I, para cada caso:

Figura 8 - Etapa experimental (Fase II).

Os resultados obtidos das pesquisas realizadas foram agrupados em cinco artigos científicos, conforme a seção de resultados da tese. As equações empregadas em cada fase da tese bem como detalhes do sistema experimental são apresentadas nos artigos que compõe a seção de resultados e discussão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dessa tese são divididos em quatro capítulos, que originaram cinco artigos, organizados em seções para o setor de transporte e agroindustrial de arroz, conforme descrição a seguir:

Capítulo I – Artigos 1 e 2:

Potential use of landfill biogas in urban bus fleet in the Brazilian states (Potencial uso de biogás de aterro sanitário na frota de ônibus urbana nos estados brasileiros), publicado no *Renewable and sustainable Energy Reviews*, 2015;

Methane–hydrogen fuel blends for SI engines in Brazilian public transport: Potential supply and environmental issues (Blendas de Metano-hidrogênio para motores de ignição por centelha no setor de transporte público brasileiro: potencial de abastecimento e questões ambientais), publicado no *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017;

Capítulo II - Artigo 3:

Methane-hydrogen fuel blends for SI engines in brazilian public transport: efficiency and pollutant emissions (Blendas de metano-hidrogênio para motores SI no transporte público brasileiro: eficiência e emissões de poluentes), aceito para publicação no *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017;

Capítulo III - Artigo 4:

Potential production of biogas and hydrogen-rich syngas in rice parboiling industries in Brazil: electric and thermal energy (Potencial de produção de biogás e syngas rico em hidrogênio nas indústrias de parboilização de arroz no Brasil: energia elétrica e térmica), submetido para publicação no *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.

Capítulo IV - Artigo 5:

Emission and performance of an SI engine operating with different compositions of methane and hydrogen-rich syngas for industrial application in Brazil (Emissão e desempenho de um motor SI operando com diferentes composições de metano e syngas rico em hidrogênio para aplicação industrial no Brasil), submetido para publicação no *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.

O Capítulo I dessa tese apresenta os resultados referentes ao estudo de potencial energético para o setor de transporte público nacional, composto por dois artigos, cujos títulos são:

- 4.1. ARTIGO 1: *POTENTIAL USE OF LANDFILL BIOGAS IN URBAN BUS FLEET IN THE BRAZILIAN STATES*²
- 4.2. ARTIGO 2: *METHANE-HYDROGEN FUEL BLENDS FOR SI ENGINES IN BRAZILIAN PUBLIC TRANSPORT: POTENTIAL SUPPLY AND ENVIRONMENTAL ISSUES*³

Resumo expandido em português

Introdução: Nas últimas décadas, nosso planeta tem experimentado os efeitos da poluição ambiental, especialmente a contaminação do ar nas grandes cidades, com o setor de transportes figurando como o principal contribuinte para esse cenário. A promessa de emissões de CO₂ reduzidas utilizando misturas de gases recentemente atraiu o interesse dos fabricantes de veículos e operadores de transporte. Nesse cenário, o Brasil apresenta 27 estados com grande potencial para geração de biogás a partir de aterros sanitários através da digestão anaeróbia de resíduos. Ainda, a água que é drenada pelas comportas para controlar o nível dos reservatórios de plantas hidrelétricas torna-se uma fonte de energia desperdiçada que pode ser empregada na produção de combustíveis limpos, a exemplo do hidrogênio. Assim, esse capítulo é uma compilação de dois artigos publicados e apresenta uma análise sobre o potencial de produção e uso de misturas de biocombustíveis na frota urbana de ônibus dos 27 estados brasileiros, utilizando como combustíveis o hidrogênio proveniente da energia secundária derivada das usinas hidrelétricas nacionais e o biogás originado nos aterros sanitários, comparando esse

² O Artigo 1 deu origem à seguinte publicação: NADALETI, WC., CREMONEZ, P., SOUZA, SNM., Belli Filho, P., SECCO, D. *Potential use of landfill biogas in urban bus fleet in the Brazilian states. Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 41, p. 277-283, 2015.

³ O Artigo 2 deu origem à seguinte publicação: NADALETI, WC; PRZYBYLA, G; BELLI FILHO, P; DE SOUZA, SNM; QUADRO, M ; ANDREAZZA, R . *Methane-hydrogen fuel blends for SI engines in Brazilian public transport: Potential supply and environmental issues. International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 12615-12628, 2017.

cenário com o uso isolado dos gases, considerando questões como emissões de poluentes, eficiência energética, desafios e custos de implantação.

Materiais e métodos: A metodologia utilizada neste estudo baseou-se no uso de equações empíricas e técnicas consagradas na literatura para determinar o potencial de produção de biogás de aterros sanitários e hidrogênio com a energia secundária de hidrelétricas. Também foram calculados o consumo da frota nacional com diesel, hidrogênio e biogás, bem como com blendas biogás-H₂ em diferentes proporções; o poder calorífico e as razões ar/combustível ideais para cada mistura e a distância percorrida pela frota. Para o cenário principal empregando biogás, considerou-se ainda os custos da sua produção a partir de aterros e as emissões diretas evitadas de CO₂ com a substituição da frota, bem como a economia com diesel.

Resultados e discussão: Somente no ano de 2016, os resultados apresentados nesse estudo apontam para uma produção de metano em aterros de $5,57E+09 \text{ Nm}^3$. Por outro lado, o elevado número de rios e hidrelétricas no país possibilita a geração de eletricidade que alcançou 90,27 TWh. Esse montante resulta da energia hidráulica total descartada com a abertura das comportas no Brasil durante o ano de 2016, igual a $3,27E+17 \text{ J}$ e $6,66E+11 \text{ m}^3$ de água drenada. Com isso, a energia elétrica desperdiçada de 90,27 TWh em um ano pode produzir $2,76E+6$ toneladas de hidrogênio gasoso. Estes dois combustíveis, metano e hidrogênio, podem ser usados para alimentar veículos pesados movidos por blendas hidrogênio-metano, denominadas nesse estudo de HBio95 e HBio60. Considerando a quilometragem média anual percorrida e a autonomia do ônibus, em caso de substituição, isso representa uma economia com diesel de R\$ 1.183.779,31 por veículo em doze anos de uso. É interessante notar que para produzir misturas com 20% de H₂, a quantidade exigida do potencial total de energia secundária em hidrelétricas foi relativamente baixa, o que pode facilitar a implementação de blendas biogás-H₂. A comparação da frota adicional foi feita em relação ao potencial de oferta usando apenas metano, uma vez que este é o gás limitante nesta análise, já que é suficiente considerar que a produção de H₂ foi muito maior. Considerando a eficiência de um motor usual de ignição por centelha, prevê-se um cenário de oferta com potencial 88,4% superior à atual frota de 107.000 ônibus, ou seja, mais de 200.000 veículos que poderiam ser atendidos com H₂. Com a substituição da frota a diesel por biometano, prevê-se ainda emissões evitadas de 120,666.5 Gg de CO₂. Considerando custos de compressão do biogás antes do sistema de separação biogás-

metano, custos de separação do metano do biogás, custo de recompressão do biometano para uso veicular e custo de engenharia e contingência foi estimado um custo igual a R\$ 6.985,00/(m³/h). Analisando-se um caso hipotético com produção média de 273 Nm³/h de biometano de aterro sanitário, a análise econômica mostra um custo 94,5% inferior comparado ao custo atual do diesel, com a vantagem dos ônibus modernos a gás ou diesel apresentarem quase o mesmo consumo. Contudo, os ônibus com biometano ou gás natural têm um custo de 20 a 25% maior do que o diesel convencional. Esse valor pode impedir a introdução de biometano no transporte público de uma cidade. Portanto, esse custo deve ser reduzido a um valor que economicamente possibilite a substituição dos ônibus a diesel. De acordo com a região, a economia com o diesel em um curto espaço de tempo pode superar os custos mais altos de aquisição ou conversão dos veículos. Por isso, sugere-se que sejam realizados estudos de caso para cada região, a fim de aproveitar o potencial do biometano com menores custos, bem como parcerias intermunicipais, interestaduais ou internacionais e entre diferentes setores, a exemplo da realizada entre a SulGas no estado do Rio Grande do Sul e o Uruguai. A adição de hidrogênio ao metano pode reduzir as emissões de CO, HC e CO₂ devido à sua alta relação hidrogênio-carbono. Com o alto potencial de produção apresentado nesse estudo, tanto o uso de metano isolado quanto o abastecimento da frota de ônibus nacional com hidrogênio são energeticamente possíveis. No entanto, é necessário considerar que o uso separado desses combustíveis tem efeitos negativos, como os relatados nessa pesquisa, que incluem a emissão de poluentes para cada caso e os desafios de armazenamento. Além disso, o uso de hidrogênio isoladamente como combustível, apesar dos efeitos ambientais positivos, tem a desvantagem da redução da potência devido ao baixo valor de aquecimento do gás em termos de volume, maior nível de emissão de NO_x e fenômenos de combustão anormais. Contudo, boa parte desses problemas pode ser minimizada ao empregar misturas HBio95 e HBio60, com 20% de H₂.

Conclusão: Nos cenários apresentados neste estudo, ambas as misturas, se implementadas, são capazes de abastecer a frota urbana nacional de 107.000 ônibus, além de reduzir a emissão de poluentes e gases de efeito estufa. Estudos de caso devem ser incentivados para análise detalhada dos aspectos econômicos de substituição da frota a diesel para cada estado e/ou região.

1. Introduction

In the last decades, our planet has experienced rapid climate change. Nowadays, there is little disagreement that air pollution poses a major environmental risk to human health [1], [2]. Considerable contribution to this phenomenon is the production of CO₂ by fossil fuel combustion. Only in China, air pollution has become important topic for both the public and scholars [3]. According to the estimation of the World Bank, the annual economic loss caused by air pollution could approach as much as 1.2% of China's GDP [4].

In Brazil, several feasibility studies of the use of biogas as alternative energy source and the use of landfill waste for conversion into electric energy or vehicular fuel production are carried out [5], [6], [7]. In the transportation area, the bus is the main mode of public transport of passengers in the Brazilian cities, with one of the largest urban bus fleets in the world, approximately 107 thousand vehicles [8].

The potential source of biogas production are landfills. According to Orhan [9], Landfill Gas - LFG is also a renewable green energy source and the post-combustion products of it are carbon dioxide and water, which make LFG a fuel of less secondary pollution. The LFG use can reduce the consumption of fossil fuel and the emission of uncontrolled greenhouse gases from landfills [10].

Hydrogen is another important futuristic gaseous alternate fuel for engines. Hydrogen can be derived from different resources, such as nature gas, coal and other fossil fuels, as well as renewable energy, e.g. wind, water, solar and bioenergy [11]. In the case of Brazil, the energetic situation is peculiar due to the very large hydroelectric potential. Brazilian hydroelectric plants supply 65.2% of total electric energy consumed in the country, an extremely high level when compared with the mean global value of 16% [12]. Besides that, hydropower has the lowest level cost of electricity amongst renewable generators in most countries of the world [13], [14]. Furthermore, the lifecycle GHG emissions associated with hydropower in similar fashion to wind energy are considered to be one of the lowest amongst renewable pathways [15], [16].

Therefore, to improve metropolitan air quality, it is possible to replace diesel oil with clean energy forms such as hydrogen and methane blends [17]. One feasible application of these blends is to substitute heavy-duty city buses in metropolitan areas [18]. The HCNG engine has both high thermal efficiency and wide range of flammable limits, which allows for lean combustion that lessens the NO_x emission [19, 20].

Hence, this work presents an analysis on the implementation of hydrogen-methane mixtures in the urban bus fleet of all the five Brazilian regions. As energy source, hydrogen derived from secondary energy from Brazilian hydroelectric plants and methane from landfills were proposed, comparing this scenario with the isolated use of methane and hydrogen. Issues such as pollutant emissions, engine performance and deployment facilities were considered. The idea is to convert diesel engines to Spark Ignition - SI gas engines or change the old buses for new with SI gas engine.

2. Brazilian Energy Matrix

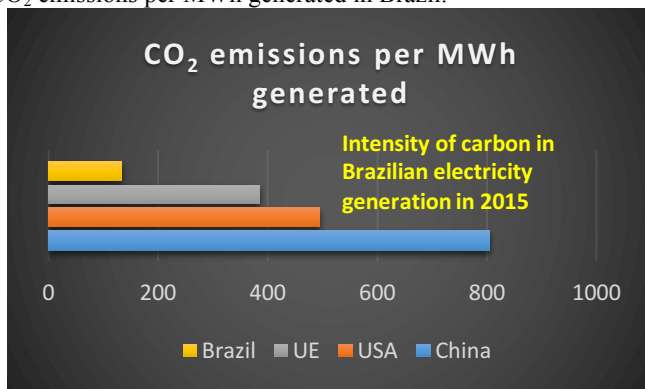
The main source of energy remains Hydroelectric; this share was higher in previous years (Tab. 6):

Table 6 - Evolution of the energy matrix of Brazil 2011-2015 (%)

Year	Hydroelectric	Biomass	Wind	Nonrenewable	Source
2011	81,9	6,6	0,5	11	[21]
2012	76,9	6,8	0,9	15,4	[22]
2013	70,6	7,6	1,1	20,7	[12]
2014	65,2	7,3	2,0	25,5	[23]
2015	64,0	8,0	3,5	24,5	[24]

According to the Table 6, the share of hydroelectric power plants in the Brazilian energy matrix had a reduction of 17.9% from the year 2011 to 2015. According to EPE [23], in 2014 the domestic energy supply in Brazil was 624.3 TWh, where 590.5 TWh was internal generation and 33.8 TWh was import. According to Fig. 9, the Brazilian economy remains on average 26% less carbon intensive than the European economy, 51% less than the US economy and 73% less than the Chinese economy based on the IEA data for the year 2013 [24]:

Figure 9 - CO₂ emissions per MWh generated in Brazil.



Source: IEA (2013).

Countries are implementing policies to develop greener energy markets worldwide, and the emissions of CO₂ are very important to this point of view [25]. Although considered as renewable source of energy, hydroelectric plants find it difficult to fit in as sustainable, because the negative environmental impacts caused by larger plants - such as the great majority of the Brazilian plants [26].

3. Hydrogen and Biogas Energy

CO, HC and PM emissions suffer considerable reduction with the use of hydrogen in IC engines. Despite the advantages, it is also necessary to consider that hydrogen-fueled engines emit nitrogen oxides (NO_x) [27], [28], [29], [30], [31].

Another way is to convert hydrogen into electricity. The most dominant electricity generation technology proved to be the hydrogen combustion turbine [32], which is expected to be very competitive in the future. Therefore, Brazil has a unique hydro energetic potential, due to the large number of rivers with sufficient volume and elevation for large energy production, which allows hydroelectric plants in the country to exploit this potential and clean energy.

In order to ensure continuity of distribution, hydroelectric plants are planned with certain overcapacity in dams [33]. This factor sometimes causes excessive amounts of water to drain through the floodgates, in order to avoid overflowing the reservoir when there is excess fluid volume. Since the concept of a hydroelectric plant is to produce energy

from excess of water which is lost through the floodgates, ends up being wasted electrical energy [34].

Biogas can be considered as a very promising renewable resource [35]. The production of biogas is usually related to a mixture of gases that is produced from the microbiological degradation of urban and agro-industrial organic waste [36]. Due to the CO₂ content (25-55%), in addition to water vapor, it is good that this gas passes through a purification process to a purity at least 95%, guaranteeing calorific value to characteristics close to conventional natural gas [37], [38].

Depending on the concentration of methane, the Lower Calorific Power (LCP) of the biogas varies from 13,720 to 27,440 kJ m⁻³, while the impurities-free methane presents near 34,000 kJ m⁻³ [39]. The produced methane can be used to replace fossil energy sources, reducing harmful gas emissions, since methane presents more aggressive action in the atmosphere and represents an impact 23 times greater than CO₂ [40].

The european energy production in the first decade of the 21st century increased by approximately 400,000 GWh⁻¹, so that 17% of this increase was generated from the use of biomass to produce biogas [41]. In Italy, biogas accounts for more than 30% of the renewable energy produced in the country. The use is below 20% of its total capacity [42].

4. Theory/Calculation

Esta seção contempla a descrição da metodologia utilizada ao longo das pesquisas para o setor de transporte público nacional.

Produção nacional de biogás de aterros sanitários

Para obter a produção nacional de biogás dos 27 estados brasileiros, o método aplicado para o presente trabalho baseou-se na metodologia recomendada pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) [43] que considera a quantidade estimada de carbono orgânico degradável presente nos resíduos, resultando em metano que pode ser produzido por uma certa quantidade de resíduo depositado, Equação (10):

$$E_{CH_4} = [P * RSD * RSD_f * (F_{CM} * COD * COD_f * F) * (\frac{16}{12} - R) * (1 - OX)] \quad (10)$$

Onde:

E_{CH₄}: Emissões de CH₄, em Gg/ano;

P = População urbana;

RSD = Taxa de geração de resíduos sólidos domésticos, hab./ano;

RSD_f = Fração de resíduos sólidos domésticos que é depositada em locais de disposição = 0,6;

FCM = Fator de correção de metano, 1 (adimensional);

COD = Carbono orgânico degradável no resíduo sólido doméstico [fração adimensional] = COD (fração) = 0,4A + 0,17B + 0,15C + 0,30D, sendo A: papel e têxteis; B: poda de jardins e parques; C: resíduos alimentares e D: madeira ou palha;

COD_f = Fração de COD que realmente degrada, 0,77 (adimensional) de acordo com IPCC [43];

F = Fração de CH₄ no gás de aterro = 0,4 [43];

16/12 = Taxa de conversão de carbono em metano;

R = Quantidade de metano recuperado; valor desprezível;

OX = Fator de oxidação; valor desprezível.

Cálculo do abastecimento da frota de ônibus e consumo

Consumo anual de combustível:

$$C = \frac{km_y * VU}{CM} \quad (11)$$

Onde:

C: Consumo de combustível durante a vida útil, em dm³;

km_y: Distância coberta por ônibus por ano, em km/ano;

VU: Vida útil do veículo, em anos;

CM: Consumo médio, em km/dm³.

Cálculo do custo do diesel por veículo:

$$CV = C * P_D \quad (12)$$

Onde:

CV: Custo do diesel por veículo ao longo da vida útil, em R\$;

PD: Preço do diesel, em R\$/dm³.

Custo total para a frota de ônibus urbano nacional:

$$CT = CV * F_n \quad (13)$$

Onde:

CT: Custo total por veículo, em R\$;

F_n: Frota nacional.

Consumo de combustível por ônibus abastecido com biogás:

$$V_{G,d} = V_{D,d} \frac{LHV_D * \eta_D}{LHV_G * \eta_G} \quad (14)$$

Onde:

V_{D,d}: Consumo médio de diesel, em dm³/km [44];

V_{G,d}: Consumo médio de biogás, em Nm³/km;

LHV_D: Poder calorífico inferior do diesel, em MJ/dm³;

LHV_G: Poder calorífico inferior do biogás, em MJ/Nm³;

η_D: Eficiência do motor de ignição por compressão, em % [45];

η_G: Eficiência do motor de ignição por centelha, em % [45].

Custo do biogás de aterro sanitário:

O custo de produção de biogás de aterro sanitário, incluindo a etapa de purificação foi estimado com a Equação (15), adaptada de Souza, Pereira e Pavan (2004) que recomendam considerar os custos de investimento nos equipamentos, além das despesas com operação e manutenção do sistema:

$$C_{BIO} = \frac{CCA+COM}{P_{BIO}} \quad (15)$$

Onde:

C_{BIO}: Custo de produção do biometano, em R\$/m³;

CCA: Custo capital anualizado, em R\$/ano (incluindo o investimento e o Fator de Recuperação de Capital);

COM: Custo de operação e manutenção, em R\$/ano;

P_{BIO}: Produção anual de biometano, em m³/ano.

Frota total de ônibus no Brasil que pode ser abastecida pela quantidade de metano gerada diariamente nos aterros brasileiros:

$$FS = \frac{F_{CH4}}{V_{G,d} * D_2} \quad (16)$$

Onde:

FS: Frota potencial;

F_{CH_4} : Produção diária de metano em aterros, em Nm^3/dia ;

D_2 : Distância diária percorrida por ônibus, em km/dia .ônibus;

$V_{G,d}$: Consumo médio de metano pelo motor do ônibus, Nm^3/km .

Potencial de energia secundária de usinas hidrelétricas no Brasil para produzir hidrogênio

Para obter a energia potencial secundária de usinas hidrelétricas no Brasil que pode ser utilizada na produção de hidrogênio, utilizou-se a Equação (17). O valor da água drenada pelas comportas pode ser transformado em energia hidráulica. Um volume diário de água (V) submetido a uma cascata de altura (H) dá uma energia hidráulica (E_{H_2O}):

Energia hidráulica (E_{H_2O}) de um volume diário de água (V) drenada submetida à altura (H), cálculo adaptado a partir de Omer (2008):

$$E_{H_2O} = \rho_{H_2O} * g * V * H * \eta_{HT} * \eta_{EG} \quad (17)$$

Onde:

E_{H_2O} : Energia hidráulica, em J ou eletricidade gerada, em KWh;

ρ_{H_2O} : Densidade da água, em kg/m^3 ;

g: Aceleração da gravidade, em m/s^2 ;

V: Volume de água drenada, em m^3/dia ;

H: Altura da cascata, em m;

η_{HT} : Eficiência da hidroturbina, em %;

η_{EG} : Eficiência do gerador elétrico, em % ($\eta_{HT} + \eta_{EG} = 90\%$).

Conversão da eletricidade gerada pela turbina hidrelétrica em massa de hidrogênio:

$$m_{H_2} = \frac{E_{H_2O}}{Re} \quad (18)$$

Onde:

m_{H_2} : Massa de hidrogênio gerada, em kg;

E_{H_2O} : Eletricidade gerada a partir da água, em J;

R_c : Energia requerida para produzir 1 kg de H_2 , em KWh/kg H_2 , pelo processo clássico de eletrólise [13].

5. Results and discussion

51. Methane from landfills to public transport: Potential use in SI engines and emissions

The potential of biogas production was calculated for all of the 27 Brazilian states (Tab. 7), divided into 5 regions:

Table 7 - Potential of biogas production for 27 Brazilian states

UF	Urban population 2015 (inh)	MSW generated (kg/inh/d)	MSW generated (kg/year)	CH ₄ (N (Nm ³ /year)
AC	803,513	0,762	2,23E+08	1,56E+07
AP	766,679	0,888	2,48E+08	1,73E+07
AM	3,938.336	1,08	1,55E+09	1,08E+08
PA	8,175.113	0,864	2,58E+09	1,80E+08
RO	1,768.204	0,826	5,33E+08	3,72E+07
RR	505,665	0,806	1,49E+08	1,04E+07
TO	1,515.126	0,825	4,56E+08	3,18E+07
AL	3,340.932	0,942	1,15E+09	8,01E+07
BA	15,203.934	0,981	5,44E+09	3,79E+08
CE	8,904.459	1,101	3,58E+09	2,49E+08
MA	6,904.241	1,056	2,66E+09	1,86E+08
PB	3,972.202	0,893	1,29E+09	9,03E+07
PE	9,345.173	0,961	3,28E+09	2,28E+08
PI	3,204.028	1,018	1,19E+09	8,30E+07
RN	3,442.175	0,885	1,11E+09	7,75E+07
SE	2,242.937	0,819	6,70E+08	4,67E+07
DF	2,914.830	1,596	1,70E+09	1,18E+08
GO	6,610.681	1,027	2,48E+09	1,73E+08
MT	3,265.486	0,986	1,18E+09	8,19E+07
MS	2,651.235	0,996	9,64E+08	6,72E+07
ES	3,929.911	0,885	1,27E+09	8,85E+07
MG	20,869.101	0,92	7,01E+09	4,88E+08
RJ	16,550.024	1,342	8,11E+09	5,65E+08
SP	44,396.484	1,409	2,28E+10	1,59E+09
PR	11,163.018	0,793	3,23E+09	2,25E+08
RS	11,247.972	0,776	3,19E+09	2,22E+08
SC	6,819.190	0,731	1,82E+09	1,27E+08

The national potential comprise: Acre, Amapá, Amazonas, Pará, Rondônia, Roraima e Tocantins (North); Alagoas, Bahia, Ceará, Maranhão, Paraíba, Pernambuco, Piauí, Rio Grande do Norte e Sergipe (Northeast); Distrito Federal, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (Midwest); São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo e Minas Gerais (Southeast); Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (South).

In the first energy scenario, the possibility of using only methane from landfills is presented, without considering the potential of hydrogen production from hydroelectric plants or the possibility of gas mixing. Tab. 8 shows the values of methane production per hour and per year in landfills, per region of Brazil:

Table 8 - Biogas production for each Brazilian region per year and hour

Region of Brazil	Vol of CH₄ (Nm³/year)	Vol of CH₄ (Nm³/h)
North	4,00E+08	4,57E+04
Northeast	1,42E+09	1,62E+05
Midwest	4,40E+08	5,03E+04
Southeast	2,73E+09	3,12E+05
South	5,74E+08	6,55E+04
Total	5,57E+09	6,36E+05

The southeast region has the largest production of gas (49.01%), followed by the northeast region (25.49%), the south (10.3%), the midwest (7.89%) and the north (7.18%).

Regarding the replacement of the CI engines, bus fuel consumption and efficiency are highly dependent on vehicle and engine attributes. Passenger load, travel speed, the number of stops, road grade and the frequency of traffic interruptions affect fuel consumption [46].

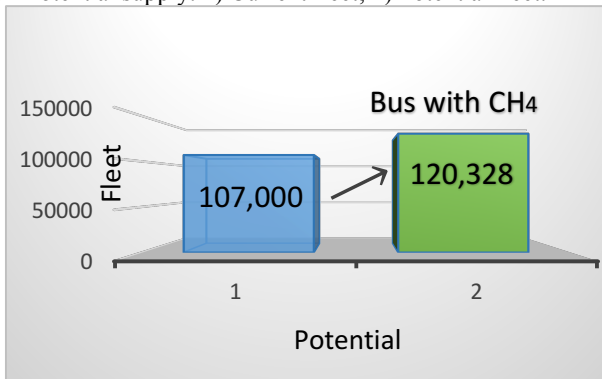
In order to perform the analysis of the methane utilization potential by buses with SI engine, to estimate the daily distance covered by these buses, the standard bus model with capacity of 8 500 cc of diesel oil (D50 S50 Detroit) was used. The service life of each bus in Brazil is 12 years [44]. The author considers in his study that each vehicle has 300 days per year of operation, making 160 km per day and 48.000 km per year, with autonomy of 1.45 km/dm³. Integrating the annual consumption, the useful life and the mileage, in 12 years each bus will consume approximately 397,241 liters.

Talking now about the economic variables, according to data from the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (2017) [47], the price of Diesel in São Paulo was estimated at R\$ 2.98.

Considering the average annual mileage traveled and the autonomy of the bus, it represents a cost of R\$ 1,183,779.31 per vehicle in twelve years of use. The fuel consumption for the same period of a year, but now considering the current Brazilian road fleet of 107 thousand buses, would be close to R\$ 1,26E+11 without considering the inflation indexes that only in January 2017 could make the price of diesel reaches R\$ 3.19 per dm^3 . On the other hand, the compressed natural gas has an energy value of 47.5 MJ.kg^{-1} [48]. Using 136.20 kg of compressed natural gas cylinders, one study with a Volvo bus reached autonomy of 1.85 km/dm^3 , with a daily consumption of 6,469.5 MJ to make 400 km of route [49].

Considering the results obtained with Eq. (14) and average diesel fuel consumption [44-45], the Brazilian bus fleet equal to 107 thousand vehicles [50] and the efficiency of the CI and SI bus engines [45], the annual production of methane in the sanitary landfills of the 27 Brazilian states ($5.57\text{E}+09 \text{ Nm}^3$) would allow to supply more than 120,000 buses per day (Fig. 10) with the same characteristics, that is, 12.45% more than the current fleet:

Figure 10 - Potential supply. 1) Current fleet; 2) Potential fleet.



In addition to the above data, bus operating conditions directly influence the energy efficiency and emissions of these vehicles in urban driving conditions. Factors such as the use of air conditioning, lack of flat routes, heating systems, among others, combined with aerodynamic losses, make calculations slightly different from ideal conditions. The autonomy and the energy consumption can be affected by factors such as road conditions, intense or quiet traffic, constant accelerations and decelerations in short paths. In the study of Ma et al. [51] analyzing the

effects of driving style on the fuel consumption of city buses under different road conditions, they showed that fuel consumption in the accelerating process accounts for a large proportion in the overall fuel consumption (56.5% in the urban driving cycle).

Regarding to the environmental problems of the emission of pollutants from the burning of fossil fuels in gasoline or diesel engines, especially in environments with low circulation of air masses, can cause damage to human health, acid rain, changes in the temperature of the climate, damage to material structures and vegetation. The main compounds released are carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), oxides of nitrogen (NO_x), sulfur dioxide (SO₂), particulates (PM), polycyclic aromatic hydrocarbons (HPA), among others [52]. To try to minimize these environmental liabilities, the ANP Resolution No. 50 of 2013 [53] limits the sulfur content in diesel for use in motor vehicles. Diesel oil A S10 and B S10: fuels with a maximum sulfur content of 10 mg/kg; Diesel oil A S500 and B S500: fuels with a maximum sulfur content of 500 mg/kg. The same resolution also obliges the commercialization of diesel oils A and B with sulfur content of up to 500 mg/kg throughout the national territory.

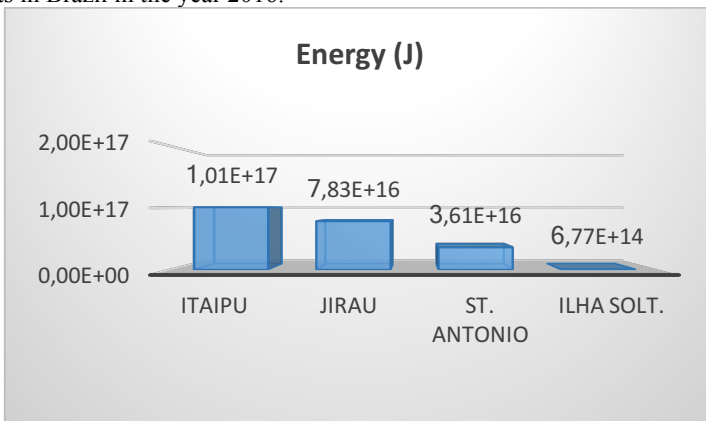
Even with the advancement of stricter emissions legislation and regulations, many challenges are still a problem with regard to diesel buses [54]. Buses driven by natural gas are becoming more and more popular due to the lower cost and availability of this fuel. Because they emit lower levels of pollutants, compared with diesel or gasoline fuels, buses powered by natural gas are interesting mainly for operations inside cities [55]. Recent studies show that the use of methane from biogas presents the same advantages as natural gas in the emission of pollutants, with substantial reductions in CO₂ emissions when compared to buses powered by diesel oil [56].

Regarding to the population health issues, another recent study shows that buses powered by natural gas have less negative impact on public health [45]. Thus, the main advantages of replacing diesel oil with methane gas are reduction of oil and diesel imports, contribution to the massification of the use of methane gas and diversification of the energy matrix, reducing atmospheric emissions in cities.

5.2 Hydrogen potential production from secondary energy of hydropower plants in Brazil – Additional scenario

The result of the calculation of the lost energy by the water wasted with the opening of the floodgates is presented in Fig. 11 for the four largest hydroelectric plants in Brazil that operated in drainage system in the year 2016:

Figure 11 - Lost energy by the water wasted for the four largest hydroelectric plants in Brazil in the year 2016.



In the Fig. 16 it is possible to verify that only the Itaipu Power Plant, located in the south of Brazil, the largest hydroelectric plant in the country, can produce $1,01E+17$ J of energy, the equivalent of 28.05 TWh. The second largest amount of wasted energy is connected to the Jirau Power Plant in the north of the country, followed by the Santo Antonio Power Plant too in the north of country and finally, Ilha Solteira Power Plant, in southeast of Brazil.

The volumetric flow rates can be equally large in any one of these plants, but the power will be proportional to the product of the fall (H) and the volumetric flow (Q) and also considering the causes of "loss" of energy in the turbines like hydraulic losses, where the water has to leave the turbine with some speed. Therefore, this amount of kinetic energy can not be used by the turbine, or mechanical losses, that are caused by friction in the moving parts of the turbine and the heat lost by the heating of the bearings [33].

Basing on this information and considering that the National Water Agency of Brazil (ANA) [57] publishes daily data of hydroelectric reservoirs in the country, such as useful volume, turbine flow and drained flow, Tab. 9 shows the summary of calculations of the total of wasted

water in m^3 and energy in J for each of the four largest Brazilian hydroelectric plants:

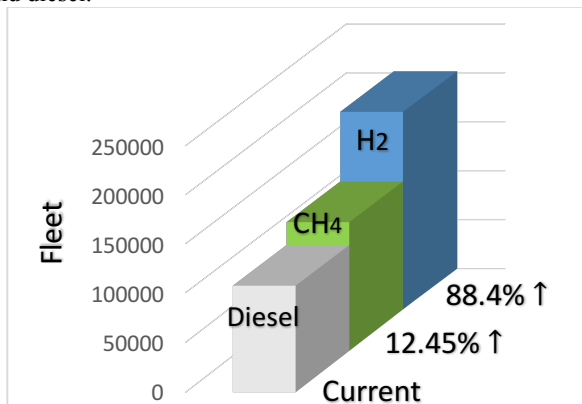
Table 9 - Wasted water (m^3) and energy (J) of the four largest Brazilian hydroelectric plants in the year 2016

Hydropower name	Hight (m)	Wasted water (m^3)	Energy (J)
Ilha Solteira	46,9	1,60E+09	6,77E+14
Itaipu	196	5,70E+10	1,01E+17
Jirau	62	1,40E+11	7,83E+16
St. Antônio	25	1,60E+11	3,61E+16

The data presented in the Tab. 9 and in the Tab. 25 result in the total energy wasted by the spilled water in Brazil during the year 2016 with the value of $3,27\text{E}+17$ J, and $6,66\text{E}+11$ m^3 of wasted water. Through the calculations, it was possible to reach the value of 90.27 TWh of electric energy wasted in hydroelectric plants, considering that 1 J is equal to $2.77778\text{E}-7$ KWh, and the hydraulic energy lost was $3.27\text{E}+17$ J. In addition, different authors describe different electric energy costs for the production of 1 kg of hydrogen by the electrolysis process, varying between 33 kWh [58] and 47.8 kWh [59]. Thus, the total wasted electric energy equals to 90.27 TWh in one year can produce $2.76\text{E}+6$ ton of H_2 .

Fig. 12 shows the supply potential of the national bus fleet using only hydrogen, as well as the comparative percentage of supply from other sources, namely methane and diesel:

Figure 12 - Potential supply of the national bus fleet using only hydrogen, methane and diesel.



Considering the efficiency of the SI engine and the potential for generating hydrogen gas equal to $2.76E+6$ ton from the discarded energy in the national hydroelectric plants, the potential supply scenario is predicted to be 88.4% higher than the current 107,000 buses, that is, more than 200,000 vehicles.

Hydrogen fuel cell buses have been proposed as environment friendly alternative to conventional buses, since they have the potential for eliminating tailpipe emissions [60]. The Clean Urban Transport for Europe (CUTE) Project encompassed the implementation and evaluation of both hydrogen fuel infrastructure and fuel cell vehicles in nine participating European cities [61].

However, the hydrogen gas has some limitations, such as, the hydrogen engine suffers from reduced power output due to low heating value of the hydrogen on volume basis, higher level of NO_x emission and abnormal combustion phenomena like knock, backfire [62]. The NO_x increment is caused to the high temperature and pressure inside the cylinder, both produced by hydrogen. Intake air temperature and compression ratio are the main parameters that affect knock limited equivalence ratio as compared to spark timing [63]. Depending on its origin, knock associated with hydrogen was distinguished as heavy knock or light knock. Light knock is evidenced at the beginning of combustion and heavy knock occurs at the end of combustion. Therefore, one important problem in use SI fueled only with hydrogen is the heavy knock that can damage the engine rapidly due to thermal stresses [64].

5.3 Mixture fuel with H_2 and CH_4 : Potential supply, advantages and emissions

Nowadays, the hydrogen is considered as the best additive candidate to be blended in order to satisfy the characteristics that are required by the engine [65]. Considering the study by Genovese et al. [66] using blends with biogas and hydrogen to use in urban buses, experimental results have shown that all hydromethane blends produced better mass fuel savings compared to the use of methane. The mass fuel consumption decreased of 5% using blends with lower content of H_2 and of 20% with 25% of H_2 .

Considering particulate emissions, Hora et al. [67] performed experiments on CNG and HCNG fueled engines and reported that partial combustion of lubricating oil leads to formation of nano-particles in the engine combustion chamber. The study developed by these authors have

shown that the hydrogen enriched CNG combustion had relatively lower particulate emissions compared to CNG. Addition of hydrogen to CNG resulted in relatively lower pyrolysis of lubrication oil due to overall reduction in combustion duration [68].

The main parameters of analyzed mixtures are presented in Tab. 10. The air fuel ratio (AFR) and the lower heating value of the air fuel mixture (e_{dvs}) has been calculated for stoichiometric mixture:

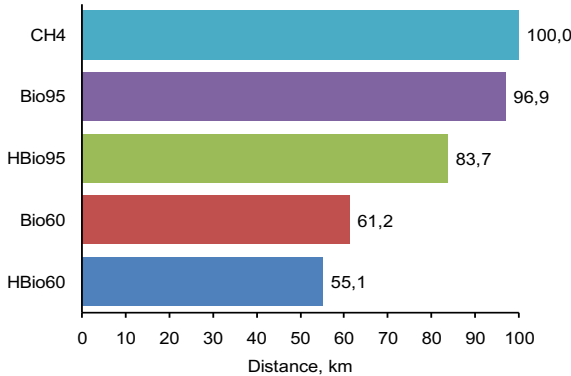
Table 10 - Calorific value of the air fuel mixture (edv to lambda 1)

Mixture description	Mixture composition (by vol.)	AFR	e_{dvs} , MJ/Nm^3	LHV MJ/Nm^3
CH ₄	CH ₄ = 100%	17.17	3.202	35.08
Bio95	CH ₄ = 95%, CO ₂ = 5%	15.00	3.193	34.00
HBio95	H ₂ = 20%, CH ₄ = 76%, CO ₂ = 4%	15.54	3.181	29.36
Bio60	CH ₄ = 60%, CO ₂ = 40%	6.06	3.025	21.47
HBio60	H ₂ = 20%, CH ₄ = 48%, CO ₂ = 32%	6.57	3.027	19.34

The air fuel ratio – AFR is different for presented fuels. It means, even the LHV difference is very visible, the e_{dv} is similar between investigated fuels. The higher is e_{dv} , the higher will be the IMEP - Indicated Mean Effective Pressure of the engine, considering the same engine efficiency for each fuel. As can be seen, there are clear differences between LHV of chosen mixtures. This parameter will determine the maximum distance possible to overcome by bus using the same volume of fuel tank. Taking into account the engine performance, more important than fuel LHV is the calorific value of its mixture with air. Most of the traction engines fueled with gaseous fuels are spark ignition engines and work under stoichiometric condition.

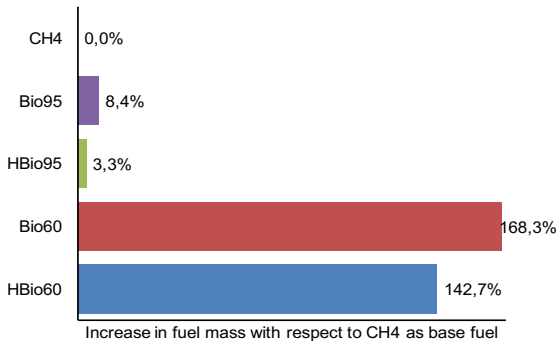
From this data, Fig. 13 shows the distance covered by gas-fueled bus using the same quantity by volume of different fuels in normal cubic meters:

Figure 13 - The distance covered by gas-fuelled bus using the same volume of different fuels.



Assuming the same average engine efficiency for each fuel, that is, 35%, and the fuel consumption showed in Tab. 10, the increase in fuel mass, with respect to the CH₄ as base fuel, to cover the same distance using different gas mixtures is presented in the Fig. 14:

Figure 14 - Increase in fuel mass (with respect to CH₄ as base fuel) to cover the same distance using different gas mixtures.



The increase showed in the Fig. 19 was calculated using the value of road fuel consumption and the density of the fuel for normal pressure and temperature. To CH₄, the value is 0% once it is the reference fuel in this case. Finally, to figure out the potential supply with different mixtures, the energy needed to cover 1 km by bus and posteriorly the amount of energy stored in the CH₄ and H₂ in HBio mixture was calculated. Tab. 11 shows these values:

Table 11 - Supplied buses with addition of H₂ in the mixture

Mixture	% of total H ₂ potential	Additional buses (using H ₂ from the mix)	Potential using only CH ₄ in HBio	Total buses using HBio mixture
Bio95+H ₂	15.71	31,665	120,328	151,992
Bio60+H ₂	24.87	50,136	120,328	170,463

It is interesting to notice that to produce mixtures with 20% of H₂, the amount demanded of the total potential is relatively low, which may facilitate the implementation of this mixture with H₂ from wasted energy in the hydroelectric plants. The comparison of the additional fleet was made in relation to the supply potential using only methane, once this is the limiting gas in this analysis - it is sufficient to consider that H₂ production is much larger than biomethane. Tab. 12 shows the final composition to each gas in the mixture HBio95 and HBio60:

Table 12 - Final composition in the mixtures of gases

(%)	H ₂	CH ₄	CO ₂
HBio95	20	76	4
HBio60	20	48	32

Fig. 15 shows the additional supply potential of the current Brazilian bus fleet employing the mixtures HBio95 and HBio60, compared to the potential fleet using only CH₄:

Figure 15 - Potential supply with the mixtures HBio95 and HBio60. 1) Additional supply with H₂; 2) Additional effect on the total fleet supplied only with CH₄.

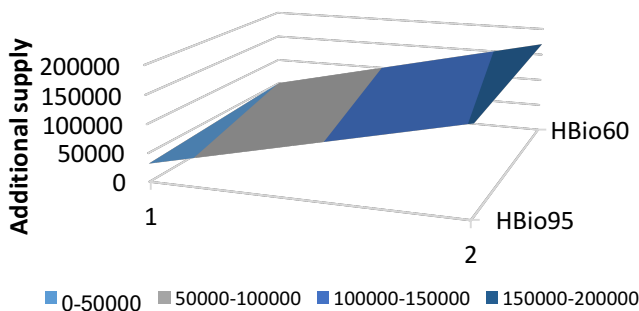


Fig. 15 brings the final analysis of the additional potential supply considering the energetic increase coming from the addition of H_2 . Point 1 shows the additional bus fleet that can be supplied with the HBio95 and HBio60 blends and the effect of this increment in the final fleet, point 2, compared to the fleet that would be fueled with methane only.

5.4 Other aspects that differ the use of mixtures from the use of other isolated fuels: exhaust emissions and improve of combustion and efficiency

Still considering the emissions, Akansu et al. [69] also investigated emission characteristics of blending hydrogen and natural gas in the internal combustion engines. Their results reflected that HC, CO and CO_2 decreased with increasing percentage of hydrogen. However, NO_x increased as more hydrogen was added in the experiment. The same problem was reported in the studies of Ma et al. [70] investing the emissions of mixing hydrogen into SI engine fueled with natural gas solely. They showed increase in NO_x emissions with the increase of H_2 addition.

It is perhaps the most important conclusion regarding emissions of pollutants using fuel blends in internal combustion engines presented in the literature: reduction in the emissions of hydrocarbon (HC) and carbon monoxide (CO) and increase of nitrogen oxide (NO_x) emissions when the percentage of hydrogen is higher.

The great challenge of the mixtures methane/hydrogen remains the emissions of NO_x . The level of emissions from the engine is sensitive to the engine control parameters and operating conditions. Higher values of the ignition advance angle and H_2 concentration in blends lead to increase in NO_x emissions. It is mainly cause by higher average temperature in the engine cylinder when the fuel with additive of H_2 is combusted. The NO_x formation in SI engine is primarily thermal NO_x . The thermal NO_x mechanism occurs through the thermal dissociation and subsequent reaction of nitrogen and oxygen molecules during combustion. The thermal NO_x mechanism occurs in the high temperature flame zone. The formation of thermal NO_x is affected by the oxygen concentration, the peak temperature, and the time of exposure at peak temperature. As these three factors increase, NO_x emission increases. In addition to this, the accelerated combustion process of HCNG increases the degree of constant volume combustion [71], [72], [73].

Comparing for example HCNG and CNG engines, engines operating with methane and hydrogen mixtures have advantages on emissions and fuel economy over traditional compressed natural gas engines. Addition of hydrogen to methane can reduce CO, HC and CO₂ emissions due to its high hydrogen-to carbon ratio. Significant reductions in NO_x emissions can also be obtained because the H₂ enrichment enables operation with leaner mixtures and retarded ignition timing. Beyond that, hydrogen addition can significantly strengthen the engine's lean burn capability, which is beneficial for higher thermal efficiencies [74].

About consume and combustion of fuel, since methane has high effective octane number and after hydrogen addition, the engine can work on leaner fuel/air mixture which is more knock-resistant. It can improve the fuel economy and combustion. Results of the study from Munshi [75] showed that 20% hydrogen enrichment of natural gas was enough to provided the most favorable engine operation. Results where researchers have investigated the influence of different hydrogen ratios on a single cylinder SI engine demonstrated that the hydrogen enrichment can improve the engine's power performance, combustion and efficiency [76]. Recent study using methane and hydrogen mixtures showed that the burning velocity was faster when the amount of added hydrogen increased. Therefore, as the amount of hydrogen increased in the blended fuel, HC and CO₂ emissions decreased [77].

Most of the literature cited above indicates that mixtures between methane and hydrogen improve the engine operating and combustion conditions, and further promoted fuel economy benefits and reduced the unburned hydrocarbon/CH₄ emissions. Doubts still refer to the emissions of NO_x, showing that new estimates in this field need to be made. In addition to above, methane or CNG when used as fuel faced the challenges pertaining to slow combustion rate, large cycle-by-cycle variations and poor lean burn capability [78], [79], [80].

5.5 Advantages in use biofuels: Avoided emissions of CO₂, pollutants gases and costs (MCT [81] and IPCC [82]).

According to the calculations using the recommendations of MCT and IPCC, the energy content and carbon content of the diesel consumed by the national fleet in 12 years of operation (useful life) was 1,629,161.3 TJ and 32,909.05 GgC, respectively. Considering the amount of carbon dioxide emitted by the burning of this fuel (direct emissions), it reaches the value of 120,666.5 Gg of CO₂, amount that can be avoided

with the use of methane as fuel in the national urban bus fleet of 107,000 vehicles.

The CO₂ emissions from the combustion of biofuels can be considered zero when all the raw material for their production is of renewable origin, because the carbon released during the combustion was fixed by the plant process of photosynthesis, months/years before. Thus, by burning a biofuel in a motor instead of a fossil fuel, it is considered that certain amount of carbon is not emitted to the atmosphere. However, biogas and biodiesel are different. In the case of biodiesel, an alcohol is required for its production. This alcohol may have renewable or fossil origin and, if it has fossil origin, part of the GHG emissions from the combustion of biodiesel can not be considered null [83]. However, the use of biomethane in engines turns CO₂ emissions to zero, and even considering NG, these emissions are reduced by 35% compared to diesel [84]. There is no extra emission with the use of this biofuel [85].

Regarding to pollutant emissions, recent studies have shown that, comparing gas and diesel buses, the first one consistently have lower NO_x and higher CO emissions than diesel buses in real world tests. Although with higher CO emissions, characteristics of the fuel itself, this pollutant is easily corrected with the use of catalysts. Annual reductions in NO_x emissions from operating new CNG buses instead of new diesel buses could be very high per bus. Tailpipe emissions of CH₄ (from gas buses) and diesel buses are very low relating to total CO₂ emissions, and therefore do not contribute significantly to GHG emissions for any of the buses. Relative to NMHC, both technologies have very low emissions of these pollutants. The biggest advantage to the gas buses is the almost zero emissions of PM and sulfur compounds [86, 87].

Regarding to the costs of landfill biomethane, total costs including all stages, from collection to E&C, was found equal to R\$ 6,985.00/(m³/h) [88], [89]. The price of H₂ production by water electrolysis (including both the production cost and the cost of compression, storage, and dispensing) ranges from \$ 4.90/kg-H₂ to \$ 5.70/kg-H₂, with average value of \$ 5.20/kg-H₂. This cost include the electrolysis production cost equal to \$ 3.32/kg-H₂ and the compression-storage-dispensing costs of \$ 1.88/kg-H₂ [93], Tab. 13, or aproximally R\$ 16,00 based on the Brazilian Central Bank's currency conversion in February 2017:

Table 13 – Biomethane installation costs and eletrolysis production costs

	Collection, treatment and flare (CTF)	1,750.00
	Compression (COM)	1,150.00
Biomethane	Separation CH ₄ /CO ₂ /others (SEP)	2,150.00
Costs	Biomethane recompression (RECOM)	1,300.00
R\$(m³/h)	Engineering and contingency (E&C), 9%	635
	Total	6,985.00
Hydrogen	Eletrolysis production	3.32
Costs	Compression-storage-dispensing	1.88
\$/kg-H₂	Total	5.20

Source: Adapted from Jannus & Pherger [88], EPA [89] and U.S. Department of Energy Hydrogen Program [91].

Considering hypothetical case, such as the city of Ji-Paraná – Rondonia (RO), Necker and Rosa [90] published in their work that the city’s landfill is capable to produce 273 m³/h of biomethane, with 40 years of operation of the landfill. The local urban bus fleet counts 15 vehicles. In this case, considering the daily production of biomethane, the consumption and the daily mileage of the buses in Brazil [44], it is possible to supply 3.4 times the current fleet of the city, that is, 51 vehicles per day. The cost with biomethane would be approximately R\$ 386,000.00 per year. Compared to diesel expenses of R\$ 1,479,000.00 in the same period, the saving of more than R\$ 1,093,000.00 per year might be obtained. However, this cost does not include expenses related to the replacement of the fleet engines, or the purchase of new vehicles, which need to be analyzed in specific case studies.

Therefore, taking into account the Santo Antonio hydroelectric plant installed in RO state, which presents 3.61E+10¹⁶ J/day of secondary energy, if there is possibility of energy agreements and use of methane-hydrogen blends, it would be possible to supply 51 vehicles of the city with consumption of 0.966 Nm³/km (HBIO95). Because of this, it would be needed around 51,230 kg of H₂ and 2.3E+10⁶ Nm³ of Bio95 per year, costing approximately R\$ 820,000.00 and R\$ 372,000.00 respectively. The total annual cost would be equal to R\$ 1,192,000.00. Compared to the price of diesel that would be spent in the same period to supply 51 vehicles, it is possible to predict savings of R\$ 287,000.00/year. Of course, this is a preliminary result and does not consider the cost of converting vehicles and other expenses associated with it. These details

can be calculated in specific case studies, considering how many buses would be replaced, types of agreements between different sectors, etc.

However, proposing the use of biofuels in the urban bus fleet of a city, it is necessary to take into account, besides the investment to obtaining the biomethane and H_2 , the costs in the conversion or exchange of the fleet. According to ABEGAS [91] buses powered by biomethane or natural gas have a cost of 20 to 25% higher than conventional diesel buses. The enhancement is mainly due to the supply tanks, since the engine of both vehicles are very similar. This value may prevent the introduction of biomethane in the public transportation of a city. Therefore, this cost should be reduced to a value that economically makes possible the replacement of diesel buses for gas-fueled buses.

Companies such as the Sulgas, a gas company in the Rio Grande do Sul state, is the first company in Brazil which invests in the purchase of biomethane and gas-fueled buses. According to the region, the saving costs with diesel can surpass the higher costs of acquisition or conversion of the vehicles, in a short time [91]. Thereby, case studies for each region are suggested, in order to take advantage of the potential of biomethane with lower costs. As well as intercity, interstate or international partnerships and between different sectors, such as the one developed by Sulgas in the Rio Grande do Sul state and Uruguay.

Besides economic advantages and the high potential for reducing greenhouse gas emissions, biomethane is important contributor to the achievement of the Brazilian targets signed at COP 21 in Paris and recently ratified at COP 22 in Marrakesh [92].

6. Final considerations

Brazil has high potential for methane and hydrogen production. Both the use of methane as well as the supply of the national bus fleet with hydrogen proved it possible. However, it is necessary to consider that the isolated use of these fuels has negative effects, such those reported in this study, including emission of pollutants for each case and the difficulty of fuel storage, specially without using mixtures. Furthermore, case studies should be encouraged for detailed analyzes of deployment costs.

O Capítulo II dessa tese discute as emissões ambientais e a tentativa de aumento da eficiência energética dos motores de ignição por centelha operando com misturas de biogás e hidrogênio. As misturas (blendas) foram compostas conforme o estudo de potencial energético apresentado no Capítulo I e os resultados obtidos foram aceitos como artigo científico, cujo título é:

4.3. ARTIGO 3: *METHANE-HYDROGEN FUEL BLENDS FOR SI ENGINES IN BRAZILIAN PUBLIC TRANSPORT: EFFICIENCY AND POLLUTANT EMISSIONS*⁴

Resumo expandido em português

Introdução: Um dos principais contribuintes para as mudanças climáticas é, sem dúvida, a emissão de gases derivados de combustíveis à base de petróleo, devido o seu alto consumo, especialmente o diesel e a gasolina. No Brasil, a soma de todas as viagens motorizadas mostra que mais de metade delas (60%) usa transportes públicos, com ônibus transportando 94% de todos que utilizam esse serviço. Esses veículos, em sua grande maioria, empregam a tecnologia de motores de ignição por compressão (*CI*). Por outro lado, estudos mostram que o país tem um alto potencial de produção de biocombustíveis de várias fontes, com aterros e usinas hidrelétricas, com uma extensa produção de biogás e hidrogênio, por exemplo, que podem ser empregados em motores de ignição por centelha (*SI*). No entanto, os motores *SI* têm menor eficiência que os motores *CI*. Como a substituição da frota movida à diesel depende de um aumento na eficiência dos motores *SI* movidos a gás, objetivou-se nesse estudo ampliar o limite de combustão das misturas ar-combustível com a adição de H₂ ao combustível regular (biogás). Graças a isso, o motor *SI* pôde atuar com elevadas mudanças de proporção de excesso de ar, de estequiométrica para muito magra. Desta forma, sua eficiência energética pôde ser melhorada, especialmente durante a operação de carga parcial (típica condição urbana). Nessa situação, diminuíram-se as perdas por bombeamento quando o motor funcionou com $\lambda > 1$ contra a condição estequiométrica. Portanto, este trabalho apresenta uma análise sobre o uso de hidrogênio-metano para possível implantação na frota

⁴ Esse capítulo foi publicado no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.

urbana de ônibus de todos os estados brasileiros, levando em consideração aspectos relacionados à eficiência energética e emissão de poluentes.

Materiais e métodos: Utilizou-se um sistema experimental composto por um motor de ignição por centelha de três cilindros com capacidade de 796 cm^3 e taxa de compressão igual a 9,3 acoplado a um gerador elétrico. Foram empregados dois diferenciais importantes: dentre os biocombustíveis utilizados, o motor foi abastecido com biogás simulado de acordo com a composição típica dos aterros nacionais (Bio60). Além disso, o sistema operou em carga parcial, com a adição de H_2 , formando a mistura HBio60, simulando condições reais urbanas de tráfego. Os mesmos aspectos foram avaliados com o motor operando com biogás composto por 95% de metano (Bio95) e em mistura com hidrogênio (HBio95). Para estudo das emissões, utilizou-se dois equipamentos com vistas à comparação de resultados: analisadores de gases de exaustão modelos Saxon Infracal EL e CAPELEC CAP 3201. Empregou-se ainda um analisador de gases combustíveis antes da entrada no motor, modelo Sick Maihak S710. O sistema foi controlado com a linguagem de programação LabView.

Resultados e discussão: A presença de hidrogênio em mistura com biogás ou metano permitiu o funcionamento do motor *SI* com valores mais altos de λ , o que seria difícil sem sua adição, pois este gás estende os limites da combustão. Assim, ocorreram menores perdas por bombeamento, especialmente em condições de carga parcial (operação típica do ônibus urbano). A presença de H_2 reduziu o tempo de combustão e aumentou a eficiência. Embora as emissões de CO tenham sido maiores para HBIO95 com $\lambda = 1,7$, onde o tempo de combustão foi maior do que para HBio95-1, com duração superior do processo de combustão, a temperatura foi mais baixa e, portanto, a formação de NO_x foi reduzida. Para o Bio60 com 20% de H_2 (vol.), em uma mistura estequiométrica, o ganho na eficiência indicada foi de 4,05%, enquanto o aumento do valor de λ para 1,5, graças à presença de H_2 , foi considerável e igual a 9,75% quando comparado à eficiência apresentada pelo uso de Bio60. Operando em condições de mistura magra ($\lambda = 1,7$) com 20% de H_2 (vol.) em HBio95, obteve-se emissões de NO_x iguais a 0,036 g/kWh, uma redução expressiva em comparação com 7,66 g/kWh em mistura estequiométrica. Por outro lado, 18,52 g/kWh de HC foram emitidos sob esta condição, o que leva à necessidade de mais testes para correção desse fator. Comparando Bio95 e HBio95 ambos com λ igual a 1, o aumento de emissões de NO_x com a adição de H_2 à mistura foi visível. Uma vez que as misturas magras levam à temperaturas de combustão mais baixas,

maiores quantidades de ar para Bio95-1.4 e HBio95-1.7, por outro lado, resultaram em valores reduzidos de NO_x . Além disso, o gás hidrogênio na mistura resulta em temperatura de combustão elevada, o que facilita a formação térmica de NO_x , especialmente na condição estequiométrica. Precisamente nesta situação, a temperatura máxima no cilindro foi de 2.643 K. No caso da mistura contendo 60% de metano (Bio60), o aumento do teor de gás inerte (CO_2) levou a tempos de combustão mais altos, que neste caso foram 14,6 ms, o maior entre os combustíveis testados. Maiores tempos de combustão emitem menores quantidades de CO, pois permitem uma combustão mais completa. Devido a isso, esse fator é de extrema importância nos testes com diferentes gases combustíveis, e deve ser cuidadosamente projetado para refletir em redução das emissões. A ideia é encorajar a conversão de ônibus a diesel antigos no Brasil para motores a gás SI sem perda de eficiência.

Conclusão: A presença de hidrogênio em mistura estequiométrica favoreceu o aumento de temperatura, fato que reduziu as emissões de CO. Os resultados mostraram que a adição do H_2 permite que os limites de combustão sejam estendidos, com um aumento efetivo da eficiência indicada, superior a 9,7%. Por outro lado, as reduções nas emissões de NO_x foram superiores a 95%, em g/kWh, em mistura magra na presença de H_2 , muito embora com aumento das emissões de HC.

1. Introduction

Different modes of transport have wide variations related to the use of energy and the consequent emission of greenhouse gases. In Brazil, the most common means of transport is the bus. In bigger cities and in more developed countries the second mode of public transport used is the subway. The sum of all motorized trips shows that more than a half of them (60%) use public transport, with buses carrying 94% of all those who use this service, approximately 5% by subways and trains, and the rest employ boats [1]. In Brazil, the urban bus fleet is considered to be one of the largest in the world, with about 107 thousand vehicles [2].

In Brazil, almost all the buses use compression ignition (CIE) engines, which contributes to high emissions of polluting gases. Nationally, the transport sector has been responsible for about 49% (209 MtCO₂) of anthropogenic CO₂ equivalent emissions [3]. In cities like Porto Alegre, south of Brazil, at least two-thirds of the nearly 3 million tons of CO₂e (gaseous pollutants equivalent to carbon dioxide) emitted came from the transport sector [4]. In countries such as China, according

to the estimation of the World Bank, the annual economic loss caused by air pollution could approach as much as 1.2% of China's GDP [5]. In this context, the production and consumption of energy from clean sources is of extreme importance for the protection of the environment and the maintenance of people's quality of life.

Therefore, to improve metropolitan air quality, it is possible to replace diesel oil with clean energy forms such as hydrogen and methane blends [6]. Brazil has a high capacity of producing biofuels from waste and alternative sources. In a study published by Nadaleti et al. [7] and Nadaleti et al. [8], the generation of biogas from sanitary landfills and hydrogen from secondary hydroelectric power in the 27 national states was $5.57E+09 \text{ Nm}^3/\text{year}$ and $2.76E+6 \text{ ton/year}$ in 2016, respectively. The authors also raised the potential supply of the bus fleet of 107,000 vehicles and concluded that using H_2 and biogas from these sources, more than 200,000 buses can be supplied with clean energy from the isolated use of these biofuels or blends HBio95 (20% H_2 +95 methane by vol.) and HBio60 (20% H_2 +60% methane by vol.).

One feasible application of these blends is to substitute heavy-duty city buses in metropolitan areas [9]. On the other hand, spark ignition engines have lower efficiency than compression ignition engines. Part load operation of SI engines is conventionally achieved by the use of a throttle to control the airflow or air-fuel mixture into the engine. When the engine operates at partial load the throttle causes high pumping losses what affects on decrease of the engine efficiency. One of the possible ways to decrease the pumping losses during partial loads is to operate the engine under lean mixture condition. The limitation in this case can be misfiring of used fuel. However, the addition of H_2 to methane can lead to high thermal efficiency and a wide range of flammable limits, which allows for lean combustion, as well as reducing the emission of gaseous pollutants such as NO_x emission [10].

Therefore, this work presents an analysis on the use of mixture hydrogen-methane, taking into account aspects related to the efficiency and emission of pollutants. The possibility of engine efficiency improvement was investigated by using H_2 and new control algorithm of the engine. The algorithm can be used for buses with SI engine (conventionally fuelled with natural gas) or for old diesel-powered buses in Brazil, but converted to SI engine.

To carry out this study, an experimental system composed of a spark ignition engine fueled with simulated biofuels was used, according to the typical biogas composition of the national sanitary landfills,

containing 60% methane and 40% CO₂ (BIO60) in mixture with H₂. Additionally, the analysis of biogas containing 95% methane and 5% CO₂ (BIO95) was carried out. It was done to verify the behavior of the engine with biogas purified from landfill. The analysis of the emitted gases was carried out using two gas analyzers connected to the system.

The idea is to encourage change in the control algorithm of SI engines typically fueled with natural gas and use the H₂-methane blends as fuel. Diesel-powered buses in Brazil could be converted to SI gas engines without loss of efficiency. This possibility of change is especially important for the extensive Brazilian urban bus fleet, one of the largest in the world. Furthermore, the country's capacity to produce methane and hydrogen from clean sources has been proven. Another important reason is due to the high emission rates of diesel-powered buses.

2. Methodology/Calculation

Visão geral e componentes do Sistema Experimental I

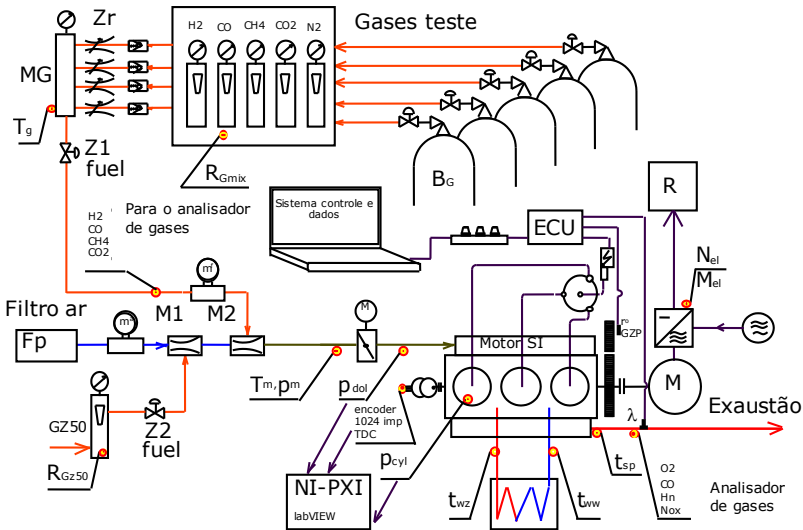
Para a avaliação da eficiência de conversão energética e emissão de gases poluentes considerando os biocombustíveis e as blendas que podem ser implantados nos diferentes cenários, com base nos dados de potencial energético levantados, foram compostas duas misturas de gás de síntese típicas para a investigação experimental das agroindústrias de arroz parboilizado, denominadas *Syngas-1* e *Syngas-2*. Como combustível base, utilizou-se o metano. Além disso, durante o experimento, o motor foi alimentado com biogás simulado, denominado Bio70, com 70% de conteúdo de metano, cuja composição é típica de reatores *UASB* de indústrias de arroz.

O motor *SI* foi operado em rotação máxima e 1.500 rpm, onde avaliou-se a influência de diferentes ajustes de ponto de ignição e misturas a/c para otimização do processo de combustão e geração máxima de energia térmica e elétrica (cogeração industrial).

Para avaliação das mesmas características no setor de transportes, foram testados os biocombustíveis Bio60 (60% metano) e Bio95 (95% metano; 5% CO₂), bem como misturas (blendas) com 20% (vol.) de H₂, denominadas HBIO60 e HBIO95. O motor foi operado em carga parcial (típica condição urbana), com o objetivo de ampliar o limite de combustão da mistura ar-combustível na presença de H₂. Com eficiência energética melhorada, incentiva-se a substituição do motor a diesel na frota urbana nacional de ônibus.

O banco de testes utilizado para as análises de eficiência de conversão energética e emissões de gases é apresentado na Figura 16:

Figura 16 - Sistema Experimental I.



Onde: Zr, Z1, Z2 – Válvulas de controle; MG – Misturador de gases; M2 – Misturador ar/combustível; M – Medidor de fluxo de massa; BG – Cilindros de gases; RGMix; RGz50 – Rotômetros; M – Motor elétrico; R – Resistor.

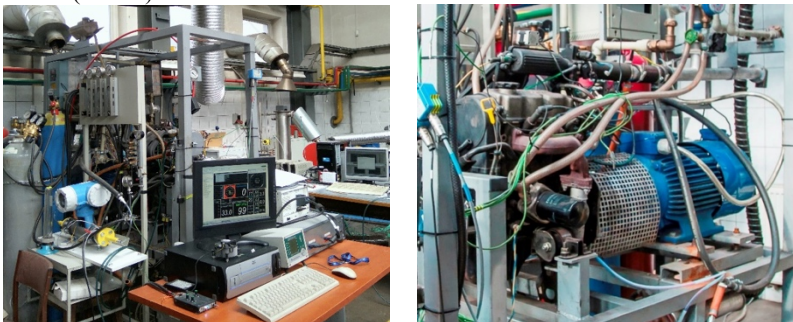
Fonte: Adaptado de Przybyla e Nagaraja [73].

O Sistema Experimental I empregado para as análises de eficiência energética e emissão de gases poluentes era composto pelos seguintes equipamentos:

- Motor SI de três cilindros com capacidade de 796 cm³ e taxa de compressão igual a 9,3, com sistema de controle e alimentação modificados para fins de experiência e possibilidade de aplicação de combustível gasoso;

- Motor elétrico operando em dois modos: motor e gerador. O objetivo principal deste sistema era iniciar o motor e depois aplicar carga no ponto selecionado do ciclo operacional. O motor SI e o motor elétrico utilizados são apresentados na Figura 17 (direita), bem como uma visão geral do sistema, Figura 17 (esquerda):

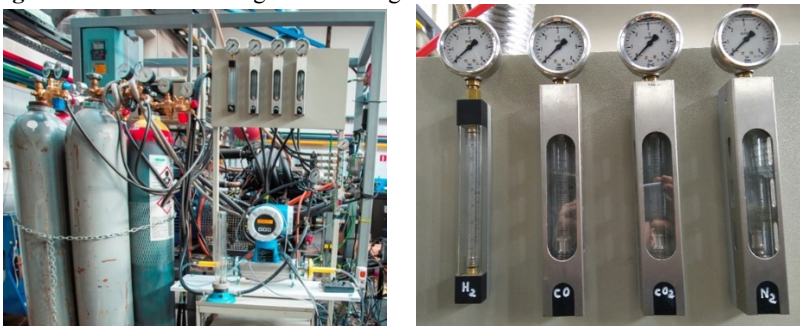
Figura 17 – Visão geral do sistema (esquerda) e motor SI acoplado a motor elétrico (direita).



Fonte: (Autor e Przybyla [34]).

- Cilindros de alta pressão contendo os gases utilizados, Figura 18 (esquerda) e reguladores de gás de dupla fase, Figura 18 (direita):

Figura 18 - Cilindros e reguladores de gás.



Fonte: (Autor Przybyla [34]).

- Dispositivos de medição para avaliação do fluxo, temperatura e pressão, incluindo: rotâmetros, manômetros e termopares.

- Analisadores de gases de exaustão SAXON INFRALYT EL, Figura 19 (esquerda) e analisador de gases combustíveis antes da entrada no motor, SICK MAIHAK S710 (direita):

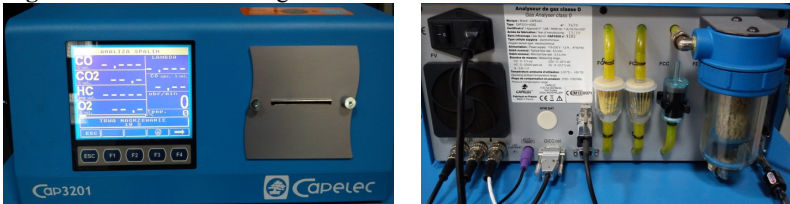
- Segundo analisador de gases de exaustão CAPELEC CAP 3201, parte frontal Figura 20 (esquerda) e parte traseira Figura 20 (direita):

Figura 19 - Analisador de gases de exaustão SAXON INFRALYT EL (esquerda) e analisador de gases combustíveis SICK MAIHAK S710 (direita).



Fonte: (Autor).

Figura 20 - Analisador de gases de exaustão CAPELEC CAP 3201.



Fonte: Przybyla [34].

Linguagem de programação utilizada – LABVIEW

Foi utilizado o programa LabVIEW (*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*) para desenvolver o controlador e a supervisão do sistema (*Front Painel*) no qual o motor é comandado através de um módulo de aquisição modelo USB-6008, da empresa *National Instruments*.

O programa está dividido em três partes principais:

1 – Modo Manual: Comandos de liga/desliga do inversor de frequência; Referência de Velocidade; Leitura de parâmetros (corrente, tensão, frequência, potência e velocidade);

2 – Controle de Posição: Parâmetros do controlador de posição; *Setpoint* de posição em graus; Comando de liga/desliga a busca por posição;

3 – Controle de Velocidade: Parâmetros do controlador de velocidade; b) *Setpoint* de velocidade em RPM; c) Taxa de velocidade; d) Comando de liga/desliga.

A utilização do software permitiu a avaliação de diversas variáveis no comportamento do motor. Por intermédio dele fez-se a análise da relação de torque, velocidade, tensões e correntes do sistema. Os sinais desejados, análise dos parâmetros e apresentação geral dos dados podem

ser reproduzidos graficamente como resposta direta. Porém, nesse estudo, optou-se pela criação de tabelas de dados para tratamento e equacionamento posterior.

Descrição e Operação do Sistema Experimental I – motor e fluxo de gases combustíveis

A temperatura de operação do motor foi estabilizada a 80 ± 5 °C, utilizando permutadores de calor instalados dentro do sistema de refrigeração. Além disso, o motor possui um sistema de líquidos de lubrificação e refrigeração, otimizando seu funcionamento.

Uma Unidade de Controle Eletrônico (ECU) controlou a operação do motor. Desta forma, foi possível programar e monitorar parâmetros operacionais. Durante os testes, o metano e os demais componentes (CO, CO₂, N₂, H₂) foram armazenados em cilindros de alta pressão. Todos os gases combustíveis foram fornecidos ao motor através de um misturador de gás e o fluxo volumétrico foi controlado manualmente por uma válvula para obter as misturas desejadas. O sensor lambda permitiu o ajuste da relação a/c. Sensores de pressão e temperatura permitiram obter os valores dos fluxos volumétricos de gases. Um analisador de gás SICK MAIHAK S710 foi utilizado para analisar e controlar a composição do biogás e gás de síntese utilizados. Um dispositivo de marcação de posição indicava a posição do pistão em um cilindro. Cada conjunto de medições consistiu em 100 ciclos consecutivos do motor.

Descrição e Operação do Sistema Experimental I – Analisador de gases emitidos e composição dos biocombustíveis

Para análise das emissões de gases de exaustão, utilizou-se o analisador de gases com tecnologia infravermelho da marca SAXON, modelo INFRALYT EL, conforme apresentado na Figura 12. As amostras coletadas no escapamento do motor permitem que o equipamento determine as quantidades emitidas de CO (ppm), NO_x (ppm), HC (ppm), CO₂ (% vol.) e CO (% vol.) produzidos durante o processo de combustão. A condução dos gases a serem analisados até o equipamento foi feita por meio de uma sonda a partir do tubo de descarga, passando inicialmente por um filtro em linha, de forma a evitar que materiais particulados de grandes dimensões adentrassem o sistema de análise. Para dar mais confiabilidade às análises de emissão, um segundo equipamento de medição de gases de exaustão, CAPELEC CAP 3201 foi utilizado e os

resultados comparados aos do analisador SAXON. Esse equipamento forneceu novas medidas de valores para CO (% vol.), NO_x (ppm) HC (ppm) e CO₂ (% vol.). A condução dos gases seguiu o mesmo esquema do analisador SAXON. Em ambos os equipamentos, cada gás emitido pode ser analisado em tempo real, através de valores numéricos. A partir dos dados gerados, fez-se os cálculos necessários para conversão de valores, como detalhado nas equações seguintes.

Já a composição dos gases combustíveis e misturas (blendas) foram medidas por um sistema de análise SICK MAIHAK S710 previamente a sua entrada no motor. O sistema registrou os valores de concentração desses gases em termos percentuais (%CH₄, %H₂, %N₂, %CO, %CO₂) apresentando opções para coleta e registro de dados em intervalos de 1s e 600s.

Equações utilizadas para análise dos dados experimentais

A determinação das emissões de gases poluentes (monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio) foi realizada empregando-se a Equação (19) [11]:

Determinação de emissões específicas:

$$e_{com} = 3.6 \cdot 10^6 \frac{n'_c \dot{m}_f [com] M_{com}}{N_i ([CO] + [CO_2] + [HC])} \quad (19)$$

Onde:

e_{com} : Emissão específica, em g/kWh;

n'_c : Conteúdo de carbono no combustível, em kmol_{carbon}/kmol_{fuel};

\dot{m}_f : Taxa de fluxo em massa do combustível, em kg/s;

[com]: Fração molar do componente "com" no gás de escape;

M_{com} : Massa molar do componente "com" no gás de escape, em kg/kmol;

N_i : Potência indicada do motor, em KW;

[CO], [CO₂], [HC]: Fração molar de CO, CO₂ e HC no escape.

O cálculo do Coeficiente de Variação da Pressão Efetiva Média Indicada (*COV of IMEP*) foi realizado por meio da Equação (20):

4.3.1.1 Coeficiente de Variação da Pressão Efetiva Média Indicada [11]:

$$COV \text{ of } IMEP = \frac{\sqrt{\frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{i=N_0} (IMEP_{i,i} - \overline{IMEP})^2}}{\overline{IMEP}} \quad (20)$$

Onde:

COV of IMEP: Coeficiente de Variação da Pressão Efetiva Média Indicada, em %;

N_0 : Número de ciclos de trabalho analisados;

$IMEP_{i,i}$: IMEP do ciclo de trabalho seguinte (i), em J/m^3 ;

\overline{IMEP} : Valor médio do IMEP obtido de N_0 ciclos de trabalho, em J/m^3 .

As eficiências (indicada e elétrica) foram calculadas através da Equação (21):

4.3.1.2 Eficiência indicada/Eficiência elétrica:

$$IE = \frac{N_i}{\dot{m}_f LHV_f} \quad (21)$$

Onde:

IE: Eficiência indicada, em %.

N_i : Potência indicada do motor/ Potência elétrica do *genset*, em kW;

LHV_f : Poder calorífico inferior do combustível, em kJ/kg.

4.3.1.3 Poder Calorífico das misturas ar/combustível [11]:

$$e_{d,v} = \frac{p_1}{(MR)T_1} \frac{LHV}{\left[\frac{1}{M_f} + \lambda n'_{a,\min} (1 + X_{za}) \right]} \quad (22)$$

Onde:

p_1, Pa ; T_1, K : Parâmetros termodinâmicos no cilindro após admissão;

(MR): Constante Universal dos Gases, em J/kmolK;

LHV: Poder calorífico inferior do combustível, em J/kg;

M_f : Peso atômico do combustível, em kg/kmol;

λ : Relação de equivalência ar-combustível;

X_{za} : Relação de unidade molar, em $\text{kmol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kmol}_a$.

A análise de erros, considerando as especificações de cada componente do Sistema Experimental I foi realizada empregando-se a Equação (23):

4.3.1.4 Análise de erros:

$$u_a = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial a}{\partial b_i}\right)^2 u_{b_i}^2} \quad (23)$$

Onde:

u_a : Incerteza máxima para determinar o valor “a”;

a: Valor para o qual a incerteza é descrita;

b: Valor medido ou calculado cuja função é o valor determinado "a";

u_b : Incerteza máxima para determinar o valor “b”;

n: Número de valores que é usado para determinar “a”.

In Tab. 14 it is possible to see what the lambda for each investigated blend was:

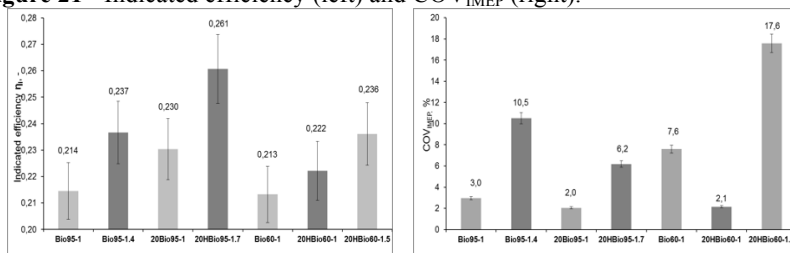
Table 14 - Lambda value (λ) to each investigated blend

Blend	Composition by vol.			LHV (MJ/Nm ³)	Edv (MJ/Nm ³)			
	CH ₄	CO ₂	H ₂		$\lambda=1$	$\lambda=1.4$	$\lambda=1.5$	$\lambda=1.7$
Bio95	0.95	0.5	0	34.0	3.19	2.34	2.198	1.955
Bio60	0.6	0.4	0	21.48	3.025	2.253	2.12	1.89
HBio95	0.76	0.04	0.2	29.36	3.18	2.35	2.20	1.96
HBio60	0.48	0.32	0.2	19.34	3.027	2.265	2.13	1.905

3. Results and discussion

Fig. 21 (left) presents the indicated efficiency (η_i) results of the biofuels tested, considering biogas with 95% of methane content (Bio95) and biogas with 60% of methane content (Bio60). The mixture with 20% H₂ (by vol.) in Bio95 allowed the engine to operate with λ equal to 1.7 and advance of the ignition angle (α_z) of 50 deg, showing an indicated efficiency of 26.11%, considerably higher value if compared to the engine operating only with Bio95 in stoichiometric mixture and α_z equal to 30 deg, whose value of η_i was 21.45%. Several authors report in recent studies an increase in the efficiency of engines operating with mixtures of natural gas and hydrogen [12-15], corroborating with the results obtained in this research:

Figure 21 - Indicated efficiency (left) and COV_{IMEP} (right).



However, even running only with Bio95 and lean mixture with lambda 1.4, the indicated efficiency was superior to the mixture with 20% H_2 in stoichiometric condition. The increase in the efficiency was verified precisely when the engine was operated with lean mixtures. This effect might be caused by the lower in-cylinder temperature due to the higher nitrogen content present in the a/c mixture. With lower temperature, the heat losses associated with the internal elements of the engine are reduced too, so the greater efficiency is justified.

On the other hand, COV_{IMEP} for this mixture was lower, showing good operating conditions of the engine, with a value equal to 2%, compared to the 10.5% of HBio95 in lean mixture, Fig. 21 (right). The HBio95 mixture with lambda 1.7 had an intermediate COV_{IMEP} of 6.2%. Corroborating with these results, according to Cho and He [16], COV_{IMEP} is dependent on air fuel ratio, and in their study using natural gas in a SI engine, in most cases, the COV_{IMEP} increased with lambda. Ma et al [13] working with different volume percent hydrogen/natural gas mixtures in a CNG engine found that the COV_{IMEP} increased slightly after lambda 1.2 (lean mixture) while hydrogen fraction was larger than 30%.

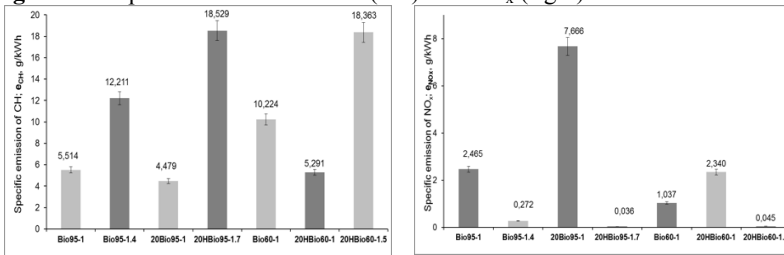
Comparing Bio60 and Bio60 with 20% by vol. of H_2 , in a stoichiometric mixture, the gain in the indicated efficiency was 4.05%, while the increase in lambda value to 1.5 thanks to the presence of H_2 , extending the combustion limits, was considerable and equal to 9.75%, when compared to the efficiency presented by the use of Bio60 and $\lambda = 1$. Thus, perhaps the most interesting in this condition is to use the H_2 in mixture with HBio60 with lambda equal to 1, which shows excellent combustion stability, since COV_{IMEP} was lower and equal to 2.1%.

In relation to emissions of pollutant gases, operating in conditions of lean mixture ($\lambda = 1,7$) with 20% of H_2 (vol.) in HBio95 were obtained NO_x emissions equal to 0.036 g/kWh, an expressive reduction when compared

to 7.66 g/kWh in stoichiometric mixture (Fig. 22, right). Bio95, on the other hand, presented reduced emissions of NO_x in lean mixture, with value equal to 0.272 g/kWh against the 2.46 g/kWh for $\lambda=1$.

However, comparing Bio95 and HBio95 both with lambda equal to 1, the increase of NO_x emissions with the addition of H_2 to the mixture is visible. The same problem was reported in the studies of Ma et al. [17] investing the emissions of mixing hydrogen into spark ignition engine fueled with natural gas solely. The results showed increase in nitrogen oxide with addition of hydrogen. High temperatures in the combustion chamber increase the formation of NO_x [18]. Considering that lean mixtures lead to lower combustion temperatures, the higher amounts of air for Bio95-1.4 and HBio95-1.7 leads to reduced NO_x values:

Figure 22 - Specific emission of HC (left) and NO_x (right).



Further, hydrogen gas in the mixture results in elevated combustion temperature that facilitates the thermal formation of NO_x , especially in the stoichiometric condition. Precisely in this situation, the maximum in-cylinder temperature was 2,643 K. The same effect was observed when comparing Bio60 and HBio60 in $\lambda=1$ to HBio60 in lambda 1,5. Lean combustion, even with the addition of 20% H_2 showed NO_x emissions of less than 0,05 g/kWh, when the temperature in this condition was 1,628 K. While for Bio60 in stoichiometric mixture, the average internal temperature of the cylinders was 1,992 K, more than 18% of variation.

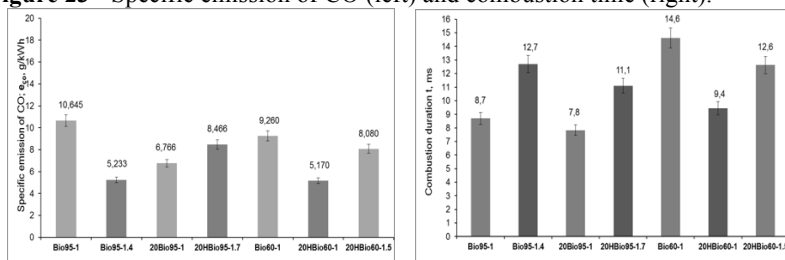
Although HBio95 in $\lambda=1.7$ exhibited reduced NO_x emissions, 18.52 g/kWh of HC were emitted under this condition. Higher values have been observed with Bio95 and HBio60 in lean mixture. However, under stoichiometric conditions, both HBio95 and Bio95 presented lower emissions of 4.47 and 5.51 g/kWh of HC, respectively (Fig. 3, left). Generally, in the lean mixture the HC molecules are very separate in the mass of air and the flame can not reach all gaps of the a/c mixture to burn.

In this case, the lean misfire starts, leading to intermittent combustion. It was exactly in the lean mix situations that the higher values of COV of IMEP were obtained. That is why one amount of fuel, mixed with the large amount of air did not burn, resulting in increased of the HC values emitted.

In lean mixture, slow flame propagation velocity results in slow heat release [19]. Hence, when flame propagation stops, misfire cycles and incomplete combustion may occur and result in high HC emissions [20]. Besides that, low mixture distribution quality in multi-cylinder engines and high-unburned HC emissions in the exhaust [16]. Other works report the same effect of increasing HC emissions under lean conditions engine operations [21-26].

Regarding to the combustion, Fig. 23 (right) shows the time required for the process considering each biofuel:

Figure 23 - Specific emission of CO (left) and combustion time (right).



The combustion process duration was shorter for the Bio95-1.4 fuel, followed by the HBio95-1.7 blend, with 12.7 and 11.1 ms, respectively, comparing to Bio60-1 and 20HBio60-1. It was caused by the lower amount of thermal energy released from the leaner mixture which increased the ignition delay and slowed the flame propagation. The flame temperature is low at lean mixtures. The Bio95-1 and the blend HBio95-1 have shown close combustion time values between 8.7 and 7.8 ms, respectively. Theoretically, the rate of combustion should be such that the combustion duration is minimum with high rate of pressure rise. Comparing Bio95 and 20HBio95 with lambda equal to 1, the presence of H₂ reduced the combustion time and increased the efficiency. On the other hand, between Bio95-1 and Bio95-1,4, higher efficiency is more related to the increase in lambda value, which reduced pumping losses.

The reduction of the combustion time provided increase in the indicated efficiency between Bio60 and HBio60 in a stoichiometric

mixture. However, when comparing HBio60-1 to HBio60-1.5, even with longer combustion time, the HBio60 in lean mixture presented higher efficiency. Huang et al [27] working with combustion time and different blends of natural gas and hydrogen verified increased efficiency of the engine as the combustion time decreased and the H₂ content increased. The same conclusion was verified by Moreno et al [28] testing methane-hydrogen blends in an SI engine. Therefore, increase in the combustion duration period provides greater heat losses and decrease the brake mean effective pressure [29].

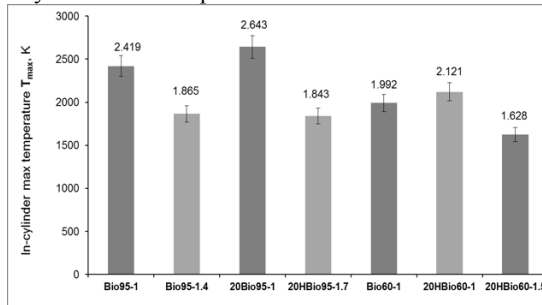
In the case of the mixture containing 60% of methane (Bio60), the increase in the content of inert gas (CO₂) leads to higher combustion time, which in this case was equal to 14.6 ms, the highest among between the tested fuels. However, in this air/fuel mixing condition, the addition of 20% of H₂ by vol. reduced the combustion time to 9.4 ms, a considerable variation of 35.6%, with consequent increase in the NO_x emissions, Fig. 22 (right).

According to Fig. 23, usually when the combustion duration was higher, CO & NO_x emissions were lower. It provides more time for the combustion to complete and hence the concentration of CO is reduced. The same effect was reported by Jehad, Gupta and Bansal [30], investigating the effect of the combustion time on the emission of pollutants in a SI engine. For the author, with higher combustion times, lower CO and NO_x emissions.

Even though CO emissions were higher for HBIO95-1.7 where the combustion time was higher than for HBio95-1, the presence of hydrogen in a stoichiometric mixture favored the increase in the temperature, what reduced CO emissions. This condition was verified with Bio60 and HBio60 in lean mixture too. Akansu et al. [31] also investigated emission characteristics of blending hydrogen and natural gas in the internal combustion engines. They reported that CO emissions decreased with increasing percentage of hydrogen. The same effect was observed even when H₂ is added in compression ignition engines, as reported in the study by Karagoz et al [32]. With increasing hydrogen content, was observed that CO gaseous emissions reduced considerably.

Further, at higher combustion duration, the peak burned and unburned temperature is low and therefore the formation of NO_x is reduced. The lowest average temperatures (Fig. 24) are verified with the highest combustion times:

Figure 24 - In-cylinder max temperature for each fuel.

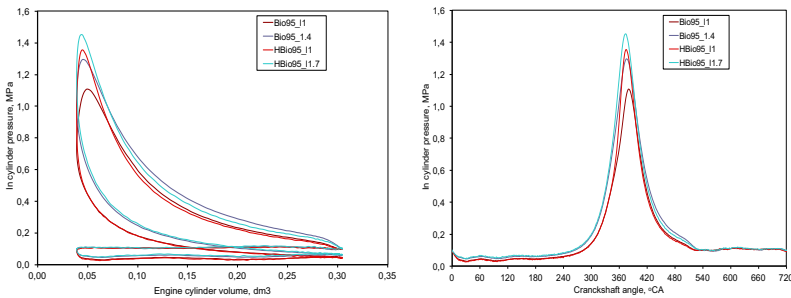


The in-cylinder pressure was obtained directly from measurements, and the temperatures were computed using the equation of state for an ideal gas. SI engines have lower efficiency than CI engines. Partial load operation of SI engines is conventionally achieved by the use of a throttle to control the airflow or air-fuel mixture into the engine. When the engine operates at partial load, the throttle causes high pumping losses, affecting its efficiency.

As the replacement of the diesel-powered fleet depends on increase in the efficiency of the gas powered SI engines, the main objective achieved in this study was the attempt to increase the combustion limit of the air-fuel mixtures with the addition of H_2 to the regular fuel (biogas). Thanks to that fact, the SI engine could act with extend changes in the ratio of excess air, from stoichiometric to very lean. Therefore, its energy efficiency could be improved, especially during the partial load operation (typical urban condition). In this situation, the pumping losses were decreased when the motor operated with $\lambda > 1$ against the stoichiometric condition.

To conclude, Fig. 25 (left) shows the pumping losses reduction provided by the presence of H_2 and and higher lambda value. Fig. 25 (right) shows the in cilynder pressure:

Figure 25 - Pumping losses reduction (left) and in cylinder pressure (right).



According to the graph presented in Fig. 25 (left), the presence of H_2 in HBio95 mixture with $\lambda=1.7$ provided lower pumping losses. When comparing the burning of pure biogas and methane with a mixture containing hydrogen with the same lambda values, reductions in the time of combustion were verified.

Fig. 25 (right) shows the growth in the In Cylinder Pressure with the presence of H_2 in the mixture, which helped to increase the engine efficiency. Mohamad [33] working with different mixtures of H_2 and CNG found out that in all the cases, the cylinder pressure increased with the increase in the amount of H_2 . The explanation for this phenomenon is mainly due to fact that the flame speed of hydrogen is faster than the flame speed of CNG.

4. Final considerations

The presence of hydrogen in mixture with biogas or methane allowed the SI engine to operate with higher values of lambda, which could be difficult without its addition, since this gas extended the limits of combustion. Therefore, the opening position of the throttle provided lower pumping losses, especially under partial load conditions (typical urban bus operation). It is important to point out some of the main conclusions of this work:

1) The mixture with 20% of H_2 (by vol.) in the Bio95 allowed the engine to operate with λ equal to 1.7, showing indicated efficiency of 26.1%, considerably higher value if compared to the engine operating only with the Bio95 in stoichiometric mixture, with value of η_i equal to 21.4%;

2) Comparing the Bio60 to the HBio60 with 20% by vol. of H_2 , in a stoichiometric mixture, the gain in the indicated efficiency was about

1.0 percentage point. The same comparison for lambda 1.5 showed about 2.3 percentage points more in the indicated efficiency, thanks to the presence of H₂;

3) With the SI engine operating in conditions of lean mixture ($\lambda = 1,7$) with 20% of H₂ (vol.) in the HBio95, NO_x emissions were equal to 0.036 g/kWh showing expressive reduction comparing to 7.66 g/kWh in stoichiometric mixture. On the other hand, 18.52 g/kWh of HC were emitted under the same condition;

4) The presence of H₂ reduced the combustion time and increased the efficiency. Even though CO emissions were higher for HBIO95-1.7 where the combustion time was higher than for HBio95-1, the presence of hydrogen in a stoichiometric mixture favored the increase in temperature. This fact reduced the CO emissions. At higher combustion duration, the temperature was lower and the formation of NO_x was reduced;

To conclude, the last important fact connected with the results obtained in this study: the combustion duration had a significant effect on both performance and emission characteristics of the engine. It is another factor that should be designed carefully to achieve the best results from the engine's work, mainly using different mixtures of methane and hydrogen.

O Capítulo III dessa tese faz uma análise sobre o potencial energético de resíduos sólidos (cascas) e líquidos (efluentes) da indústria de arroz parboilizado do estado do Rio Grande do Sul, bem como um estudo de caso em uma das indústrias localizada na cidade de Pelotas. O objetivo é aproveitar o potencial energético para produção de calor e eletricidade utilizados no processo de beneficiamento do grão, empregando biogás e gás de síntese rico em H_2 , reduzindo assim custos com a energia elétrica adquirida da rede local. O presente capítulo é composto pelos resultados do seguinte artigo científico:

4.4. ARTIGO 4: *POTENTIAL PRODUCTION OF BIOGAS AND HYDROGEN-RICH SYNGAS IN RICE PARBOILING INDUSTRIES IN BRAZIL: ELECTRIC AND THERMAL ENERGY*⁵

Resumo expandido em português

Introdução: O Brasil é um dos maiores produtores de arroz do mundo com tendências para o crescimento desse setor. Durante seu processamento, são geradas grandes quantidades de cascas, correspondendo a 22% do peso do grão. Por outro lado, no processo de parboilização, o resultado final é um volume considerável de efluentes ricos em matéria orgânica, que precisa de um tratamento adequado antes de ser descartado no ambiente. Nesse sentido, este estudo traz uma análise energética, econômica e ambiental das possibilidades de utilizar esses resíduos para geração de energia nas indústrias de beneficiamento de arroz do estado do Rio Grande do Sul. Dois cenários de recuperação de energia são apresentados: O 1º com produção de biogás oriundo do tratamento de efluentes, e o 2º em que, além da configuração anterior, o gás de síntese rico em H_2 é produzido a partir das cascas de arroz. Uma verticalização da análise destas configurações foi feita em uma das indústrias presentes no estado, onde discute-se em detalhes o potencial de energia proveniente de sistemas geradores *CHP* – calor e eletricidade combinados.

Materiais e métodos: A metodologia utilizada neste estudo baseou-se no uso de equações empíricas e técnicas consagradas na literatura para

⁵ Esse capítulo foi submetido para publicação no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.

determinar o potencial de produção de biogás a partir do tratamento anaeróbio dos efluentes e do gás de síntese das cascas de arroz, ambos os resíduos gerados durante a parboilização e beneficiamento do grão. Além disso, avaliou-se a energia química, elétrica e térmica produzida por cada combustível em diferentes cenários. Para o cenário principal referente ao estudo de caso de uma das indústrias, determinaram-se os custos de implantação do sistema *CHP*, a receita gerada e o custo do biogás, empregando as análises de VPL, depreciação e período de retorno.

Resultados e discussão: As três metodologias empregadas para simular a produção de metano via DQO removida desenvolvidas por Speece, Metcalf & Eddy e UNFCCC apresentaram resultados próximos. No estudo de caso da indústria no 5, a vazão média diária calculada de metano empregando as técnicas de cada autor foi de $6,1\text{E}+02$, $7,8\text{E}+02$ e $6,1\text{E}+02$ Nm^3 , respectivamente. Muito embora a técnica sugerida por Metcalf & Eddy seja destinada a efluentes industriais e as outras duas a efluentes sanitários. Contudo, a literatura reporta outros trabalhos utilizando a metodologia de Speece e UNFCCC para estimar o biogás produzido a partir de resíduos líquidos industriais. O potencial de produção de metano nas indústrias de parboilização de arroz do Rio Grande do Sul apresentou um valor igual a $1,72\text{E} + 04$ Nm^3/d . Já o fluxo de *syngas* calculado foi de $9,0\text{E}+06$ Nm^3/dia . Utilizando o primeiro, a geração de energia elétrica foi igual a $2,17\text{E}+04$ MWh/ano e $3,1\text{E}+04$ MWh/ano de energia térmica. Com o aproveitamento do gás de síntese, gera-se $7,3\text{E}+05$ MWh/ano de energia elétrica e $2,0\text{E}+06$ MWh/ano de energia térmica. As indústrias de parboilização de Camaquã, Santa Maria e Santo Antônio da Patrulha apresentam mais alto potencial de produção de energia elétrica a partir do biogás dos efluentes, em ordem crescente $1,41\text{E}+06$, $2,36\text{E}+06$ e $2,83\text{E}+06$ kWh/ano, respectivamente, totalizando $6,6\text{E}+06$ kWh/ano de eletricidade que deixa de ser comprada da concessionária local. A energia total (soma da energia elétrica e térmica) que pode ser produzida no estado com a utilização de biogás e *syngas* das 50 indústrias de parboilização de arroz é de $2,0\text{E}+12$ em kWh/ano. O valor de DQO do efluentes da indústria número 5, localizada na cidade de Pelotas, foi calculado ao longo de 12 meses de amostragens, apresentando um valor médio de 5.387 mg.L^{-1} . A produção média de metano via tratamento anaeróbio em reatores *UASB* instalados na indústria foi igual a $6,7\text{E}+02$ Nm^3/dia . Já o fluxo calculado de *syngas* foi de $1,3\text{E}+05$ Nm^3/dia , com uma produção de cascas igual a $2,0\text{E}+04$ toneladas por ano provenientes da produção de arroz na indústria, cujo valor é de $9,0\text{E}+04$ toneladas para o mesmo período de tempo. Com a análise econômica da implantação de um

sistema *CHP* apresentada no estudo de caso da indústria número 5, foi possível obter um VPL positivo e igual a R\$ 1.245.370,00 com a produção de energia elétrica via utilização do metano, atestando que o projeto de geração de energia via cogeração é economicamente viável e uma excelente escolha de investimento, com período de retorno igual a dois anos. A TIR forneceu um valor expressivo de 68,26%. Com isso, o risco de o projeto proporcionar um retorno menor do que o investimento financeiro de capital é baixo. Nesse caso, indica excelente retorno do capital investido, já que excede a taxa de juros praticada de 11,25%, portanto, viável. Ainda, quando comparado a turbinas a gás e motores *Stirling*, o sistema *CHP* via motor *SI* apresenta eficiência global superior às outras tecnologias, chegando a valores acima de 80%, além de eficiência elétrica superior, custo competitivo e instalações compactas. O aproveitamento total dos resíduos gerados contribui ainda com o aspecto de sustentabilidade industrial, dada a melhoria no gerenciamento tanto das cascas quanto dos efluentes. Muitas vezes as cascas sofrem queima não controlada a céu aberto, emitindo grande quantidade de CO, ou degradação lenta com a disposição inadequada, contribuindo com a emissão de metano. No caso da queima das cascas, tem-se ainda a possibilidade de venda da sílica proveniente das cinzas, matéria-prima que pode ser utilizada em outros processos.

Conclusão: É possível obter mais de 2,17E+04 MWh de eletricidade somente com o uso do biogás gerado. Por outro lado, a utilização de gás de síntese gera energia térmica suficiente para operar todo o processo industrial, com um superávit de 53,3% em MWh/ano. A análise econômica sobre os investimentos mostrou um VPL positivo de R\$ 1.245.370,00, com excelente retorno sobre capital investido e retorno igual a 2 anos. Além disso, o aproveitamento dos resíduos contribui com a diminuição de passivos ambientais.

1. Introduction

The food sector is growing in Brazil and has potential to increase even more. Rice (*Oryza sativa*), the second most cultivated cereal worldwide, is a very important staple food of more than three billion people in the world, being one of the most relevant foods for human nutrition, especially in Asia and South America [1]. The south of Brazil, in particular Rio Grande of Sul State, is the largest South American producer of this cereal and the most important rice-producing region in Latin America [2]. Brazil is the 9th largest world rice producer [3] and in

the rice parboiling industry, the waste generated needs treatment before being discarded in the environment [4].

To liquid residues, anaerobic digestion is the technology consolidated all over the world and strongly used in countries with a geopolitical configuration similar to Brazil, such as China and India, with the main advantage being the possibility of biogas generation, renewable fuel and promising energy source [5].

The technology widely used in Brazil for this type of treatment is the UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket Digestion reactor [6]. More recent studies suggest and encourage the use of two-stage compartmentalized anaerobic reactors where, in addition to biogas, hydrogen can also be generated, including higher yields of both gases, better efficiency and greater energy recovery [7].

Another residue produced in large scale in the rice industries is the husk. Approximately 13 million tons of rice husk are produced per year, with Rio Grande do Sul state accounting for 46% of the total [8]. Rice husk is available all year-round, and shelled rice is the best way to store product. This factor favors its use for energy purposes [9]. In general, Brazil and the great majority of Asian countries that operate rice processing industries use the heat produced by the burning of the husks for the process of parboiling and even drying of the grains. However, the burning process also contributes to particulate matter emissions and introduces several compounds including carcinogenic/mutagen mainly polycyclic aromatic compounds (PAHs) [10]. This waste is considered class II, according to the Brazilian Standard of Classification of Solid Waste, ie not inert and non-hazardous to human health and the environment [11].

One alternative to this problem is the gasification of biomass [12], especially rice husk gasification [13], [14] that results in hydrogen and syngas, required for power generation and chemical compounds. To take advantage of both the heat of the process and the gas produced as thermal and electric energy respectively, CHP systems can be used.

Many researchers are actively involved in researching ways to use rice husk as fuel. Studies have been conducted on gasification [15 - 17], pyrolysis [18] and combustion [19], [20] to produce various forms of energy such as hydrogen, liquid fuel, heat and electricity using rice husk as fuel. Li et al. [21] conducted a catalyst-based gasification study with the aim of increasing production of hydrogen.

Therefore, parboiling is a hydrothermal pre-milling treatment to gelatinize starch component of rice in a three-stage process namely

soaking in potable water heated to temperatures above 58 °C, steaming and drying [22 – 27]. This process generates nutrient-rich effluents capable of producing large amounts of biogas, through UASB reactors.

On the other hand, several researches reported in the literature have already proven that methane-hydrogen mixtures bring benefits in Spark Ignition - SI engines, such as reduction in the emission of certain pollutants, increase of efficiency and improvement of the combustion process [28 – 31]. This technology can be applied industrially to produce energy.

Thus, it is important to look for solutions for these solid, liquid and gaseous wastes from rice industries, in addition to the need to seek new alternative sources of energy. Accordingly, this work aims to estimate the amount of methane produced through the Chemical Oxygen Demand (COD) removed by treatment of parboiled rice effluents through UASB reactors and the potential for syngas generation by the rice husk gasification, focusing on the use of electric and thermal energy locally in each industry by applying these fuels in CHP genset system.

2. Literature review

2.1 Effluent treatment from parboiled rice industries

Byproduct growth of industrial processes such as effluents and sludge, which characterize themselves as large environmental polluters due to high organic load and difficult biodegradability concerns [32].

The process of parboiling rice generates between 0.83 L of effluent per kg of industrialized rice [33]. However, this value may reach 4 L/kg of rice benefited. The effluent represents approximately 73% of the total water used in the process [33] whose physical-chemical characteristics are regulated by the State Foundation for Environmental Protection of Rio Grande do Sul (FEPAM), which is 300.0 mg.L⁻¹ for COD, 10.0 mg.L⁻¹ for NTK and 1.0 mg.L⁻¹ for the P [34].

Anaerobic digestion - AD is the stepwise breakdown of an organic substrate by a consortium of mutually dependent groups of microorganisms. If the correct conditions are maintained, the AD process will be stable with high energy recovery [35]. The main objectives of anaerobic digestion are the removal of the pollutant load, reduction of pathogenic microorganisms, production of biogas and more stable biofertilizer production, richer in assimilable nutrients and with better sanitary quality when compared to the original industrial waste [36].

According to PROSAB [37] and Amaya et al. [38] the process of anaerobic digestion is subdivided in 5 steps: Hydrolysis, Acidogenesis, Acetogenesis, Methanogenesis and Sulfetogenesis. Hydrolysis and Acidogenesis are performed by the same bacteria and considered as a phase. Sulfhogenesis occurs only in the presence of sulphates, and, in this situation, competes with the Methanogenesis, reducing methane production.

Among the anaerobic treatment systems, there are the high-rate reactors capable of receiving higher amounts of organic load per unit volume, such as UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) or RAFAs (Anaerobic Upflow Reactors), which have good conversion efficiency Organic matter (from 65 to 75%), in by-products stabilized by anaerobic bacteria, and biogas is one of them [39], [40].

According to Baréa [41] the operation of the UASB reactor occurs as follows: the tributary is introduced and distributed at its base where the anaerobic mud mantle is maintained. The solids (sludge) and liquids are directed to the decantation compartments. In this compartment the solids settle and return to the compartment where the mud mantle is located. The resulting liquid is the clarified effluent and usually requires further treatment to complete the removal of organic compounds and to remove pathogens [42].

The sludge buoyed by the entrapped gas bubbles and the produced biogas are then separated from the effluent by the immersed gas-liquid-solid separator. In this region, the baffles prevent as efficiently as possible the wash-out of the viable bacterial matter or floating granular sludge by sliding the settled solids back to the reaction zone [43], [44].

2.4 Biogas production

Chemical Oxygen Demand (COD) is the amount of oxygen required to oxidize organic matter in a sample by means of a chemical agent. When there is an increase in the COD concentration in a water body, this change is mainly due to industrial waste [45]. Biogas can be considered a very promising renewable resource that can contribute to the reduction of environmental pollution and assist in the stability and energy security of a nation [46], [47]. Organic matter is transformed into its original components, carbon dioxide, minerals and water, which leads to a metabolic product, a gas mixture, called biogas [48].

According to the literature, theoretical data consider that, with each kilogram of COD removed in the effluent treatment system, there is

a generation of 350 liters of methane under normal conditions of temperature and pressure. However, according to researches from Chernicharo [49], data obtained in reality point to generation below this value. In anaerobic treatment, organic matter is converted into the following plots: biogas (50 to 80%), effluent (0 to 30%) and sludge (10 to 20%). FARIAS [50] reports that, in practice, the maximum ratio is 0.25 kg CH₄ per 1 kg of biological oxygen demand (BOD_{5,20}) removed. LOBATO [51] points out that the loss of CH₄ in the effluent and into the atmosphere can vary from 20 to 50% of the total methane. This information assists in estimating methane production when there is no measurement data.

2.5 Syngas production by rice husk gasification

Employing biomass as a form of energy has been increasing in recent years, which includes the production of synthesis gas rich in hydrogen. However, all gasification processes have the drawback of the formation of tar compounds which have hampered the progress of obtaining hydrogen from the biomass. [52].

With respect to the problem of carbon deposition, more efficient catalysts have been developed, such as Rh/CeO₂/SiO₂ [54], [55] for steam biomass gasification. However, the high cost and limited availability of Rh inhibits the industrial application of the catalyst. So Ni, due to good availability is the ideal candidate to replace the Rh. Although there is a problem of carbon deposition on Ni-based catalysts, investigations conducted by [53], [56] have concluded that CeO₂ support in Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst plays an important role in decreasing carbon deposition.

Recent reports from an experiment by [57] in a low-flow, dual-flow fixed gasifier, residence time about 48 s, air flow rate of 1 L per minute and equivalent ratio value of 0.2 showed the variation in the typical composition of the syngas as a function of temperature and residence times, showing this type of equipment as promising for the production of combustible gases. Tab. 15 represents the volume % composition of gas and tar, using different gasifiers:

Table 15 - Composition of products during gasification (vol %) using different gasifiers

Products	Temperature (°C)							
	773	973	1073	650	675	700*	725	600 – 850*
CO	23.63	39.28	38.64	24.84	25.06	25.31	26.59	14.9
CO ₂	30.19	24.65	21.1	14.92	14.26	13.56	12.61	12.9
CH ₄	10.02	13.63	14.21	2.62	2.46	2.38	1.96	2.3
H ₂	2.96	20.6	25.01	17.22	17.93	18.12	18.49	13.6
Tar	33.19	1.83	1.03	-	-	-	-	-
N ₂	-	-	-	40.4	40.29	40.63	40.35	56.3
Source	[57]	[57]	[57]	[62]	[62]	[62]	[62]	[63]
Gasifier type	Two-stage Fixed-bed gasifier			Fluidized bed autothermal gasifier				Fixed-bed gasifier

*Compositions used in the experiments of this work, Chapter IV.

The composition of gas strongly depends on the reaction temperature, i.e. with increase in temperature the combustible gas formation increases [57]. This is in agreement with what is presented by other researchers that at high temperature the cracking of tar increases due to its conversion into combustible gases [58 – 60].

Another recent experiment conducted by Yijun et al. [61] using cyclone gasification of rice husk showed that the LHV of the produced gas and tar content are 4 MJ/Nm³, and 1.85 g/Nm³ respectively. Karmakara et al. [62] using fluidized bed autothermal rice husk gasifier, Equivalent Ratio (ER) about 0.25 and temperatures between 650 – 725 °C obtained average heating value of produced gas equal to 4.44 MJ/Nm³. To Sang et al. [63], the heating value of the synthetic gas was moderate at 1,084 kcal/Nm³ (4.53 MJ/Nm³). However, some authors state that when the gas quality is increased, for example, with H₂ levels between 30 and 60%, heating value of the gas produced is in the range between 10 MJ/m³ and 16 MJ/m³ [64]. Working with reforming reactions using different catalysts, Kuo et al. [65] found values between 9.4 MJ/m³ and 12 MJ/m³ at the reaction temperature of 600 - 800 °C.

2.6 Parboiling and drying energy demand

The International Development Research Center, Canada, reported the net energy requirement for hot soaking, steam and drying as 360, 105.5 and 547 MJ per ton, respectively [66]. That is, 465.5 MJ/ton to the total parboiling process and 1,012 MJ/t including drying, due to

parboiling is generally an energy intensive process. Tab. 16 shows the energy needed in the parboiling process using two sources: rice husk or electric power in different methods:

Table 16 - Energy demand to parboiling process

Parboiling system	Parboiling conditions	Energy consumption	Energy type	Source
Single steaming	Soaking at room temperature for 72hrs; steaming at 85-90°C for 3-8min	241 MJ/t	Rice Husk	[67,68]
Double steaming/open drum	Soaking at room temperature for 36hrs; steaming at 85-90°C for 3-8min	391 MJ/t	Rice Husk	[67,68]
Conventional parboiling	Hot soaking at 65°C >3 h; steaming at 85-90°C for 15-20min	425 MJ/t	Rice Husk	[67,68]
Single steaming	Soaking at room temperature for 0,5-1h; steaming at 85-90°C for 20-30min	270 MJ/t	Rice Husk	[67,68]
Conventional parboiling	Soaking at 70°C; steaming at 100°C for 10min	276 MJ/t	Electrical	[69]
Pressure soaking and steaming	Soaking at 60°C followed by 196 kPa pressure	251 MJ/t	Electrical	[69]
Pressure parboiling	-	375	-	[71]
Conventional parboiling	Hot soaking and steaming	465.5	Rice Husk	[66]
Conventional parboiling	Hot soaking and steaming	425	Rice Husk	[72]
Conventional parboiling	Hot soaking and steaming	234	Electrical	[73]
Conventional parboiling	Hot soaking and steaming	389.3	Rice Husk	[74]
Conventional parboiling	Hot soaking and steaming	241.2 – 424.8	-	[75]

The amount of energy used in the parboiling of rice can be different and it is influenced by factors such as the method used, which

includes variations in process time and temperature, the state of rice (peeled or not), quantity processed, variety of grain, equipment used, among others [67]. Using wood, the value to hot soaking and steaming can be equal to 15,303 MJ/t [70].

In the same sense, the energy requirement for other processes such as grinding rice after parboiling depends on the state and type of grains, equipment, type of process and other parameters. These include grain hardness, quality, size and uniformity, type/age/capacity and combination of equipment used, source of energy or fuel, efficiency and transmission of energy [68].

It is possible to cite several values reported in the literature regarding the amount of thermal energy required for the parboiling process, with values of the order of 258 MJ/ton in more modern processes up to 1,659 MJ [76] or 1,680 MJ [77] in semi-modern and low efficiency processes. Besides this, in some places the rice processing is carried out by using steel hullers, an age old technology which is inefficient and different activities like cleaning, drying, grading, polishing etc. are carried out manually. As well as different technologies for the process of parboiling, where it is considered soaking in room temperature, pressure soaking and the conventional method of hot soaking and steaming. Due to these factors, the average value equal to 402.8 MJ/t of conventional parboiling processes, which includes hot soaking at temperatures of on average 60 °C of at least 6 hours, followed by gelatinization in autoclave for 15 min, was used for this work, since this is the technology used in Brazil.

The energy needed for drying of parboiled rice comes from two sources. In some countries of Asia, portion of parboiled rice is dried under direct sunlight. The solar energy needed for drying was calculated as latent heat of water evaporated from the moist rice [78]. The mechanical drying needs both the thermal and mechanical energy. The thermal energy comes from rice husk and the need of mechanical energy is satisfied with electrical energy. There are some mechanical processes for rice drying wherein the rice husk is used as a source of thermal energy for air heating and electricity is used for running blower-motors [79].

The specific energy consumption of drying is largely dependent on the moisture content and hot air temperature. Tab. 17 shows the energy required to drying process using different sources:

Table 17 - Energy required to drying process using different sources

Drying system	Energy consumption (MJ/t)	Energy type	Source
Solar	556	Sun	[76]
Mechanical	547	Rice Husk	[66]
Mechanical	827	Rice Husk	[72]
Mechanical	721	Rice Husk	[80]
Mechanical	431.2	Rice Husk	[81]
Mechanical	573.5	Rice Husk	[74]
Mechanical	824.4	Rice Husk	[68]

According to Arora [74], drying process was carried out using hot air at 80 °C to the extent of 50 m³/min for 4 h, and the thermal energy consumption was about 573.5 MJ/t.

According to Roomi [80], thermal energy consumption of the modern and semi modern rice mills for drying varies from 519.40 MJ/ton to 703.89 MJ/ton and 694.12 MJ/ton to 750.60 MJ/ton respectively. This variation occurred due to leakages in the steam line, lack of maintenance and improper selection of accessories. Whereas the drying process of semi modern rice mills consume 612 MJ/ton with a standard deviation of 13.32 and modern rice mills consume 721 MJ/kg with a standard deviation of 43.5 [80].

The average value of the technologies that employ rice husk is of 652.2 MJ/t, including the Brazilian reference equal to 431.2 MJ/t [81] that makes use of the same system. Thus, the average thermal energy value for the parboiling and drying process used in this study is 1,055 MJ/t.

In a meticulous study, one of the few that refers to the fate of rice husks in the State of Rio Grande do Sul, CIENTEC [82] states that approximately 15.2% of the husk produced by the rice plantations is intended for the initial drying of grains 14% for steam generation, 7% for cement industries, 4.2% for generating power and 59.6% discarded as surplus. It corroborates with this analysis the information of Mayer [83] that all the mills in the state have a grain drying system, making use of husk or wood for this purpose and when only husk is used for drying, this value varies between 15 - 20 % of total produced. The author also states that in the mills that operate parboiling in Rio Grande do Sul use 25 to 30% of the husk produced for this process.

Regarding the total electrical energy consumption in cleaning, drying, milling, grading and packaging, office and boiler in white rice

mill, this value was approximately 190 MJ/t paddy and 238 MJ/t when the production was to parboiled rice [84].

To produce this industrial energy demand, CHP gaset can be used. In all cases, carbon dioxide emission released from combustion is not considered to be a greenhouse gas emission since the carbon content in the biogas or syngas has a natural origin [85]. The assessment of emissions of biofuels in CHP gaset is scarce, especially in the case of rice industries. Growing concerns relate, for example, to NO_x emissions.

In a study done by Kim et al [86] investigating the effects of CO₂ content in biogas composition on the combustion characteristics and NO_x emissions of an SI engine using a micro co-generation system, the authors found that CO₂ concentration increased, the NO_x emissions decreased significantly for all operating conditions and they concluded that a significant reduction in NO_x emissions is expected using biogases containing CO₂.

The efficiency and emissions of a spark-ignition gas engine generator, [87] demonstrated that the different contents of hydrogen enabled the effective generation of electricity. However, NO_x emissions increased as more hydrogen was added. In this bias, it produces energy via Internal Combustion Engines is believed to have benefits like low capital cost, reliability, good part-load performance, high operating efficiency, and modularity and are quite safe to use as compared to other types of combustion technologies [88].

3. Methodology

Este capítulo contempla a descrição da metodologia utilizada ao longo das pesquisas para o setor agroindustrial de arroz parboilizado do estado do Rio Grande do Sul.

Potencial de geração de energia a partir de cascas de arroz para o processo de parboilização em cada indústria

Energia requerida para parboilização do arroz:

$$\bar{E}_{parboil} = \frac{\bar{W}_{casca} * \bar{c}_{casca}}{\bar{w}_{arroz}} \quad (24)$$

Onde:

$\bar{E}_{parboil}$: Energia média requerida ao processo de parboilização, em MJ/t;

\bar{W}_{casca} : Peso médio das cascas requerido para parboilização, em kg;

\bar{W}_{arroz} : Peso médio de arroz parboilizado, em ton;

\bar{C}_{casca} : Poder calorífico médio das cascas de arroz, em MJ/kg.

Quantidade de energia para secagem mecânica:

$$\bar{E}_{secagem} = \frac{\bar{W}_{casca} * \bar{C}_{casca}}{\bar{W}_{arroz}} \quad (25)$$

Onde:

$\bar{E}_{secagem}$: Energia média requerida para secagem mecânica, em MJ/t;

\bar{W}_{casca} : Peso médio de cascas requeridas para secagem mecânica, em kg;

\bar{W}_{arroz} : Peso médio de arroz que é seco, em ton.

Energia química produzida com as cascas de arroz:

$$E_{Prod} = Q_{casca} * \bar{C}_{casca} \quad (26)$$

Onde:

E_{Prod} : Energia química produzida por indústria usando as cascas de arroz, em MJ/ano;

Quantidade de energia requerida por indústria para o processo de parboilização e secagem:

$$E_{Req} = P_y * (\bar{E}_{parboil} + \bar{E}_{secagem}) \quad (27)$$

Onde:

E_{Req} : Quantidade de energia química requerida para parboilização e secagem do arroz, em MJ/ano;

P_y : Capacidade anual de produção de arroz parboilizado por indústria, em ton/ano.

Quantidade de energia remanescente por indústria:

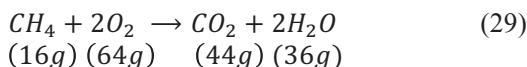
$$E_{Rem} = E_{Prod} - E_{Req} \quad (28)$$

Onde:

E_{Rem} : Energia química remanescente das cascas de arroz, em MJ/ano.

Levantamento do potencial energético da produção de biogás em reatores anaeróbicos de indústrias de arroz com base em SPEECE [89] e Chernicharo [49]:

A produção de metano foi estimada a partir do relatório de monitoramento de vazão e DQO (afluentes e efluentes) no ano de 2016 da indústria número 5 na cidade de Pelotas. Na estimativa da produção de metano foram adotados cálculos baseados na metodologia descrita por SPEECE [89] e Chernicharo [49]. A partir da produção final de metano, é possível estimar a produção teórica de biogás. A produção teórica de metano pode ser derivada da estequiometria de digestão anaeróbia onde um mol de CH_4 requer dois mols de oxigênio para sua completa oxidação em dióxido de carbono e água, de acordo com a Equação (29):



Cada 16 gramas de metano produzido correspondem à remoção de 64 gramas de DQO. Em condições normais de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm), isso equivale a 350 mL de metano para cada grama de DQO removida (0,35 m³/kg DQO). Esse valor foi obtido pela degradação da glicose [89-91]. A produção teórica de metano é determinada através da Equação (30):

$$COD_{CH_4} = Q_{mean} \times [(S_0 - S) - ((Y_{obs} \times K_{solids}) \times (S_0 - S))] \quad (30)$$

Onde:

COD_{CH_4} : Demanda Química de Oxigênio convertida em metano, em kg COD_{CH_4} /d;

Q_{mean} : Vazão média de efluente, em m³/d;

S_0 : Concentração de DQO total no afluente, em kg COD/m³;

S : Concentração de DQO filtrada no efluente, em kg COD/m³;

Y_{obs} : Coeficiente de produção de sólidos no sistema, 0,11 a 0,23 Kg COD_{lodo} /Kg $COD_{aplicada}$;

K_{solids} : Fator de conversão de STV em DQO, (1,42 kg COD/kg STV).

Conversão de massa de metano (Kg COD_{CH_4} /d) em produção volumétrica (m³ $_{CH_4}$ /d):

$$V_{CH_4} = \frac{COD_{CH_4}}{K(t)} \quad (31)$$

Onde:

V_{CH_4} : Volume de metano produzido, e m^3/d ;

COD_{CH_4} : DQO removida no reator e convertida em metano, em $KgCOD_{CH_4}/d$;

$K(t)$: Fator de correção da temperatura de operação do reator, em $KgCOD/m^3$.

Fator de correção de temperatura:

$$K(t) = \frac{p \times K}{R \times (273+t)} \quad (32)$$

Onde:

P: Pressão atmosférica, igual a 1atm;

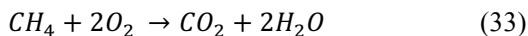
K: DQO correspondente a 1 mol de CH_4 igual a 64 g COD/mol;

R: Constante universal dos gases, igual a 0,08206 atm.L/mol.K;

t: Temperatura de operação do reator, em $^{\circ}C$.

Levantamento do potencial energético da produção de biogás em reatores anaeróbicos de indústrias de arroz com base em METCALF & EDDY [90]

A equivalência de DQO do metano pode ser determinada a partir de estequiometria. A DQO de metano é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar completamente o metano para dióxido de carbono e água, como se segue na Equação (33):



A partir da equação acima, (2 x 32) ou 64 g de oxigênio são necessários para oxidar um mol de metano. O volume ocupado por uma mol de gás em condições padrão de temperatura e pressão (CNTP) de 0 $^{\circ}C$ e 1atm é de 22,4 L. Então, o equivalente de DQO convertido em metano em condições anaeróbicas é dado pela Equação (29):

$$\frac{22.4 \text{ L/mol}}{64 \text{ g COD/mol}} = 0.35 \frac{\text{L } CH_4}{\text{g COD}} \quad \text{ou} \quad 0.35 \frac{\text{m}^3 \text{ } CH_4}{\text{kg COD}} \quad (34)$$

A Equação (34) fornece uma estimativa da quantidade máxima de metano produzida por unidade de DQO em CNTP. A quantidade de gás metano produzida em outras condições de temperatura e pressão pode ser determinada usando a lei de gás ideal e cumprindo as recomendações de 1 a 4, da seguinte forma:

Passo 1. Realizar um balanço de massa no estado estacionário para a DQO no reator anaeróbico, Equação (35):

Balanço de massa de DQO no reator:

$$Acumulação = DQO_{in} - DQO_{out} - DQO_{VSS} - DQO_{CH_4} \quad (35)$$

Passo 2. Determinar o volume (V) ocupado por 1 mol de gás metano, considerando a temperatura fornecida. Do gás ideal que temos, Equação (36):

Volume ocupado por 1 mol de gás metano:

$$V_{CH_4} = \frac{nRT}{P} \quad (36)$$

Onde:

V_{CH_4} : Volume ocupado por 1 mol de gás metano, em L;

n: Número de mols;

R: Constante ideal dos gases = 0.082057 atm · L/mole · K;

T: Temperatura, em K;

P: Pressão, em atm.

Passo 3. Calcular o equivalente DQO convertido em metano, em condições anaeróbicas, dado pela Equação (37):

Metano equivalente a DQO convertida:

$$CH_4_{equivalente} = \frac{V_{CH_4}}{O_{CH_4}} \quad (37)$$

Onde:

$CH_4_{equivalente}$: Metano equivalente a DQO convertida $m^3 CH_4/kgCOD$;

O_{CH_4} : Quantidade de oxigênio requerido para oxidar 1 mol de metano, igual a 64 gCOD/mol.

Passo 4. Calcular o gás metano produzido, em $\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$, Equação (38):

Cálculo da produção de gás metano:

$$CH_4_{\text{produzido}} = DQO_{CH_4} * CH_4_{\text{equivalente}} \quad (38)$$

Onde:

$CH_4_{\text{produzido}}$: Produção de gás metano, em m^3/d .

Estimativa da produção de metano com base na metodologia do UNFCCC [92]

Outra maneira de calcular a emissão de metano é através da metodologia apresentada pelo UNFCCC – Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima [92]. Com a Equação (39) é possível estimar a geração em massa de metano:

Massa de metano gerada:

$$CH_4_{\text{emitido}} = Q * DQO * B_0 * MCF * CFU * \eta_{COD} \quad (39)$$

Onde:

CH_4_{emitido} : Quantidade de metano emitido, em $\text{kg CH}_4/\text{h}$;

Q: Vazão de efluente, em m^3/h ;

DQO: Demanda Química de Oxigênio no efluente, em $\text{kg COD}/\text{m}^3$;

B_0 : Massa Máxima capacidade de produção de metano, onde recomenda-se: $0,25 \text{ kg CH}_4/\text{kg DQO}$;

CFU: Fator de correção devido a incertezas;

η_{COD} : Eficiência de remoção de DQO, igual a 0.7 (reatores *UASB*);

MCF: 0.8 (reatores anaeróbios, reatores *UASB*, reatores de leito fixo).

Potencial de geração de energia química a partir do metano para cada indústria:

$$Ed_{CH_4} = \bar{m}d_{CH_4} * LHV_{CH_4} \quad (40)$$

Onde:

Ed_{CH_4} : Produção de energia química a partir do metano, em MJ/dia ;

$\bar{m}d_{CH_4}$: Vazão média de metano, aplicando as metodologias de Speece, Metcalf&Eddy e UNFCCC, em m^3 /dia;
 LHV_{CH_4} : Poder calorífico inferior do metano, em MJ/m^3 .

Potencial de geração de energia elétrica a partir do metano usando o sistema *CHP*:

$$Ee_{CH_4} = Ed_{CH_4} * E\eta_{ICE} * 0.2778 \quad (41)$$

Onde:

Ee_{CH_4} : Produção de energia elétrica a partir do metano, em KW /dia;
 $E\eta_{ICE}$: Eficiência elétrica do *CHP genset* [93];
 0.277: Fator de conversão de 1 MJ para 1 KWh .

Potencial de geração de energia térmica a partir do metano usando o sistema *CHP*:

$$TE_{CH_4} = Ed_{CH_4} * T\eta_{ICE} * 0.2778 \quad (42)$$

Onde:

TE_{CH_4} : Produção de energia térmica a partir do metano, em KWh /dia;
 $T\eta_{ICE}$: Eficiência térmica do *CHP genset*.

Potencial da produção de *syngas* via gaseificação das cascas de arroz:

$$\eta_{gasifier} = \frac{\dot{m}_{sy} * LHV_{sy}}{\dot{m}_{Husk} * LHV_{Husk}} \quad (43)$$

Onde:

\dot{m}_{sy} : Vazão de *syngas* produzido, em m^3 /dia;
 LHV_{sy} : Poder calorífico inferior do *syngas*, em MJ/m^3 ;
 \dot{m}_{Husk} : Fluxo em massa de cascas de arroz, em kg /dia;
 $\eta_{Lgasifier}$: Eficiência do gaseificador [94].

Potencial de produção de energia química por gás de síntese para cada indústria considerando o fluxo de gás de síntese por dia:

$$Ed_{sy} = \dot{m}_{sy} * LHV_{sy} \quad (44)$$

Onde:

Ed_{sy} : Produção de energia química a partir do *syngas*, em MJ/dia;
 LHV_{sy} : Poder calorífico inferior do *syngas*, em MJ/m³.

Potencial de energia elétrica a partir do *syngas* usando CHP genset:

$$Ee_{sy} = Ed_{sy} * E\eta_{ICE} * 0,277 \quad (45)$$

Onde:

Ee_{sy} : Produção de energia elétrica a partir do *syngas*, em kWh/dia.

$E\eta_{ICE}$: Eficiência elétrica do ICE, (0 a 1).

Potencial de energia térmica a partir do *syngas* usando CHP genset:

$$TE_{sy} = Ed_{sy} * T\eta_{ICE} * 0,277 \quad (46)$$

Onde:

TE_{sy} : Energia térmica a partir do *syngas*, em kWh/dia;

$T\eta_{ICE}$: Eficiência térmica do ICE, (0 a 1).

Potencial de energia térmica a partir do gaseificador:

$$TE_{gas} = Ed_{sy} * T\eta_{Igas} * 0,277 \quad (47)$$

Onde:

TE_{gas} : Produção de energia térmica a partir do gaseificador, in kWh/dia;

$T\eta_{Igas}$: Eficiência térmica do gaseificador [94].

Determinação econômica da viabilidade financeira da produção de energia elétrica via biogás

O custo é definido como composição do capital investido de construção e manutenção do *UASB* e do sistema gerador, adicionado ao capital investido para a construção e manutenção do purificador de biogás. Neste caso, o custo dos reatores *UASB* é zero, pois já estão presentes na empresa para o tratamento de efluentes industriais, com a geração de biogás como produto final da digestão anaeróbia. O custo de produção de eletricidade com o passo de purificação foi estimado com a Equação (48), adaptado de Souza, Pereira e Pavan [95]:

Custo de produção de eletricidade com purificação do biogás:

$$C_e = \frac{CAG + CAB_{moto}}{PE} \quad (48)$$

Onde:

Ce: Custo da energia elétrica a partir do biogás, em R\$/kWh;

CAG: Custo equivalente anualizado do investimento no conjunto motor-gerador, em R\$/ano;

CAB_{moto}: Despesas anuais com biogás, em R\$/ano;

PE: Produção de eletricidade, em kWh/ano.

O cálculo das variáveis presentes nas equações foi realizado da seguinte forma:

Custo equivalente anualizado de investimento no conjunto motor-gerador (CAG):

$$CAG = CIM * FRC + \left(\frac{CIM * OM}{100} \right) \quad (49)$$

Onde:

CIM: Custo de investimento no motor-gerador, em R\$;

FRC: Fator de recuperação de capital;

OM: Taxa de operação e manutenção (%) [95].

Fator de recuperação de capital:

$$FRC = \frac{d}{1 - (1+d)^{-n}} \quad (50)$$

Onde:

d: taxa de desconto ou taxa de atratividade (%/100);

n: Tempo em anos de vida do projeto.

Despesas anuais com biogás (CABmoto)

$$CAB_{moto} = CB * CNB \quad (51)$$

Onde:

CB: Custo do biogás, em R\$/m³;

CNB: Consumo de biogás no motor-gerador, em m³/ano.

Custo do biogás:

$$CB = \frac{CAB_{UASB} + CAP}{PAB} \quad (52)$$

Onde:

CAB_{UASB} : Custo de investimento anualizado no $UASB$, em R\$/ano;

CAP : Custo equivalente anualizado de investimento no equipamento de purificação, em R\$/ano;

PAB : Produção anual de biogás.

Custo equivalente anualizado do investimento no equipamento de purificação:

$$CAP = CIP * FRC + CAM_{purificador} \quad (53)$$

Onde:

CIP : Custo de investimento no purificador, em R\$;

$CAM_{purificador}$: Custo anual com operação e manutenção, igual a 4% do investimento fixo no purificador, em R\$/ano.

Após a projeção do fluxo de caixa (FC), foram aplicados os métodos econômicos de análise de viabilidade: Valor Presente Líquido (VPL), Taxa Interna de Retorno (TIR) e Tempo de Retorno. O VPL da usina de geração de eletricidade durante o período de operação N , foi obtido pela Equação (54), [96]:

Valor do Presente Líquido (NPV):

$$NPV = -I_0 + \sum_{n=1}^N \frac{F_n}{(1+d)^n} \quad (54)$$

Onde:

I_0 : Investimento na planta, em R\$ durante o tempo N ;

F_n : Fluxo de caixa, ou lucro, em R\$;

d : Taxa de desconto ou taxa de atratividade (%/100).

Quando o VPL é igual a zero, o tempo de retorno é calculado para uma taxa de desconto fixa. A Taxa Interna de Retorno (TIR) seria a remuneração obtida pelo empresário na planta e é obtida igualando o VPL a zero, Equação (55), (ROSS, WESTERFIELD, JAFFE, 2011):

Taxa Interna de Retorno:

$$-I_0 + \sum_{n=1}^N \frac{F_n}{(1+d)^n} = 0 \quad (55)$$

A taxa de desconto nos fluxos de caixa é muitas vezes referida como a taxa mínima de atratividade (TMA). Esta taxa representa o retorno esperado pelos financiadores do projeto [97].

A depreciação utilizada é a do método direto, ou seja, a depreciação é considerada igual para cada ano de vida do projeto [98; 99]:

Depreciação:

A depreciação do projeto foi calculada a partir da Equação (56):

$$D = \frac{I}{n} \quad (56)$$

Onde:

D: Depreciação, em R\$;

I: Investimento, em R\$;

n: Número de anos do projeto.

4. Results and discussion**4.1 Chemical Oxygen Demand – COD**

The COD of industry number 5, located in the city of Pelotas was monitored between 2016 and 2017 years in a total of 12 samples. This company uses UASB reactors for effluent treatment and was chosen for the application of the case study. Tab. 18 shows the COD results of this industry:

Table 18 - Monitored COD to industry number 5

Sample	Value (mg.L ⁻¹)	Sample	Value (mg.L ⁻¹)
1	6,568.1	7	4,081.6
2	3,968.9	8	4,036.7
3	4,961.2	9	4,631.6
4	7,069.7	10	4,137.3
5	7,540.2	11	5,514.6
6	6,583.6	12	5.550.6

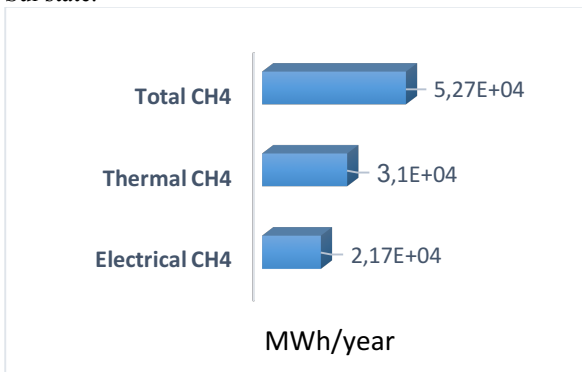
Parboiling rice industries generate effluents that generally present the following characteristics: chemical oxygen demand (COD) $4,536 \text{ mg.L}^{-1}$, total Nitrogen Kjeldahl (NTK) 91 mg.L^{-1} and Total Phosphorus (P) 100 mg.L^{-1} [100]. For application of the methodologies for estimation of biogas produced in the UASB reactor, was considered the average COD value equal to $5,387 \text{ mg.L}^{-1}$ and standard deviation equal to $1,285 \text{ mg.L}^{-1}$. This value is in agreement with the results found in several studies of the literature and cited in the review of this work.

It is important to highlight that the COD value, important for the anaerobic digestion process and biogas production, can reach values of $7,809 \text{ mg.L}^{-1}$, although their average values are in the range of $4,206.8$ [101], $4,988.6$ [102] and $5,335.1 \text{ mg.L}^{-1}$ [103].

4.2 Methane and syngas potential production in each city of Rio Grande do Sul state using the effluents from the parboiling process and the rice husks, respectively.

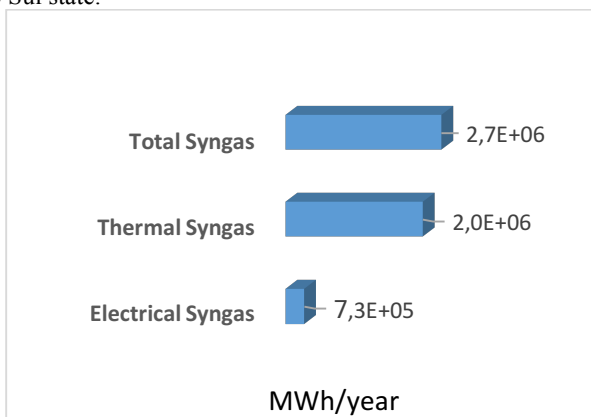
It is important to notice the potential of of Rio Grande do Sul state to produce clean energy from industrial waste that is underutilized and often donated or burned without energy use, such as rice husks. Fig. 26 shows the total energy potential of the state, considering thermal and electric energy of methane, based in the data from Fig. 26:

Figure 26 - Thermal, electrical and total energy from biogas potential in Rio Grande do Sul state.



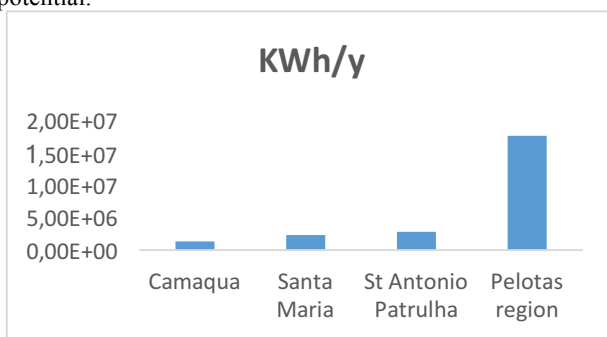
Thermal, electrical and total energy from syngas potential in Rio Grande do Sul state is shown in Fig. 27:

Figure 27 - Thermal, electrical and total energy from syngas potential in Rio Grande do Sul state.



Considering only the three cities with the greatest potential to produce electricity from biogas, there is a total annual potential equal to $6.6E+06$ KWh/y, if they choose to use CHP gensets, which can contribute to reducing the purchase of electricity from the grid to industrial processes, Fig. 28:

Figure 28 - Total electrical energy from biogas to three cities and region with the greatest potential.



Even considering the three big cities with higher potential, analyzing Pelotas region it is possible to see the big difference in the potential of electrical energy from biogas, superior to $1,7E+07$ KWh/y. For each of the parboiling industries operating in the state, the values of biogas flow and syngas flow were calculated from UASB reactor effluents and annual

husk production, respectively. From these data, it was estimated the generation of thermal and electrical energy for each of the cases, in order to obtain the panorama of Rio Grande do Sul state, if the industries choose to use their waste for energy generation. Tab. 19 shows a complete energetic panorama of the three biggest parboiling rice industries in the Rio Grande do Sul state:

Table 19 - Total and parboiled rice production, biogas and syngas flow and thermal and electric energy potential by industry

In	P t/y	\bar{F}_{CH_4} Nm ³ /d	EE _{CH₄} KWh/y	TE _{CH₄} kWh/y	F _{syngas} Nm ³ /d	EE _{syngas} kWh/y	TT _{GE/GA} kWh/y
1 st	1.5E+05	1.1E+03	1.4E+06	2.0E+06	5.1E+05	4.1E+07	1.1E+08
2 nd	2.4E+05	1.8E+03	2.3E+06	3.3E+06	6.9E+05	5.6E+07	1.5E+08
3 rd	3.0E+05	2.3E+03	2.9E+06	4.1E+06	7.0E+05	5.7E+07	1.5E+08

Where: In: Industry; 1st: Camaqua; 2nd: St. Maria; 3rd: St. Antonio Patrulha; P: Parboiled rice; \bar{F}_{CH_4} : Flow of methane; EE_{CH₄}: Electrical energy from CH₄; TE_{CH₄}: Thermal energy from CH₄; F_{syngas}: Flow of syngas; EE_{syngas}: Electrical energy from syngas; TT_{GE/GA}: Total thermal energy from genset and gasifier.

Tab. 19 and Tab. 26 (annex) shows the potential of methane production in the parboiling industries of rice of Rio Grande do Sul, with value equal to 1.72E+04 Nm³/d. This potential is extremely significant and the thermal and electrical energy production capacity using CHP system is presented in detail below for one of these industries. If harnessed, this energy source will bring environmental and economic benefits to the industries, as it reduces the emission of methane in the UASB reactors and decreases the dependence of the rice by electric energy of the network.

Energy costs are significant and cause impacts on final production costs, since every company has a reduction target. With the production of energy through the rice husk, it becomes evident the reduction in these costs, considering the potential of production of thermal and electric energy of the state. According to Silva [104], the use of food and its waste to produce energy needs to be stimulated in order to achieve the countries' independence in food production, or food security.

In addition to the energetic aspects of the rice husk in relation to the potential for cogeneration of energy, through combustion, it is necessary to highlight the economic value of the ashes arising from combustion that can be used, directly or indirectly, for some commercial purpose

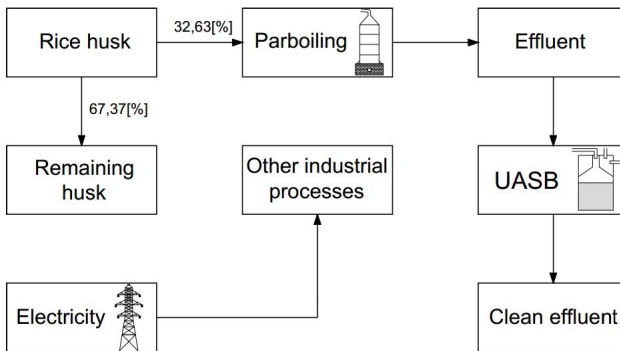
Ashes have as main destinations and applications branches: electronics, civil construction, ceramics, chemistry, etc [105]. The use of this agroindustrial input, besides solving the environmental problem, can be a source of great energy potential (cogeneration of energy with the simultaneous production of electricity and heat), besides leveraging financial return directly and indirectly - with commercialization of ashes.

In addition to the advantages already mentioned, the use of renewable fuels favors the environmental issue, specifically the rice husk, since it has been deposited on the ground or burned in an uncontrolled way. In addition, the use of biomass as fuel provides diversification of the national energy matrix and reduces emissions of polluting compounds such as sulfur dioxide and carbon dioxide, thereby mitigating the emission of greenhouse gases (GHG). Likewise, the controlled burning of agro industrial wastes does not cause them to be deposited in landfills, avoiding the emission of methane which, like carbon dioxide, causes the greenhouse effect.

4.3 Case study: Energy demand of parboiled rice industry number 5

As mentioned previously, this study presents the energy potential of the parboiling industries of the Rio Grande do Sul state. In order to estimate the energy demand of each industrial process in more detail, as well as to present the costs of implementing the CHP genset, a verticalization was made in a case study of industry number 5, located in Pelotas city. This industry was chosen due to the monitoring of the effluents and COD performed over a year, as well as data on the consumption of electricity from the grid. Thus, it was possible to propose two energy scenarios: the first one, with lower cost of implementation, where only biogas was used for thermal and electric energy generation, and the second one, considering, besides biogas, the use of husks to produce syngas in a more complex system and higher cost, including gasifier and CHP genset.

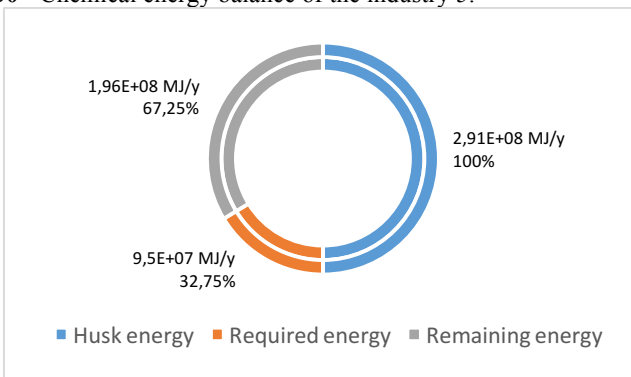
Fig. 29 shows the actual scenario in the parboiled rice industry number 5:

Figure 29 - Actual scenario in rice industries.

Source: Author.

According to the data provided by the electrical engineering sector of this industry, it consumes 600,000 KWh of electricity monthly or 7,200 MWh annually to produce 90,000 tons of parboiled rice per year. The average value to complete parboiling process was estimated in 1,055 MJ of thermal energy per ton of parboiled rice. According to the literature [106], 22% of the amount of rice benefited is husk.

The chemical energy balance of the industry 5 is shown in Fig. 30. Rice husk has calorific power of $3,200 \text{ kcal kg}^{-1}$ (13.4 MJ kg^{-1}) for generation of electricity using combustion process [66] or from 15.7 to 16.3 MJ.kg^{-1} according to Shackley et al. [107]:

Figure 30 - Chemical energy balance of the industry 5.

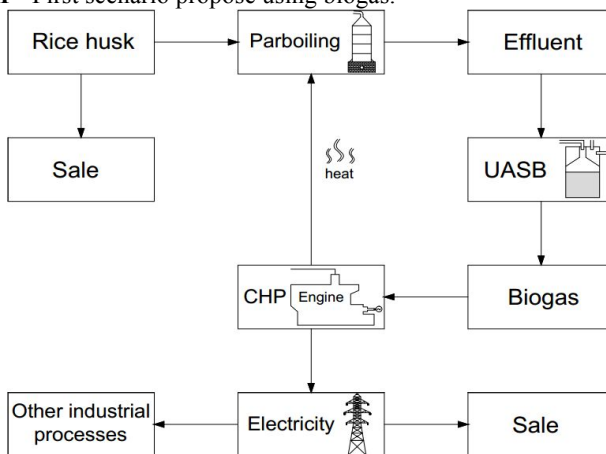
Considering the average value (14.7 MJ/kg) the total energy was equal $2.91\text{E}+08 \text{ MJ/y}$ using rice husk combustion process in industry

furnaces. The remaining energy, ie, disregarding the amount used in the process of parboiling was equal to 54,444.5 MW/y.

4.3.1 First Scenario – use of methane from UASB

The biogas from UASB reactors is generally composed of high methane content (70 to 80%) and carbon dioxide in a lower concentration, which can reach the rate of approximately $0.355 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}$ of COD removed. The first scenario proposed considers the use of methane produced in UASB reactors as energy source for CHP genset, according to Fig. 31:

Figure 31 - First scenario propose using biogas.



Source: Author.

It is also observed that the composition of biogas varies according to the effluent characteristics [108], [109]. Tab. 20 shows the energy balance for industry number 5 using methane as energy source:

Table 20 - Energy balance in industry 5 using methane as energy source

CH ₄ chemical energy (MJ/d)	Electricity CH ₄ (KWh/d)	Potency (KW)	Electricity CH ₄ (KWh/y)	*TE CH ₄ (KWh/d)
2.41E+04	2.31E+03	1.21E+02	8.5E+05	2.65E+03

*TE: thermal energy.

The estimation of methane production using different methodologies is presented in the Tab. 21:

Table 21 - Estimation of methane production using different methodologies

Methodology	Production of CH₄ (m³/d)
Speece	6.4E+02
UNFCCC	6.1E+02
Metcalf&Eddy	7.8E+02

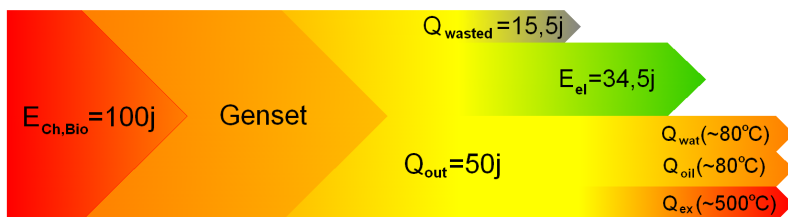
The method described by the UNFCCC [92] generated less methane than the method described by Speece [89] and adapted by BORGES [110]. The three methodologies can be applied with relatively similar results in terms of methane generation. According to Metcalf & Eddy [90] and Speece [91], 0.35 m³ of CH₄ is obtained for each kilogram of COD removed. The methodology adopted by Speece [89] is in agreement with the methodology of the COD, in the normal concentrations of temperature and pressure [109].

According to Campos [111], theoretical data consider that, with each kilogram of COD removed in the effluent treatment system, 350 L of methane is generated under normal conditions of temperature and pressure. However, according to the same author, data obtained in practice point to a generation below this value. To UNFCCC [92], the theoretical maximum production capacity of CH₄ in terms of COD removed is 0.25 t CH₄/t COD.

According to Gervasoni and Cantão [112], the result obtained with those methods does not consider the methane dissolved in the effluent. This quantification is complicated to be numbered, because there is no defined method that provides the amount of methane lost to the environment, besides, this varies according to the type of reactor, temperature, operating conditions, etc. However, in addition to waste of energy, it should be noted that these losses contribute to the emission of greenhouse gases [113].

Regards to the energy balance between useful and lost energy, considering the fabricant data of thermal and electrical efficiency of the generator, Fig. 32 presents the biogas energy balance to industry 5 throwing Sankey diagram, where 'j' is the energy unit:

Figure 32 - Biogas energy balance to industry 5 using Sankey diagram.



Source: Author.

The typical energy balance presented in the Sankey diagram shows that about 35% of the chemical energy (E_{ch}) can be converted in electrical energy (E_{el}) and 50% in thermal energy with different temperatures, at least from exhausts (Q_{ex}) and cooling system (Q_{wat} and Q_{oil}), once there are other systems (Organic Rankine Cycle with expander or ABS) and there are some technical propositions how to use both engine and the expander. In this system, 15,5 j is wasted energy (Q_{wasted}).

This study considered the CHP genset system for the burning of biogas and the generation of thermal and electric energy. According to Salomon [114], because they are simple, robust and flexible machines, the internal combustion engines are the most used equipment for the biogas burning. The Otto cycle engine is the most recommended due to the higher electric efficiency and lower cost when compared to other technologies. In this type of system, heat can be generated from the cooling system with water and oil, as well as the exhaust gases. Through the energy flow presented in the Sankey diagram, each unit of chemical energy from the biogas entering the CHP genset, 34.5% is converted into electric energy and 50% into thermal energy, so that only 15.5% is lost as a form of non-useful work. Among the systems used for energy cogeneration, the internal combustion engine is the one that presents high performance, in this case, with total efficiency (thermal plus electric) about 84.5%.

Considering now the economic aspects to this scenario, according to the data calculated, a CHP genset with electric power between 100 and 150 KW is sufficient for the use of the produced methane in the industry. The thermal energy produced in one year, equal to 970 MWh represents 1.20% of the rice husks energy. However, this value rises to 3.67%, when compared to the total energy required for the parboiling process. Even with relatively low thermal potential, this energy

can be incorporated into the process of parboiling or used for other operations that require hot water, such as washing processes of equipment, rooms, etc.

The potential that calls attention when estimating the methane utilization refers to the electric energy that can be generated, equal to 850 MWh/y or 70.8 MWh per month. Consulting the State Electric Power Company that operates in the generation, transmission and distribution of electric energy for the supply of Rio Grande do Sul, CEEE [115], the average current price in 2017 year for each industrial kilowatt hour consumed is R\$ 0.2544. This value can still be increased by up to R\$ 0.045, depending on the tariff flag, which came into effect in 2015 [115]. The flags are of green, yellow and red colors and indicate if the power generation conditions in that month are favorable or unfavorable. For the purpose more conservative of this study, we do not consider this additional.

In the national scenario the demand for energy varies throughout the day, and from 6:00 p.m. to 9:00 p.m., it is the schedule that is most demanded by the concessionaires and for this reason it is characterized by peak hours, with a higher value in tariffs that differentiate rates according to the hours of use. The off-peak time is in the remaining hours (21 hours remaining), according to National Electric Energy Agency, ANEEL [116].

In the current price, the taxes (PIS, COFINS and ICMS) will be added, which will make up the final tariff of each kWh. The first two suffers monthly variations and for the month of March 2017 its sum was 2.9461%. The current ICMS tax rate is 18% [115]. Thus, the tariff for each industrial kWh consumed in March 2017 was R\$ 0.3218, and the value of the electricity bill paid by the industry in that month was R\$ 193,083.00. With the installation of CHP genset, the industry stops buying 70.8 MWh of grid power per month, generating savings of R\$ 22,780.00. The value of the discount can be even greater considering the consumption in peak hours and the energy demand contracted by the industry, which would also be reduced.

Regarding the costs for the implementation of the project it is recommended to use the data presented in Tab. 22 for energy studies [117]:

Table 22 - Recommended data for energy studies

Element	Cost
Purchase price of equipment	R\$ 750 to R\$ 1,100/KW
Maintenance costs	R\$ 20 a R\$ 35/MWh
Installation costs	R\$ 500/KW

Source: Adapted from ABEGAS [117].

The initial total invested amount is R\$ 262,000.00. This assembly is composed by the value of the motor generator set (R\$1,500.00/KW = R\$ 187,500.00), installation costs (R\$ 500/KW = R\$ 62,500.00) and R\$ 20,000.00 of the biogas desulphurisation equipment. However, to the value of initial investment is added engineering cost plus cost related to contingencies. These two added costs would be a non-capital cost which represent between 10 and 20% of the investment cost [118]. For more conservative analysis, it was considered the sum of 20% over initial total invested amount, totaling R\$ 324,000.00, which makes up the total cost CT. In addition, the useful life of the equipment recommended is 15 years [116], [119].

In this project, the methodology of the economic evaluation model was applied based on the realization of a Statement of Results of the Exercise (SRE), considered identical for each year of the useful life of the project. Tab. 23 summarizes the results of this economic model:

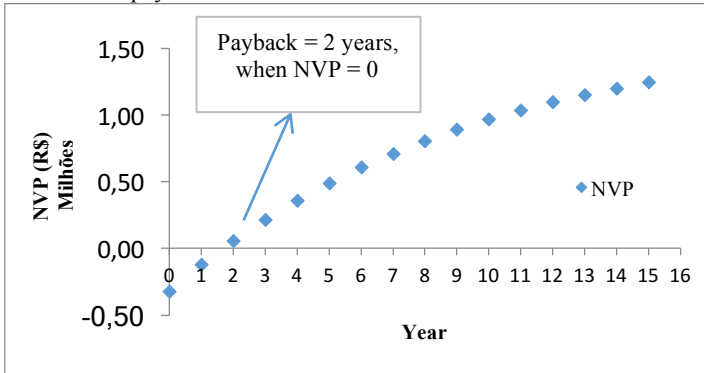
Table 23 - SRE to biogas energy source

SRE	Composition	R\$/y
(1) Revenue	-	273,401.00
(2) Operational costs (motogenerator)	-	29,736.00
(3) Operational costs (purificator)	-	4% initial investment = 800,00
(4) Fixed and variable costs	(4) = (3) + (2)	30,536.00
(5) Operating profit	(5) = (1) – (4)	242,865.00
(6) Depreciation	(6)	324,000.00/15= 21,600.00
(7) Liquid profit	(7) = (5) – (6)	221,265.00

From the data of Tab. 23, the Net Present Value, NPV was positive and equal to R\$ 1,245,370.00, attesting that the project is

economically viable and an excellent choice of investment, with payback time equal to two years, Fig. 33:

Figure 33 - NVP and payback time.



Considering a discount rate of 11.25% per year, the following results of the economic analysis are presented:

a) Cost with electric energy from biogas = R\$ 0.05/KWh. Compared to the average energy purchase cost of the industry of R\$ 0.3218, the electric energy that can be produced via biogas is highly competitive, with a value of 85% cheaper per kWh.

b) NPV showed positive value of R\$ 1,245,370.00. NPV indicated that this project adds wealth to the industry. It should be noted that the NPV found is significant, since it represents 3.13 times the value of the initial investment, indicating a high potential for return.

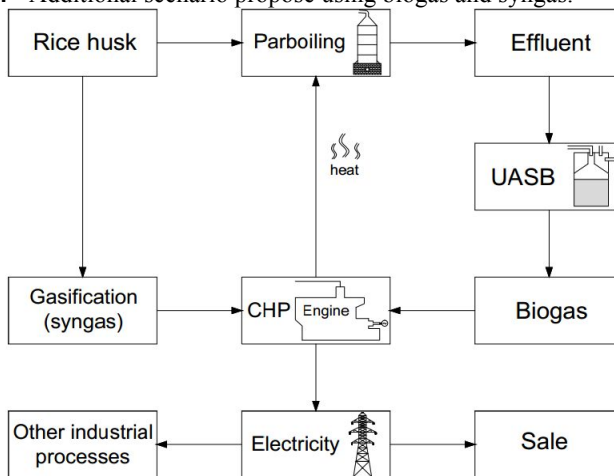
c) IRR = 68.26%. A very expressive value. The risk of the project providing a lower return than the financial investment of capital was low. According to the economic literature, the larger the IRR of a project, the greater the gains from this project [120]. In this case, it indicates excellent return on invested capital, since it exceeds the practiced interest rate of 11.25%, thus, viable.

d) Payback time: 2 years. Thus, the project is indicated as viable, since the time to recover the invested capital was less than the project lifetime (15 years).

4.3.2 Additional scenario – energetic analysis of rice husks

From now on, a proposal for the energy utilization of the rice husk is presented, using a gasification system coupled to CHP genset, while taking advantage of the biogas produced in the UASB reactors. Both forms of energy, biogas and syngas, are burned in CHP genset for thermal and electric power generation. Fig. 34 shows the additional scenario using biogas and syngas:

Figure 34 - Additional scenario propose using biogas and syngas.



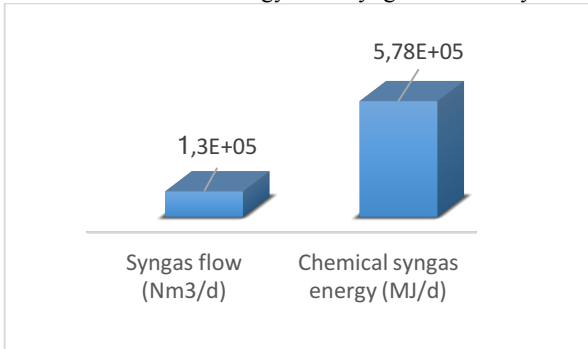
Source: Author.

In this case, all the residues from the production process of parboiling rice was used, namely: the rice husk for the production of syngas and the effluent from the UASB reactors for the production of biogas. Fig. 34 shows a scheme of the system that can be adopted by the industry, using the heat generated from CHP genset-gasifier for the process of parboiling, as well as the generation of electric energy that can be used locally, replacing the purchase directly from the concessionaire network. In addition, surplus electric power can be commercialized, depending on agreements between the industries and the state's electricity company.

Fig. 35 shows the flow rate in Nm^3/d from the amount of rice husks burned in the gasifier, as well as the chemical energy from the generated syngas. Considering that the industry in question produces 90,000 t of parboiled rice per year, the exploitation of the husks from this

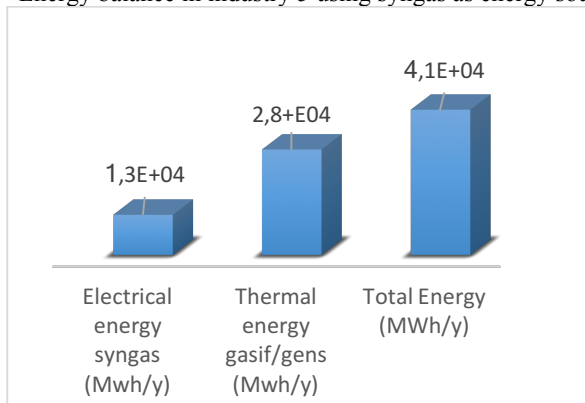
processing generates $1.3\text{E}+05 \text{ Nm}^3/\text{d}$ of syngas with chemical energy equivalent to $5.78\text{E}+05 \text{ MJ/d}$ or $2.1\text{E}+08 \text{ MJ/y}$:

Figure 35 - Flow and chemical energy from syngas to industry 5.



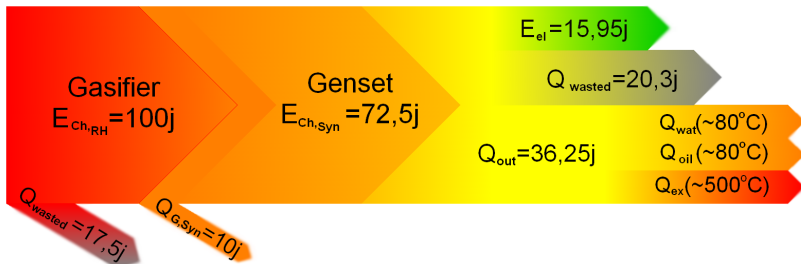
By performing an energy balance through the use of syngas generated for the production of electric and thermal energy of the industry, Fig. 36 shows that a value of $1.3\text{E}+04 \text{ MWh/y}$ can be reached for the first and $2.8\text{E}+04 \text{ MWh/y}$ for the second, respectively. Compared to the electric consumption of the industry equal to $7.2\text{E}+03 \text{ MWh/y}$, it represents 55.4% of the total electric energy that can be produced through the syngas. Therefore, more than 44.6% of the remaining electrical energy can be commercialize with the local concessionaire:

Figure 36 - Energy balance in industry 5 using syngas as energy source.



Regarding the thermal energy consumed by the industry for the parboiling process of the grains, this value corresponds to $9.5E+07$ MJ/y, or $2.6E+04$ MWh/y, which represents 46.7% of the total thermal energy which can be generated by the gasifier/CHP genset, equal to $5.56E+04$ MWh/y. Therefore, more than $2.9E+04$ MWh/y of thermal energy can be used in other systems, such as Absorption Refrigerant System - ABS, for example. Fig. 37 shows the Sankey diagram for the energy balance of industry 5, using biogas and syngas as energy source:

Figure 37 - Sankey diagram energy balance using syngas to industry 5.



Source: Author.

To this system, it can be observed the conversion from solid fuel to the gas and from gas to electrical power. Therefore, the conversion chain to the use of syngas is longer and the electrical efficiency becomes lower comparing to the system using biogas.

Regards to the energy production costs related to this scenario, a more detailed study on the possibilities of commercialization of surplus energy is necessary, as well as considering the costs of import, transportation and installation of systems composed of gasifier and CHP genset to certify its economic viability and possibilities of implementation particularly for each industry.

However, the main purpose of this scenario was to present the energy production capacity through the use of the husks and the consequent generation of syngas from one of the rice industries of Rio Grande do Sul state, reducing the dependence on the purchase of electricity from the grid and mitigating negative environmental impacts, such as the uncontrolled disposal or burning of husks and emission of polluting gases. This item is dealt in detail in what concerns the emissions of gases from CHP genset employing syngas as an energy source, Chapter IV.

The most important, on the other hand, is to show that the combined combustion of these two biofuels in the case of the rice industries, from the energy point of view is interesting, depending on the configuration adopted and the ability to take advantage of one or another residue for the generation of biogas or syngas.

The use of internal combustion engines for energy production in the rice industries of the state of Rio Grande do Sul was proposed in this work not only because it is the lowest cost system. It is generally more cost-efficient to use the synthesis gas or biogas in an internal combustion engine, for example in a spark-ignition engine [121]. The syngas can be burned alone or used to supplement the normal engine fuel. Internal combustion engines are less sensitive to impurities than gas turbines. Cleaning is typically limited to tar removal. Therefore, integrated gasification and combined cycle systems are more environmentally friendly than conventional power generation systems [122].

The total use of the waste generated contributes still with the aspect of industrial sustainability, given the improvement in the management of both husks and effluents. Often the husks suffer uncontrolled burning in the open, emitting large amounts of CO, or slow degradation with inadequate disposal, contributing to the emission of methane. In the case of the husks burning, there is also the possibility of selling silica from the ashes, a raw material that can be used in other processes.

5. Final considerations

The potential of thermal and electric energy production of the parboiling industries of rice in the Rio Grande do Sul state is high and capable of promoting the energy autosufficiency of this food sector, in order to reduce the need to purchase electric energy from the concessionary network, besides the possibility of commercialization of the surplus energy.

In addition to the energy issue, the targeted use of biogas produced in UASB reactors as well as the syngas from the gasification of rice husks contributes to the reduction of emissions of polluting gases if the industries choose to use them in CHP gensets, for example, since this system has the highest efficiency in terms of energy production.

Investments in renewable energy mostly cost more than traditional sources. Renewable energies, however, bring with them positive factors in the economic, environmental and social areas.

Specifically, investments in biogas as a fuel source for energy generation may be economically viable due to revenues from the sale of electricity and the replacement of fossil fuels. Only in the case study presented for one of the 50 industries of the state, it is possible to obtain NPV positive and equal to R\$ 1,245,370.00, attesting that the project of generation of energy via CHP genset is economically viable and excellent choice of investment, with payback time equal to two years. In addition, the use of waste contributes to the reduction of environmental liabilities.

O Capítulo IV dessa tese traz uma análise sobre as emissões de poluentes e capacidade de geração de energia empregando misturas de biogás e *syngas* em sistemas *CHP* – calor e eletricidade combinados. Os resultados alcançados podem auxiliar e incentivar projetos de implantação desse sistema nas indústrias de parboilização de arroz e outros setores, e foram submetidos como artigo científico, cujo título é:

5.1. ARTIGO 5: *EMISSION AND PERFORMANCE OF AN CHP SYSTEM OPERATING WITH DIFFERENT COMPOSITIONS OF METHANE AND HYDROGEN-RICH SYNGAS FOR INDUSTRIAL APPLICATION IN BRAZIL*⁶

Resumo expandido em português

Introdução: A indústria arroseira do Brasil está entre as maiores no mundo, onde somente o estado do Rio Grande do Sul conta com mais de 50 unidades. Contudo, durante o processamento do grão, grandes quantidades de resíduos são gerados em forma de cascas e efluentes. Se aproveitados, o conteúdo energético desses resíduos pode alimentar sistemas geradores *CHP* que operam com misturas de biogás e gás de síntese, produzindo calor e eletricidade para os processos industriais a partir de energia limpa e renovável. Além disso, permite reduzir a dependência de energia elétrica da rede e mitigar os impactos ambientais negativos das emissões na atmosfera, devido ao subaproveitamento das cascas e disposição inadequada. Importante frisar que embora haja diversas pesquisas que testaram a adição de diferentes teores de hidrogênio ao metano em motores de combustão por centelha - SI, com redução de poluentes, melhorias no processo de combustão e consequente aumento da eficiência de conversão energética, esses estudos geralmente são aplicados ao setor de transporte. Nesse sentido, urge a importância e necessidade de se testar misturas de gases produzidos industrialmente, como o biogás e o *syngas* rico em hidrogênio e o comportamento do motor operando com essas blendas. Dessa forma, esse estudo analisa a eficiência e emissões de um sistema *CHP* utilizando biogás, *syngas* e biogás-*syngas* simulados de acordo com as características desses gases em indústrias de

⁶ Esse capítulo foi submetido como artigo científico no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.

parboilização de arroz, de modo a incentivar o uso local desses combustíveis para produção de energia térmica e elétrica.

Materiais e métodos: Esse trabalho utilizou um sistema experimental composto por um motor de ignição por centelha de três cilindros com capacidade de 796 cm³ e taxa de compressão igual a 9,3 acoplado a um gerador elétrico e trocador de calor, operando com as composições típicas de biogás e gás de síntese gerados nas indústrias de arroz. O sistema de análise de gases é o mesmo empregado no Capítulo II. Para análise do sistema de acordo com as características dessas indústrias, o motor operou em potência máxima e velocidade constante de 1.500 rpm com os combustíveis Bio70, CH₄, *Syngas-1*, *Syngas-2* e uma análise da mistura SynBio70 (blenda biogás-*syngas*). Foram avaliadas em detalhes as emissões de gases poluentes, como CO, NO_x e HC, bem como a eficiência de produção de energia térmica e elétrica a partir de biogás e *syngas* isolados e em blends. O esquema e equipamentos utilizados nesse estudo, bem como as equações, são apresentados em “Materiais e Métodos”, na seção 3.4: “Equipamento de teste experimental para avaliação de emissões e eficiência energética” bem como seção 3.4.5: “Equações utilizadas para análise dos dados experimentais”.

Resultados e discussão: Em relação às emissões de gases de escape e eficiência, um resultado importante que pôde ser observado foi que, tanto empregando metano quanto biogás, o aumento do índice de excesso de ar (λ) de 1 para 1,25 leva a emissões de CO e NO_x mais baixas, além de um aumento da eficiência indicada. Da mesma forma, para ambas as composições de gás de síntese, com aumento de λ , foram obtidas reduções nas emissões de NO_x e aumento da eficiência indicada. Embora em condições de mistura magra, as emissões de HC tenham sido maiores para todos os combustíveis analisados. O aumento da eficiência indicada do motor para a mistura magra ($\lambda = 1.25$) está associado a uma temperatura média mais baixa no cilindro do motor durante o período de combustão, o que resulta em perdas reduzidas de calor nas partes internas do motor. Para todos os combustíveis testados, o valor de COV_{IMEP} dependeu diretamente do tempo de ignição. Usando a mistura de combustível, mesmo em baixa concentração, como, por exemplo, 10% em volume, Bio70 fornece aumento de *edv* de 5,4 e 13,2% para *Syngas-1* e 2, respectivamente. Por outro lado, considerando o uso isolado de Bio70 e *Syngas-1* para produção de energia, $\lambda = 1$ para o primeiro e $\lambda = 1,25$ para o segundo mostra as melhores condições de eficiência e emissões. A mistura destes dois combustíveis em diferentes proporções pode trazer melhorias à combustão e geração de energia em comparação

com os parâmetros obtidos com o uso isolado de gás de síntese. Se a indústria optar pela produção isolada de Bio70, verifica-se que, para uma mistura estequiométrica de ar/combustível, um ótimo avanço do ponto de ignição de 29 graus proporciona uma potência elétrica máxima de 7,02 kW e emissões de 3,14, 2,02 e 1,99 g/kWh de CO, HC e NO_x, respectivamente. Já uma mistura magra com lambda igual a 1,25, para maiores condições de eficiência e emissões reduzidas, o ângulo de avanço da ignição vai para 37 graus. Este fato é devido à mistura magra apresentar combustão mais lenta. Isso significa que antecipar o início da combustão é necessário para obter uma eficiência otimizada. Para *Syngas-1*, uma mistura estequiométrica ($\lambda = 1$) fornece as melhores condições, com exceção das emissões de NO_x, que são mais altas provavelmente porque a média local de temperatura dentro do cilindro é maior nessas condições. A melhor eficiência elétrica é obtida a partir do metano, seguido do *Syngas-2*, com valores de 29,7% e 29,3%, respectivamente. O mais importante, no entanto, é mostrar que a combustão combinada desses dois biocombustíveis, biogás e *syngas*, no caso das indústrias de arroz é interessante, dependendo da configuração adotada e da capacidade de aproveitar os resíduos para a geração de um ou outro gás. O gás de síntese pode ser queimado sozinho ou usado para complementar o combustível normal do motor. O uso do motor de combustão interna para produção de energia nas indústrias de arroz foi proposto neste trabalho não só porque é o sistema de menor custo. Os motores de combustão interna são menos sensíveis às impurezas do que as turbinas a gás. Assim, a limpeza normalmente é limitada à remoção de alcatrão. Portanto, os sistemas integrados de ciclo combinado *CHP* são mais ecológicos do que os sistemas convencionais de geração de energia industrial.

Conclusão: O uso direcionado de gases das indústrias de arroz contribui para a redução das emissões de gases poluentes se as indústrias optarem por utilizá-los em grupos geradores *CHP*, por exemplo, uma vez que este sistema possui a maior eficiência em termos de produção de energia. Dependendo das características dos gases combustíveis gerados, regulagens ideais de operação do sistema são possíveis, de forma a aumentar a eficiência de conversão energética e reduzir emissões. Usando a mistura de combustível, mesmo em baixa concentração, como, por exemplo, 10% em volume, Bio70 favorece o aumento de *edv* de 5,4 e 13,2% para *Syngas-1* e 2, respectivamente. Por outro lado, considerando o uso isolado de Bio70 e *Syngas-1* para produção de energia, lambda 1 para o primeiro e lambda 1,25 para o segundo mostra as melhores condições de eficiência e emissões.

1. Introduction

Currently in Brazil, the rice (*Oryza sativa*) is one of the most relevant foods for the population's diet and the country is characterized as one of the world's largest producers of cereal [1]. The southern region, more specifically, Rio Grande do Sul state concentrates most of the grain production [2]. As Brazil is the ninth largest rice producer in the world [3], some residues are generated in this food sector, such as husk and effluent, which need to undergo adequate treatment so as not to cause environmental liabilities [4]. For the treatment of effluents, UASB reactors are widely used [5], with the consequent production of high amounts of biogas, which encourages the use of this type of treatment, since in addition to treatment of effluents it is possible to use the gas generated to production of energy. Also, in the same reactor, hydrogen can still be generated [6].

In addition to the effluents generated from the biogas, the burning of the rice husks via gasification generates the synthesis gas. Even more than the state of Rio Grande do Sul generates 46% of all the husk produced annually in the country [7], favoring its use for energy purposes [8]. It is important to notice that the common burning process of peels generates highly polluting compounds [9] that are dangerous to human health and the environment [10]. In this sense, the gasification of biomass can minimize this problem [11], especially the gasification of rice husks [12], [13] so that process heat can be harnessed industrially, as well as the syngas that can be used to generate thermal energy and electrical in CHP systems.

Therefore, CHP genset with Spark Ignition - SI sets operating with biogas or methane-syngas mixtures produced in rice industries can be used to exploit these gases, generating clean and renewable energy, as well as reducing the dependence of the electric energy provided by the grid and mitigate the negative environmental impacts of emissions in the atmosphere. It is important to comment, although there are several studies that have tested the addition of different levels of hydrogen to methane in SI - spark combustion engines [14], with reduction of pollutant emissions, improvements in the combustion process and consequent increase in energy conversion efficiency [15-18], these studies are generally applied to the transportation sector. In this sense, it is urgent the importance and necessity to test mixtures of industrially produced gases, such as biogas and hydrogen-rich syngas and the work of the engine operating with blends between these fuels.

Accordingly, this work evaluates the work of an experimental system composed of a spark-ignition engine connected to an electric generator and gas analyzer. The objective is to verify the aspects related to the emissions of pollutant gases and efficiency of the engine operating with typical composition of biogas and syngas from rice parboiling industries. The results showed that, if used, the system can be efficient for generating heat and electricity locally in these industries.

2. Methodology

2.1 Experimental test rig to emissions and efficiency evaluation

This study has been done using the same methodology presented in the Chapter II (p. 92). However, two mixtures of syngas typical from rice industries has been chosen to experimental investigation of the SI engine performance and emission. As a based fuel the methane has been chosen, moreover during experiment the SI engine was fuelled with simulated biogas, also with typical composition of the rice industries in Brazil, containing 70% of methane.

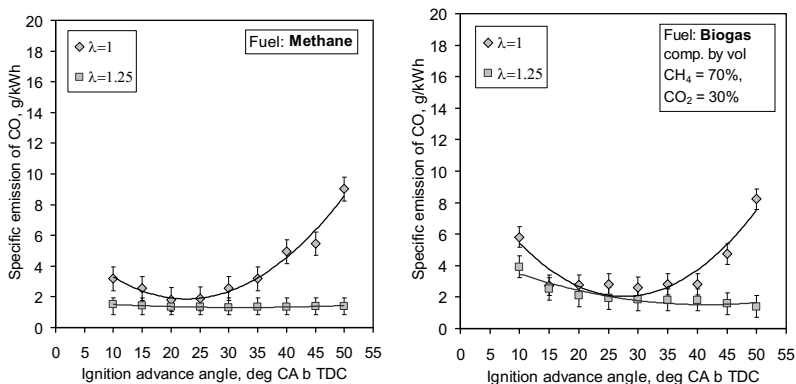
3. Results and discussion

3.1 Emissions and efficiency evaluation test results

Regarding CO emissions, this value was higher when the engine was operated using biogas with 70% of methane content compared to pure methane, up to ignition advance angle of 30 deg. From there, the CO emission values become relatively equal for both values of λ .

However, there was a reduction of CO emissions in the exhaust gases with the increase of the air-fuel ratio and, consequently, of λ . For both fuels under stoichiometric condition the emission slightly decreased up to an ignition advance angle of 20 deg, and next, increased with increasing of ignition timing. Increased value of specific emission of CO for 10 deg of ignition advance angle was probably caused by extended combustion process of air/fuel mixture. The late start of the ignition causes that whole combustion process is realized during expansion stroke, and the combustion duration is extended. In consequence, more of unburned CO remains in the exhaust, Fig. 38:

Figure 38 - Specific emission of CO to methane (left) and to biogas (right).

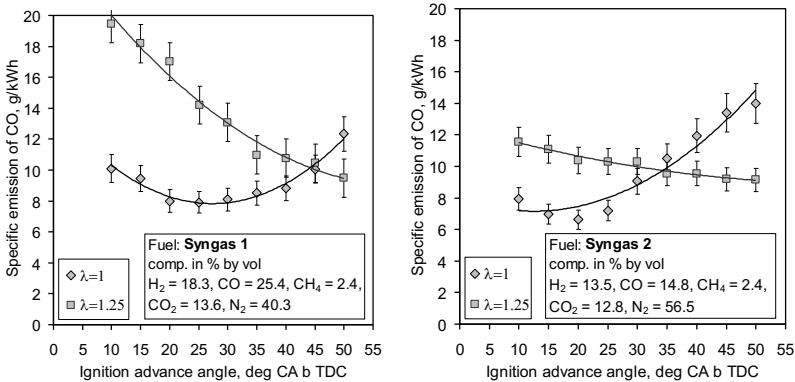


As is well known, CO_2 and CO emissions follow inverse trends, both of which indicate how complete the burning of the fuel is. In the case of CO, the lower the value of emissions, the more complete is the burning. For methane in a stoichiometric mixture ($\lambda=1$), the lowest emission value was found with advances in the ignition angle between 20 and 25 deg. For biogas with $\lambda=1$, the ideal range of advance in the ignition angle was from 25 to 30 deg. Depleting the air/fuel mixture to $\lambda=1.25$, in the case of methane, CO emission was almost constant with the increase in the ignition angle. For biogas, the best point of combustion and, with this, lower emissions, was between 45 and 50 deg of ignition advance angle.

The reduction of CO emissions due to the impoverishment of the mixture was expected and is in agreement with data reported in the literature [19]. In rich mixtures ($\lambda < 1$) there is not enough air for complete burning of the mixture, which explains the high concentration of CO. In contrast, excess air (poor mixing) facilitates the combustion of a larger mass of fuel and the consequent decrease in CO concentration.

Fig. 39 presents the CO emission values to different content of syngas:

Figure 39 - Specific emission of CO to syngas1 (left) and to syngas 2 (right).



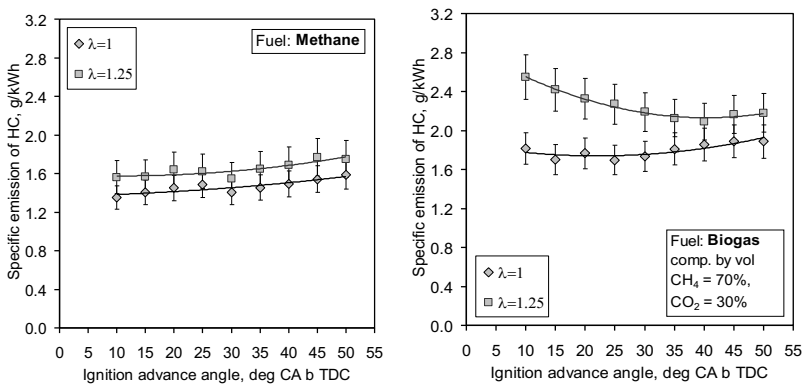
The results indicate that with the engine running on both methane and biogas, CO emissions were lower than the syngas engine. It can be explained by the fact that the methane and the biogas present more homogeneous mixture with the air than the syngas, providing more efficient burning, and syngas includes in its composition more inert gases than biogas and methane.

However, carbon monoxide in syngas combustion products has two primary sources: unburned syngas CO, resulting from inefficient mixing creating regions with equivalence ratios outside the ignition range, and incomplete combustion of hydrocarbon species in the syngas [20]. In addition, Hagos, Aziz and Sulaiman [21] point out that in their study using syngas in ICE, the increase in CO content led to higher emissions of carbon monoxide in the exhaust gases, fact that is also observed in the present study for the syngas containing of 25.4% (by vol.) of CO.

Therefore, in engines fueled with methane and synthesis gases, significant portion of the CO emission comes from the decomposition of engine oils, which indicates a very high degree of complete combustion with these gaseous fuels. The gaseous fuel emits less CO than conventional fuels used in SI engines [20]. This fact indicates that, the combined use of methane and syngas produced in the rice parboiling industries for power generation through CHP gensets can provide more complete burns than syngas burned in isolation, contributing to the reduction of CO emissions. It is probably caused by be higher temperature inside engine cylinder what causes better conditions for combustion of CO.

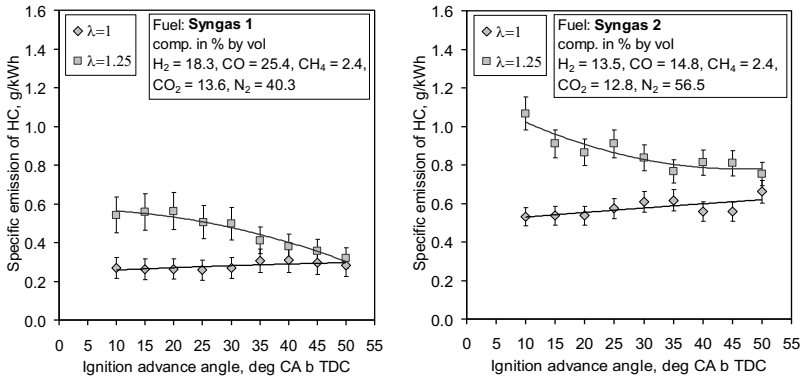
Regarding HC emission values, as CO, more complete combustion leads to lower levels of hydrocarbon emissions. In the same sense, increasing the air content in the air-fuel mixture, λ , leads to higher HC emissions, both for biogas and for methane, although for methane, even by varying lambda and ignition advance angle, the HC emissions are more constant, presenting little variation compared to what happens in the case of biogas, Fig. 40. When λ is higher than 1, than the local and average in-cylinder temperature is lower comparing to stoichiometric mixture. For methane and biogas, the emissions were two times higher in comparison to syngas, because in these fuels the main combusted component was CH_4 , and with this, higher was the HC emissions:

Figure 40 - Specific emission of HC to methane (left) and to biogas (right).



In a study developed by Przybyła, Szlek and Ziolkowski [22] the authors also found that the HC emission increases with increasing air ratio in SI engine operating with syngas and biogas. The fact can be explained by the worsening in the combustion quality, since under these conditions the motor operates farther from the stoichiometric region. The increase in HC emissions with increasing lambda can also be verified for both mixtures of syngas in this work, Fig. 41. To Königsson [23] due to increased lambda, combustion becomes colder, having as negative effect greater amounts of HC in the exhaust gases. The same trend is confirmed in other literature data [24-27]:

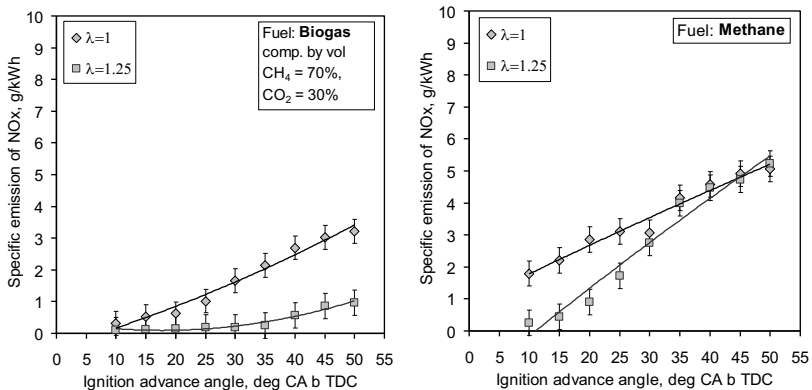
Figure 41 - Specific emission of HC to syngas 1 (left) and to syngas 2 (right).



In the same sense, it is also verified that increased H₂ content in syngas led to lower HC emissions. Similar results were found by Sahoo, Sahoo and Saha [28] working with the firing of syngas in ICE with different fractions of CO and H₂. For the authors, the greater the content of H₂ in syngas, the lower HC emissions. It can be explained because the trend of specific emission of HC to syngas 1 and syngas 2 is similar and the reason is probably that for higher values of ignition advance, higher is the temperature in the cylinder, and with this, lower is HC emissions once better is the combustion process.

Emissions of nitrogen oxides are related to the concentration of oxygen in the fuel, as well as to high temperatures and pressures reached during the combustion process. Fig. 42 shows the emission values to NO_x to methane and biogas fuels. It is possible to see the increase in NO_x emissions for further ignition advances. Earlier start of ignition before TDC causes increase of the maximum temperature of working medium in engine cylinder. It is because the more part of the fuel is burned on reduced cylinder volume. The high temperature causes NO_x formation by Zeldovich mechanism. Because it is a gas with low flame propagation velocity [29], biogas usually presents higher combustion temperatures for early points of ignition, which will cause an increase in NO_x levels:

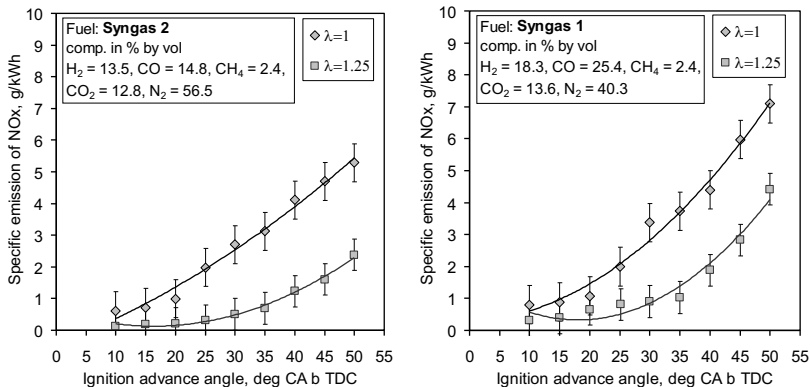
Figure 42 - Specific emission of NO_x to methane (left) and to biogas (right).



High temperatures in the combustion chamber increase the formation of NO_x . In this case, engines operating with methane have a higher combustion chamber temperature, which explains the formation of higher NO_x concentrations. For biogas, according to Crookes [30] the fact of having high concentration of CO_2 and therefore low calorific value, the combustion temperature in the chamber is lower, which explains the lower levels of NO_x emissions. It is possible to observe this fact, between methane and biogas fuel, the second one with 30% of CO_2 content shows reduction in NO_x emissions, in both values of λ . The same effect was observed by Kim [31] using biogas fuels with various CO_2 contents in a micro co-generation spark-ignition engine. The author report that the thermal efficiency improved using a lean burn strategy, resulting in lower nitrogen oxide emission, and moreover, the use of biogas with the stoichiometric air–fuel ratio appears effective in reducing NO_x emissions and can including improve the fuel economy.

Fig. 43 shows the specific emissions of NO_x to two different compositions of syngas:

Figure 43 - Specific emission of NO_x to syngas1 (left) and to syngas 2 (right).



Nitrogen oxide emissions from syngas combustion come primarily from two sources: fuel NO_x formation and thermal NO_x formation [32]. The composition of the syngas strongly influences the emissions. Hydrogen and carbon monoxide in synthesis gases results in elevated combustion temperature that facilitates the thermal formation of NO_x , which can be observed in the right image, where the concentrations of CO and H_2 are higher than in the composition of syngas 2.

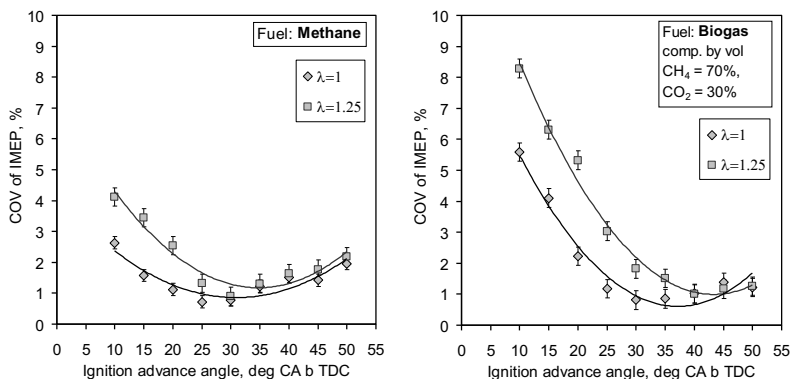
Whitty et al [20] also state that the relative amounts of CO and H_2 can have a significant impact on NO_x emissions. Hasegawa et al. [33], examined the influence of CO: H_2 ratio on NO_x conversion. When the CO: H_2 ratio increased from 0.43 to 2.33, they found that the conversion rate increased from approximately 60% to over 80%. Other important information from the results of their study is that if small percentages of CH_4 was present, that there was no influence of CO: H_2 ratio on the formation of NO_x , which shows that in terms of NO_x emission, methane and syngas can be burned together in the CHP for power generation.

The same effects were found in the laboratory-scale study of Kim and Choi [34] with syngas, that showed that NO_x emissions increased as their fuel changed from CO: H_2 ratio of 1:1 to 2:1, and that the increased levels of CO. Azimov et al [35] also affirm that in their work, to increase the content of H_2 in the syngas there was increase in the emissions of NO_x .

Considering optimal operating mixture quality to the engine, while the rich and lean limits represent permissible extremities, the engine has to be operated at an optimal mixture quality at which the overall engine response is at its best. Towards identifying the optimal operating condition, COV_{IMEP} can be used [36]. It is an important indicator of

combustion stability in an engine [37] and is frequently used as a parameter to quantify stable engine operation with minimum fuel consumption [38-40]. In this study, COV of IMEP was increased as the methane composition decreased of the fuel containing pure methane for the biogas mixture with 70% methane, Fig. 44. Corroborates with this result the study of Kim et al [31], where the author found increase in COV as long as the content of methane in biogas was reduced, however, it was relatively stable throughout all operating conditions of their research:

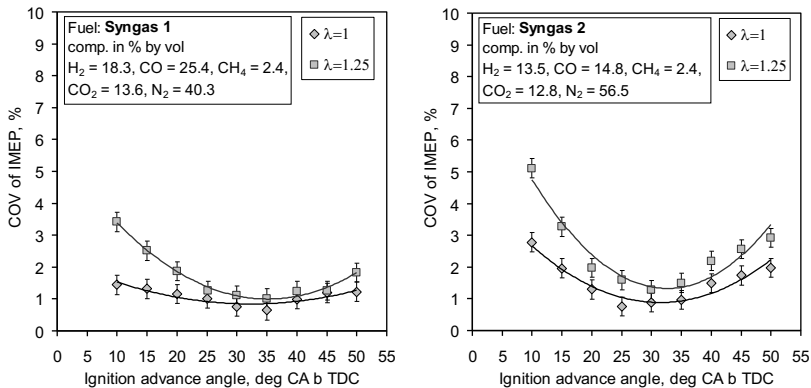
Figure 44 - COV of IMEP to methane (left) and to biogas (right).



Another effect that can be verified is that with lean mixture and λ growth, COV of IMEP also increases. This fact was also verified by Königsson [23] when testing 100% methane in SI engine. The COV values increased from 1 to 10 when lambda ranged from 0.8 to 1.6. To Haeng Muk & Bang-Quan [41] working with natural gas in SI engine, the COV of IMEP increases with lambda in most cases and lower combustion temperature and slow burning rate in this situation result in slow heat release and long combustion duration under lean conditions. In fact, combustion time of lean mixtures is longer in comparison with the stoichiometric mixture [42]. Furthermore, shorter combustion duration in lower values of λ leads to reduced cyclic variations [38].

Fig. 45 shows smaller values of COV of IMEP for syngas than for biogas or methane:

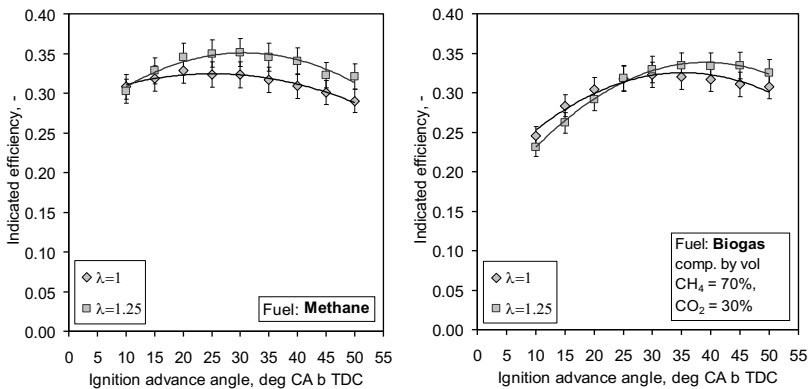
Figure 45 - COV of IMEP to syngas 1 (left) and to syngas 2 (right).



It may be due to the presence of hydrogen in the composition of the syngas which, despite having larger amounts of inert gases than methane or biogas, ends up having an optimized operation. To Stone [43], the COV of IMEP should be no greater than 5-10 per cent for proper engine operation. The author still consider that this parameter is probably with the most relevance to the overall engine performance. To the fuels analyzed in this study, none presented COV values higher than those indicated by the author.

In the Fig. 46, if the Indicated Efficiency shapes are compared for the same value of λ to biogas and methane it is possible verify that, for biogas, it is necessary to use higher ignition advance than for methane to obtain maximum efficiency:

Figure 46 - Indicated efficiency to methane (left) and to biogas (right).



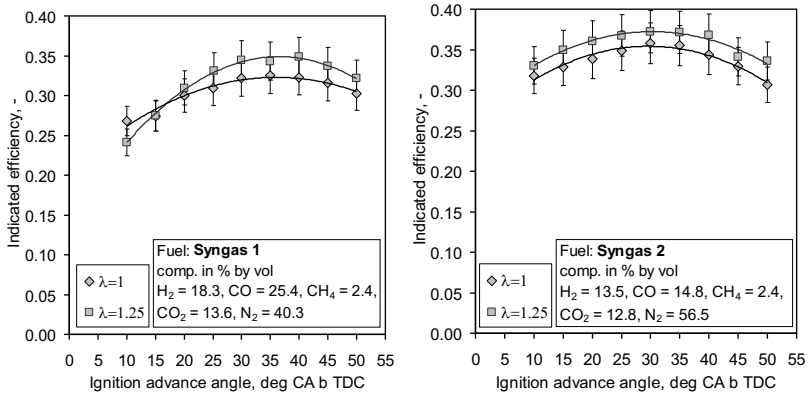
One of the possible reason of it is due to the combustion process of biogas being longer. Therefore, it is necessary start the combustion earlier inside the cylinder.

To methane fuel, the ignition advance angle equal 30 deg causes maximum efficiency with $\lambda=1.25$. To biogas, with the same value of λ , the optimum ignition advance angle is 35 deg. Effective combustion of biogas requires the use of higher ignition advance angle in contrast with methane combustion.

The combustion of lean mixtures is characterized by higher engine efficiency compared to stoichiometric mixtures. Therefore, appropriate selection of the ignition advance angle is crucial, depending on the type of fuel [42]. Furthermore, it can be observed that if the leaner mixture is used, the higher values of ignition advance angle should be selected in order to achieve high engine efficiency.

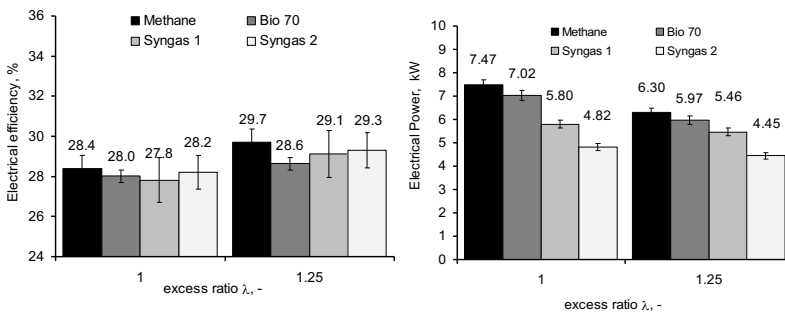
Fig. 47 shows how the indicated efficiency data to syngas 1 and 2 are presented. To each gas, with $\lambda=1.25$, the maximum efficiency appears to ignition advance angle equal 40 deg and 30 deg, respectively:

Figure 47 - Indicated efficiency to syngas 1 (left) and to syngas 2 (right).



For all fuels, it can be observed little increase in the indicated efficiency when the engine was operated with lean mixture. It shows that, the higher is the content of nitrogen, the lower is average temperature of working medium (mixture inside the cylinder, all species inside the engine) during the combustion process. Lower temperature inside the cylinder during the combustion process is associated with lower heat losses from the internal elements of the engine. For the fuels analyzed in this work, higher amount of inert gases (CO₂, N₂) were verified in the syngas 2, syngas 1 and biogas, in descending order. Fig. 48 (left) shows the electrical energy generation efficiency to all the fuels analyzed:

Figure 48 - Electrical energy generation efficiency (left) and electrical power generation (right).



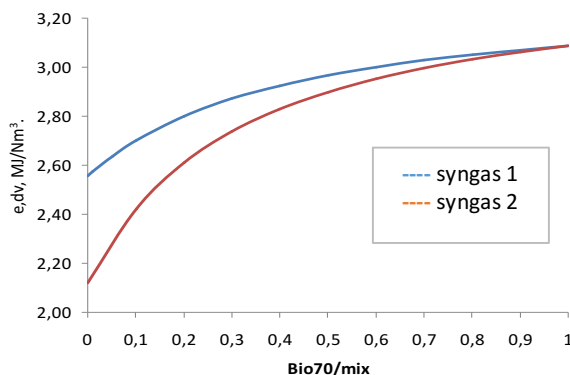
In all tested fuels, the electrical efficiency was similar. However, the best electrical efficiency was obtaining from CH₄, even the Indicated

Efficiency for the syngas 2 was the highest. The reason is the losses between the internal parameter of engine and electrical parameters of genset are the same for all tested fuel (the engine speed was constant during the experiment in 1,500 rpm). Syngas 2 presented the second highest electrical energy generation efficiency, value close to that found to methane.

From Fig. 48 (right) it is possible to see how looks the derating, that means, decreasing of the engine power by using different fuels. This decreasing in the power is caused by the calorific value of air-fuel mixture for each fuel, that is, depends how much chemical energy is provided to the engine, it is possible generate bigger or smaller power. The highest is the value of λ , the less chemical energy is providing to the engine. From the Fig. 48 (right), the experimental data showed about 35.47% of derating power between methane (7.47) and syngas 2 (4.82) with $\lambda=1$. Between methane and biogas, the derating was about 6%.

Regarding the mixture syngas+biogas to obtain energy in CHP genset, even the relation between the volume of syngas and volume of biogas produced was 1/198 Nm³/day, the mixture of these two fuels in different proportions could provide improvements in combustion and power generation compared to the parameters obtained with isolated use of syngas. In the Fig. 49 it is possible to see the influence of Bio70 additive to Syngas 1 and 2 regarding the calorific value of air with these mixtures (edv):

Figure 49 - Effect of Syngas1 and Syngas 2 additive to Bio70 on the calorific value.



Analyzing the graph, it is possible to verify that a fuel consisting of 100% of syngas 1, up to a 50% mixture of Bio70 by vol., there was edv

increase of 13.85%. Under the same conditions, for syngas 2, this value increased to 26.81%, that is, clear improve in edv was observed. Interesting to notice that this effect is not linear. Additions of Bio70 above 50% provided non-significant edv increase. However, even at low concentration, such as, for example, 10% by vol., Bio70 provided edv increases of 5.4 and 13.2% for syngas 1 and 2, respectively.

On the other hand, considering pure Bio70, additions of syngas 1 or 2 in the blend up to a value of 50% by vol. result in a very low decrease in the edv, less than 5%, which indicates that for larger proportions of syngas, of course, the engine needs to be switched to higher power. These changes in the value of edv occur due to modification in the calorific value of fuels, as well the quantity of air to combustion. Due to the presence of H_2 in the syngas, the use of the blend of these fuels should bring lower values of COV of IMEP and increase in indicated power.

Considering now the ease of the rice parboiling industry in producing Bio70 relative to pure methane, which would require removal of the CO_2 content, as well as the superior energetic characteristics of the chemical composition of syngas 1, Tab. 24 presents the results of the experimental data of optimal ignition time for each of these two biofuels, taking into account the maximum energy efficiency and the pollutant emission indices:

Table 24 - Optimized combustion to Bio70 and Syngas 1 biofuels

Parameter	$\lambda = 1$		$\lambda = 1,25$	
	Bio70	Syngas1	Bio70	Syngas1
α_{ign} , deg b	29	34	37	39
P_{el} , kW	7,02	5,80	5,97	5,46
η_i , %	28,01	27,82	28,64	29,12
e_{CO} , g/kWh	3,14	10,21	2,18	12,92
e_{HC} , g/kWh	2,08	0,37	2,51	0,45
e_{NOx} , g/kWh	1,99	4,48	0,69	2,26
COV_{IMEP} , %	0,81	0,64	1,01	1,25

If the industry opts for the isolated production of Bio70, it was found that, for stoichiometric mixture of air/fuel, an optimum advance of the ignition point of 29 deg gives a maximum electric power of 7.02 kW and emissions of 3.14, 2.02 and 1.99 g/kWh of CO, HC and NOx, respectively. Already lean mixture with lambda equal to 1.25, for higher efficiency conditions and reduced emissions, the ignition advance angle goes to 37 deg. This fact is due to lean mixtures, in general, combust

slower and the combustion duration is longer. That means, start the combustion earlier is necessary to obtain optimized efficiency. For syngas 1, a stoichiometric mixture provided the best conditions, except for the NO_x emissions, which were higher probably because the local average of temperature inside the cylinder was higher for stoichiometric conditions.

The most important, however, is to show that the combined combustion of these two biofuels in the case of the rice industries, from the energy point of view is interesting, depending on the configuration adopted and the ability to take advantage of one or another residue for the generation of biogas or syngas. The use of internal combustion engines for energy production in the rice parboiling industries of the Rio Grande do Sul state was proposed in this work not only because it is the lowest cost system. According to Richards et al. [44], it is generally more cost-efficient to use the synthesis gas or biogas in an internal combustion engine, for example in a spark-ignition engine.

The syngas can be burned alone or used to supplement the normal engine fuel. Internal combustion engines are less sensitive to impurities than gas turbines. Thus, cleaning is typically limited to tar removal. Therefore, integrated gasification and combined cycle systems are more environmentally friendly than conventional power generation systems [20].

4. Final considerations

Regarding the exhaust gas emissions and efficiency, an important result that could be observed was that for both methane and biogas fuel, the increase in air excess ratio (λ) value from 1 to 1.25 led to lower CO and NO_x emissions as well as increase in indicated efficiency. For both compositions of syngas, with increase of λ , reduction of NO_x emissions and increase of indicated efficiency were obtained. Although under lean mixture conditions, HC emissions were higher for all fuels analyzed.

Increase of indicated efficiency of the engine for lean mixture ($\lambda=1.25$) is associated with lower average temperature in engine cylinder during combustion period what results lower heat losses to internal parts of the engine. For methane, the ignition advance angle equal to 30 degrees provided maximum efficiency with $\lambda = 1.25$.

For the biogas, with the same value of λ , the ideal ignition advance angle was 35 degrees. For syngas-1 and 2 with $\lambda = 1.25$, maximum efficiency was achieved with the ignition advance angle equal to 40 and 30 degrees, respectively. The electrical efficiency was similar

for all tested fuels, since the losses between the internal parameters of the engine and the electric parameters of the generator set were equal in constant speed of 1,500 rpm.

Using fuel mix, even at low concentration, such as, for example, 10% by vol., Bio70, provided edv increases of 5.4 and 13.2% for syngas 1 and 2, respectively. On the other hand, considering the isolated use of Bio70 and syngas 1 for energy production, $\lambda = 1$ for the first and $\lambda = 1,25$ for the second showed the best conditions of efficiency and emissions.

The potential of thermal and electric energy production of the parboiling industries of rice in Brazil is high and capable of promoting the energy autosufficiency of this food sector, in order to reduce the need to purchase electric energy from the concessionary, besides the possibility of commercialization of the surplus energy.

In addition to the energy issue, the targeted use of gases from rice industries contributes to the reduction of emissions of polluting gases, if the industries choose to use them in CHP genset, for example, since this system has the highest efficiency in terms of energy production, when compared to steam turbines, for example.

5. ANÁLISE INTEGRADORA E CONCLUSÕES

Essa pesquisa apresentou as possibilidades de implantação de sistemas bioenergéticos compostos por biogás, hidrogênio e gás de síntese rico em hidrogênio, muito embora o primeiro tenha figurado nos cenários centrais tanto no setor de transporte público quanto na agroindústria de arroz parboilizado, trazendo os outros dois combustíveis como cenários alternativos e complementares.

Para além das questões ambientais de gestão de resíduos, no caso do hidrogênio, foi verificado tanto nesse estudo quanto em diversos outros reportados na literatura que sua mistura com biogás ou biometano proporciona melhorias no processo de combustão, o que vai ao encontro do aumento da eficiência de conversão energética e redução das emissões de determinados poluentes. Além disso, o hidrogênio é considerado um vetor energético, podendo ser produzido com a energia secundária de hidrelétricas e utilizado em locais estratégicos, como próximo a aterros sanitários, combinando seu uso com o biometano. Companhias nacionais de energia dão os primeiros passos no sentido de avaliar a viabilidade econômica da geração de hidrogênio durante a madrugada (baixa demanda de energia) a partir da água utilizando os reservatórios das plantas hidroelétricas do Brasil. Muito embora aspectos técnicos e econômicos ainda precisem ser desvendados, o objetivo dessa tese foi demonstrar o potencial energético nacional da utilização combinada de biometano e H_2 , bem como as emissões e eficiência energética de diferentes misturas, com resultados bastante positivos.

No caso do setor de transportes, o principal contribuinte para emissões de gases poluentes, as emissões de CO_2 provenientes da combustão de biocombustíveis podem ser consideradas zero quando toda a matéria-prima para sua produção é de origem renovável, porque o carbono liberado durante a combustão foi fixado pelo processo de fotossíntese da planta, meses ou anos anteriores. Assim, ao queimar biometano em um motor em vez de um combustível fóssil, considera-se que não há emissões adicionais na atmosfera. No caso de outros poluentes, estudos recentes comparando ônibus a diesel e gás mostram emissões praticamente idênticas devido às novas tecnologias, com a vantagem das emissões quase nulas de MP e compostos de enxofre nos veículos a gás, impactando diretamente na melhora da saúde da população.

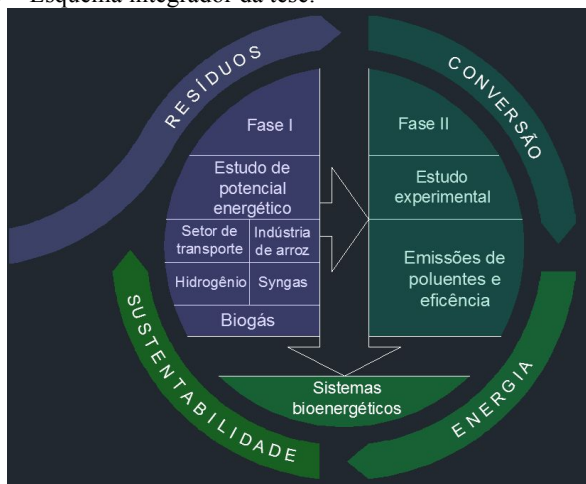
Há que se considerar outros fatores importantes, ou externalidades, que fazem este biocombustível altamente estratégico e

competitivo, vide o seu alto grau de descentralização, podendo ser consumido localmente, como no caso das indústrias de arroz; a utilização de resíduos como substrato para sua produção, permitindo a aproximação da sustentabilidade ambiental em inúmeros setores, ao passo que permite a gestão adequada dos resíduos; e a inquestionável possibilidade de produção de eletricidade, reduzindo a compra de energia elétrica da rede, especialmente no caso das indústrias de parboilização, que, ao mesmo tempo que demandam elevado consumo, podem gerar grandes quantidades de biogás a partir do tratamento anaeróbio dos efluentes. Nesse caso, ainda, pode ser considerado como fonte geradora contínua, enquanto houver a produção do grão, ao contrário de outras energias renováveis, que são intermitentes, o que representa consideráveis ganhos operacionais, além da inegável capacidade do biogás como único combustível originado em passivos ambientais com potencial de se tornar um ativo energético.

Para as indústrias de parboilização, há ainda a possibilidade do aproveitamento energético das cascas oriundas do beneficiamento do grão, gerando eletricidade para os processos industriais com excedentes que podem ser comercializados, além da energia térmica necessária à parboilização. A casca é o principal resíduo gerado no processo produtivo desse setor. Contudo, as soluções geralmente utilizadas para seu descarte (como depósito em terrenos a céu aberto, acúmulo nos rios, aproveitamento como forragem em aviários, processos ineficientes de queima, etc.) muitas vezes não são condizentes com a sustentabilidade ambiental esperada. Ou seja, além do potencial energético, o uso das cascas para produção de gás de síntese também proporciona a gestão mais adequada desse *byproduct*, muito embora questões econômicas relativas a custos de implantação precisem ser avaliadas em estudos de caso específicos para cada cooperativa, bem como novas pesquisas que visem aprimorar os aspectos de emissões e eficiência dos sistemas de conversão, sejam esses motores de combustão interna ou tecnologias combinadas *CHP*.

A Figura 50 mostra um esquema integrador dos resultados alcançados através dos estudos desenvolvidos na primeira e segunda fase da tese, ou seja, o levantamento de potencial energético dos resíduos nos diferentes setores (industrial e de transporte), as análises do aproveitamento, conversão da energia e emissões de poluentes e finalmente, a proposição dos sistemas bioenergéticos baseados em biogás, hidrogênio e gás de síntese aliados à sustentabilidade ambiental esperada:

Figura 50 – Esquema integrador da tese.



Apesar do conjunto de variáveis interdependentes dos sistemas bioenergéticos compostos por biogás, hidrogênio e gás de síntese apresentados como possibilidades nessa tese, o aproveitamento do potencial energético dos resíduos e o esforço da inserção de alternativas energéticas para o setor de transporte e agroindustrial buscaram sua integração ao desenvolvimento com sustentabilidade, na tentativa de agregar as questões energéticas, econômicas e ambientais, aliadas aos aspectos sociais de saúde pública. A seguir, apresentam-se as conclusões desse trabalho:

Quanto aos resultados obtidos no âmbito do objetivo I

O Brasil produz $5,57E+09$ Nm³/ano de metano nos aterros sanitários dos seus 27 estados. Devido às características e cultura de cada região, como população, o principal tipo de resíduos gerados, a porcentagem de resíduos dispostos corretamente, entre outros, existem diferentes valores para a geração de metano, sendo a região sudeste a maior produtora do gás (49,01%), seguida pela região nordeste (25,49%), sul (10,3%), centro-oeste (7,89%) e norte (7,18%). Considerando os resultados obtidos com o consumo médio de diesel pela frota de ônibus brasileira de 107 mil veículos, bem como a eficiência dos motores de combustão interna, a produção anual de metano nos aterros sanitários dos

27 estados brasileiros permite abastecer mais de 120.000 ônibus por dia, ou seja, 12,45% a mais do que a frota atual.

Com relação à produção de hidrogênio, 90,27 TWh e $3,27 \times 10^{17}$ J de energia elétrica e hidráulica foram desperdiçados em usinas hidrelétricas em 2016, respectivamente. Além disso, com a energia elétrica não aproveitada, $2,76 \times 10^6$ ton de hidrogênio gasoso podem ser produzidas, com um potencial de abastecimento de mais de 200.000 veículos, 88,4% superior à frota atual. As misturas HBio95 (20 % de H₂, 76% de CH₄ e 4% de CO₂) e HBio60 (20% de H₂, 48% de CH₄ e 32% de CO₂) são capazes de suprir 151.992 e 170.463 ônibus, respectivamente.

Já a análise econômica mostrou que, ao considerar a vida útil dos ônibus de 12 anos, distância diária média percorrida e o preço do litro do diesel em 2017, custos superiores a R\$ 1.183.000,00 por veículo durante esse período podem ser reduzidos com a utilização do biogás e hidrogênio. Com a substituição da frota a diesel por biometano, prevê-se ainda emissões evitadas de 120.666,5 Gg de CO₂. Em relação às emissões de poluentes, estudos recentes mostraram que, comparando os ônibus a gás e diesel, o primeiro tem consistentemente emissões de NO_x mais baixas e emissões de CO maiores do que os ônibus diesel em testes do mundo real. Embora com maiores emissões de CO, características do próprio combustível, este poluente é facilmente corrigido com o uso de catalisadores. As emissões de escape de CH₄ (de ônibus de gás) e ônibus diesel são muito baixas em relação às emissões totais de CO₂ e, portanto, não contribuem significativamente para as emissões de GEE para qualquer um dos ônibus. Em relação ao NMHC, ambas as tecnologias têm emissões muito baixas desses poluentes. A maior vantagem para os ônibus a gás são as emissões quase zero de PM e compostos de enxofre.

Analisando-se um caso hipotético com produção média de 273 Nm³/h de biometano de aterro sanitário, a análise econômica mostra um custo 94,5% inferior, comparado ao custo atual do diesel, ainda que os ônibus com biometano ou gás natural apresentem um custo de 20 a 25% maior do que os convencionais a diesel, o que dificulta sua implementação.

É importante que sejam propostos estudos de caso para cada região, a fim de aproveitar o potencial do biometano com menores custos, bem como parcerias intermunicipais, interestaduais ou internacionais e entre diferentes setores, como o acordo entre a SulGas no estado do Rio Grande do Sul e o Uruguai. Contudo, análises e estudos de caso futuros para cada estado do país devem ser incentivados, no que tange aspectos relacionados a acordos político-econômicos de utilização e custos de armazenamento e transporte desses biocombustíveis, não só para o

aproveitamento no setor de transporte público, mas para outras demandas que possam ser apresentadas.

Quanto aos resultados obtidos no âmbito do objetivo II e III:

As três metodologias empregadas para simular a produção de metano via DQO removida desenvolvidas por Speece, Metcalf & Eddy e UNFCCC apresentaram praticamente os mesmos resultados. No estudo de caso da indústria no 5, a vazão média diária calculada de metano empregando as técnicas de cada autor foi de $6,1E+02$, $7,8E+02$ e $6,1E+02$ Nm^3 , respectivamente.

O potencial de produção de metano nas indústrias de parboilização de arroz do Rio Grande do Sul apresentou um valor igual a $1,72E+04$ Nm^3/d . Já o fluxo de syngas calculado foi de $9,0E+06$ Nm^3/dia . Utilizando o primeiro, a geração de energia elétrica foi igual a $2,17E+04$ MWh/ano e $3,1E+04$ MWh/ano de energia térmica. Com o aproveitamento do gás de síntese, gera-se $7,3E+05$ MWh/ano de energia elétrica e $2,0E+06$ MWh/ano de energia térmica. A produção energética total (soma da energia elétrica e térmica) que pode ser produzida no estado com a utilização de biogás e syngas das 50 indústrias de parboilização de arroz é de $2,0E+12$ em kWh/ano.

O valor de DQO dos efluentes da indústria número 5, localizada na cidade de Pelotas, foi calculado ao longo de 12 meses de amostragens, apresentando um valor médio de 5.387 $mg.L^{-1}$. A produção média de metano via tratamento anaeróbio em reatores *UASB* instalados na indústria foi igual a $6,7E+02$ Nm^3/dia . Já o fluxo calculado de syngas foi de $1,3E+05$ Nm^3/dia , com uma produção de cascas igual a $2,0E+04$ toneladas por ano provenientes da produção de arroz na indústria, cujo valor é de $9,0E+04$ toneladas para o mesmo período de tempo.

Com a análise econômica da implantação de um sistema *CHP* apresentada no estudo de caso da indústria número 5, localizada na cidade de Pelotas, foi possível obter um VPL positivo e igual a R\$ 1.245.370,00 com a produção de energia elétrica via utilização do metano, atestando que o projeto de geração de energia via cogeração é economicamente viável e uma excelente escolha de investimento, com período de retorno igual a dois anos. A TIR forneceu um valor expressivo de 68,26%. Com isso, o risco de o projeto proporcionar um retorno menor do que o investimento financeiro de capital é baixo. Nesse caso, indica excelente retorno do capital investido, já que excede a taxa de juros praticada de 11,25%, portanto, viável. Ainda, quando comparado a turbinas a gás e

motores *Stirling*, o sistema *CHP* via motor SI apresenta eficiência global superior às outras tecnologias, chegando a valores acima de 80%, além de eficiência elétrica superior, custo competitivo e instalações compactas.

Conclui-se que o potencial da produção de energia térmica e elétrica das indústrias de arroz no Rio Grande do Sul é alto e capaz de promover a autosuficiência energética deste setor alimentar, reduzindo a necessidade de compra de energia elétrica da rede concessionária, e a possibilidade de comercialização do excedente energético. Além da questão da energia, o uso direcionado de gases combustíveis provenientes das indústrias de arroz pode reduzir as emissões de poluentes, uma vez que os resíduos deixam de ser subaproveitados ou dispostos de forma inadequada.

Quanto aos resultados obtidos no âmbito do objetivo IV:

No caso do setor de transporte, a relação ar/combustível foi diferente para os combustíveis analisados. Mesmo com uma diferença de poder calorífico visível, o *edv* foi semelhante entre os combustíveis investigados, variando de 3.025 a 3.202 MJ/Nm³ para Bio60 e HBio95, respectivamente. Quanto maior for *edv*, maior será a pressão efetiva média indicada pelo IMEP do motor, considerando a mesma eficiência do motor para cada combustível.

Um resultado importante obtido refere-se ao fato de que para produzir misturas com 20% de H₂, a quantidade exigida do potencial total geração é relativamente baixa, o que pode facilitar a implementação desta mistura com H₂ oriundo de energia desperdiçada em hidrelétricas. A comparação da frota adicional foi feita em relação ao potencial de abastecimento usando apenas metano, pois este é o gás limitante nesse estudo, uma vez que é suficiente considerar que a produção de H₂ foi muito maior.

Os resultados mostraram que, mesmo em carga parcial, além da considerável redução de NO_x e CO, a eficiência indicada para HBio95 com $\lambda=1.7$ foi superior a 26%. Já a presença de hidrogênio em mistura com biogás ou metano permite a operação do motor SI com maiores valores de λ , o que seria difícil sem sua adição, uma vez que o H₂ estende os limites da combustão. Nessa condição, a abertura da posição do acelerador proporciona menores perdas de bombeamento (*pumping losses*), especialmente em carga parcial (típica operação urbana).

Para Bio60 com 20% de H₂ (vol.), em uma mistura estequiométrica, o ganho na eficiência indicada foi de 4,05%, enquanto o

aumento do valor λ para 1,5, graças à presença de H_2 , foi considerável e igual a 9,75% quando comparado à eficiência apresentada pelo uso de Bio60. Operando em condições de mistura magra ($\lambda = 1,7$) com 20% de H_2 (vol.) em HBio95, foram obtidas emissões de NO_x iguais a 0,036 g/kWh, uma redução expressiva em comparação com 7,66 g/kWh em mistura estequiométrica. Por outro lado, 18,52 g/kWh de HC foram emitidos sob esta condição. A presença de H_2 reduziu o tempo de combustão e aumentou a eficiência do motor. Embora as emissões de CO tenham sido maiores para HBIO95-1.7, onde o tempo de combustão foi maior que para HBio95-1, a presença de hidrogênio em uma mistura estequiométrica favoreceu o aumento de temperatura, fato que reduziu as emissões de CO. Por outro lado, com uma maior duração de combustão, a temperatura é baixa e, portanto, a formação de NO_x é reduzida.

Para as indústrias de parboilização de arroz, em relação às emissões de CO a partir do sistema *CHP*, este valor foi maior quando o motor operou usando biogás com 70% de teor de metano em comparação com o metano puro. No entanto, houve redução significativa dessas emissões com o aumento da relação ar-combustível. Para ambos os combustíveis sob condição estequiométrica, a emissão diminuiu ligeiramente até um ângulo de avanço de ignição de 20 graus. Para o metano em uma mistura estequiométrica ($\lambda = 1$), o menor valor de emissão é encontrado com avanços no ângulo de ignição entre 20 e 25 graus. Para o biogás com $\lambda = 1$, a faixa ideal de avanço no ângulo de ignição é de 25 a 30 graus. Para o biogás, o melhor ponto de combustão e, com isso, as emissões mais baixas, tem entre 45 e 50 graus de ângulo de avanço de ignição. Com o motor funcionando tanto com metano quanto com biogás, as emissões de CO foram inferiores do que para ambas as composições de gás de síntese.

Para as emissões de HC, quando λ foi superior a 1, a temperatura local média no cilindro tornou-se menor em comparação com a mistura estequiométrica. Para o metano e o biogás, as emissões foram duas vezes maiores em comparação com o *syngas*, já que nesses combustíveis o principal componente queimado é o CH_4 . Já o aumento do teor de H_2 no *syngas* elevou a temperatura de combustão com menores emissões de HC.

Um resultado importante alcançado foi que, tanto para o metano quanto para biogás, o aumento do índice de excesso de ar (λ) de 1 para 1.25 levou a emissões mais baixas de CO e NO_x , cujas reduções foram de 30,57 e 65,32%, em g/kWh, respectivamente, além de um aumento da eficiência indicada – EI (eficiência interna). Efeito semelhante verificou-se para ambas as composições de *syngas*.

Para o metano, o ângulo de avanço da ignição igual a 30 graus proporcionou eficiência máxima com $\lambda = 1,25$. Para o biogás, com o mesmo valor de λ o ângulo de avanço de ignição ideal foi de 35 graus. Para *syngas*-1 e 2 com $\lambda = 1,25$, a eficiência máxima foi alcançada com o ângulo de avanço da ignição igual a 40 e 30 graus, respectivamente. Já a eficiência elétrica foi similar para todos os combustíveis testados, uma vez que as perdas entre os parâmetros internos do motor e os parâmetros elétricos do grupo gerador são iguais em velocidade constante.

Em relação à mistura *Syngas*-biogás (SynBio70), mesmo a relação entre o volume de gás de síntese e o volume de biogás produzido sendo de 1/198 Nm³/dia, a mistura destes dois combustíveis em diferentes proporções pode proporcionar melhorias no processo de combustão e geração de energia em comparação com os parâmetros obtidos com o uso isolado de gás de síntese. A influência do aditivo Bio70 em *Syngas*-1 e *Syngas*-2, mesmo em baixa concentração, como, por exemplo, 10% em volume, Bio70 forneceu aumento de *edv* de 5,4 e 13,2% para *Syngas*-1 e 2, respectivamente. Se a indústria optar pela utilização isolada de Bio70, verificou-se que, para uma mistura estequiométrica de ar/combustível, um avanço do ponto de ignição de 29 graus gera uma potência elétrica máxima de 7,02 kW e emissões de 3,14, 2,02 e 1,99 g/kWh de CO, HC e NO_x, respectivamente. Já em mistura magra com λ igual a 1,25, para maiores condições de eficiência e emissões reduzidas, o avanço no ângulo de ignição foi para 37 graus. Para o gás de síntese 1, a mistura estequiométrica forneceu as melhores condições, com exceção das emissões de NO_x, que são mais altas devido ao aumento da temperatura.

No entanto, o mais importante nessa análise foi mostrar que a combustão combinada desses dois biocombustíveis no caso das indústrias de arroz do ponto de vista da energia é interessante, dependendo da configuração adotada e da capacidade de aproveitar um ou outro resíduo para a geração de biogás ou gás de síntese. O uso do motor de combustão interna para produção de energia nas indústrias de arroz do estado do Rio Grande do Sul foi proposto neste trabalho não só porque é o sistema de menor custo. Geralmente é mais econômico usar o gás de síntese ou o biogás em um motor de combustão interna. O gás de síntese pode ser queimado sozinho ou usado para complementar o combustível normal do motor. Além disso, os motores de combustão interna são menos sensíveis às impurezas do que as turbinas a gás, por exemplo.

6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista as constatações efetuadas na presente pesquisa, sugerem-se algumas recomendações para trabalhos futuros:

- Avaliar economicamente a implantação dos cenários bioenergéticos no setor de transporte público nacional, no que se refere a custos com transporte de biogás e hidrogênio e custos com conversão ou substituição de frotas específicas de ônibus movidos a diesel para gás;
- Avaliar e desenvolver estudos de caso para proposição de acordos político-econômicos de utilização desses biocombustíveis em nível interestadual e intermunicipal, não só para o aproveitamento no setor de transporte público, mas para outras demandas que possam ser apresentadas;
- Avaliar a viabilidade financeira de custos de importação, alfandegários e de transporte de conjuntos de motores acoplados a gaseificadores para emprego do *syngas* nas indústrias de arroz parboilizado;
- Investigar a relação entre emissão de poluentes e eficiência de motores de ignição por centelha, em diferentes avanços do ângulo de ignição e com adição crescente de hidrogênio à biogás e metano, em carga parcial;
- Desenvolver estudos empregando blendas metano-hidrogênio com foco na redução das emissões de HC;
- Desenvolver estudos para avaliar emissões de CO₂ em plantas hidrelétricas e nas usinas de parboilização de arroz, ao longo de todo o ciclo produtivo.

REFERÊNCIAS

ABIAP - Associação Brasileira das Indústrias de Arroz Parboilizado - Dados Estatísticos. Porto Alegre: 2006. Disponível em: <<http://www.abiap.com.br/DadosBrasil.php>>. Acesso em: 18 ag. de 2016.

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil. São Paulo, 92p., 2016.

ABREU, L. M. Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación-denitrificación. In: 3º taller y seminario latino-americano de tratamiento anaeróbico de águas residuales. Montevideo, Uruguay, p. 55-63, 1994.

AGUIAR, W. M. O uso de fontes alternativas de energia como fator de desenvolvimento social para segmentos marginalizados da sociedade. **Dissertação** (Mestrado em Ciência). Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 91p., 2004.

AKANSU, S. O.; KAHRAMAN, N.; CEPER, B. Experimental study on spark ignition engine fuelled by methane-hydrogen mixtures. **Int J Hydrog Energy**, v. 32, p. 4279 –84, 2007.

ALMEIDA, A. T. de. O hidrogênio como combustível. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2005. Disponível em: <<http://www.eq.uc.pt/inovar/hidrogenio.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

AMATO, G. W.; CARVALHO, J. L. V. de; SILVEIRA FILHO, S. **Arroz parboilizado: tecnologia limpa, produto nobre**. – Porto Alegre: Ricardo Lenz, 240p., 2002.

AMATO, G. W.; ELIAS, M. C. Parboilização do arroz. Porto Alegre: Ricardo Lenz, 160p., 2005.

- AMIGUN, B.; SIGAMONEY, R.; VON BLOTTNITZ, H. Commercialization of biofuel industry in Africa: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.12, p.690–711, 2008.
- AMINI, H. R.; REINHART, D.R. Regional prediction of long-term landfill gas to energy potential. **Waste Manage**, v. 31, p. 2020–2026, 2011.
- ARAULLO, E. V; DE PADUA, D.B; GRAHAM, M. RICE: postharvest technology. Ottawa: International Development Research Centre, 1976, 374p.
- ARMOR, J. N. The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂. **Applied Catalysis A: General**. n. 21, p. 159-176, 1999.
- ANTP - Associação Nacional de Transportes Públicos. Biblioteca da Comissão de Meio Ambiente da ANTP, 2002. Disponível em: <http://www.antp.org.br/website/biblioteca/search.asp?dgpCode=D78399C6-2443-4222-AEE7-65169C27E9B1>. Acesso em: 12 Fev. de 2015.
- AYRES, A. J.; SANTOS, P.; SOUZA, O. Indústria Arrozeira no Rio Grande do Sul: notas sobre a localização da atividade e a estrutura produtiva. In: ENCONTRO DE ECONOMIA GAÚCHA, 5., 2010, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, 2010. Disponível em:<<http://www.fee.tche.br/sitefee/pt/content/eventos/5-encontro-economia-gaucha.php>>. Acesso em: 19 mai. 2016.
- AZEVEDO, J. Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico 2001. Apontamentos sobre Cogeração. Disponível em: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779571244674/Cogera%E7ao.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2017.
- BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L.; DA SILVA, T. R. The electric energy potential of landfill biogas in Brazil. **Energy Policy**, v.65, p.150-164, 2014.
- BERGQVIST, M.; WARDH, K. S.; Anjana, AHLGREN, O. A techno-economic assessment of rice husk-based power generation in the Mekong River Delta of Vietnam. **International Journal of Energy Research**, v. 32, n. 12, p. 1136-1150, 2008.

BOSCH, S. A. E. **Automotive electric/electronic systems**. 2.ed. Warrendale, 1995.

BOSH NETO, J. C. Simulação de emissões de misturas gasolina/etanol em motores de combustão interna. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, 211p., 2012.

BOTTA, L. S. Papel como fonte alternativa para a produção anaeróbia de hidrogênio. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos – SP, 134p., 2012.

BOVE R.; LUNGHI P. Electric power generation from landfill gas using traditional and innovative Technologies. **Energy Conversion & Management**; v. 47, n. 11, p. 1391-1401, 2006.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei 12.305. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2 ago. 2010. Disponível em: <www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/.../lei/112305.htm> Acesso em: 22 out. 2017.

BRASIL. Agencia Nacional das Águas – ANA. Disponível em: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/default.aspx>; 2017. Acesso em 11 jan. de 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. Departamento de Comercialização e Abastecimento Agrícola e Pecuário. Análise do mercado interno e externo do produto: arroz. Sumário Executivo - Arroz - mar-2013b.

BRASIL. Ministério da Previdência Social. Secretaria de Políticas de Previdência Social. Anuário Estatístico da Previdência Social 2012. 2013a. Disponível em: <<http://www.previdencia.gov.br/estatisticas/aeps-2012-anuario-estatistico-da-previdenciasocial-2012/>>. Acesso em: 14 mai. de 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 403, publicada em 12 de novembro de 2008.

Brasília: MME/EPE. Disponível em:

https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf.

Acesso em: 2 jan. 2016.

BYTNNER, S.; HOLMBERG, U. Closed-loop control of egr using ion currents. Proceedings of 27th IASTED International Conference, Modelling, Identification and Control, Innsbruck, Austria, 2008.

CAMPOS, D. J. B. C. Modelação de células a combustível.

Departamento de Engenharia Electrotécnica - Instituto Superior de Engenharia do Porto., 147 p., 2009.

CAMUS, C.; EUSÉBIO E. Gestão de energia cogeração. 2006. Instituto Superior De Engenharia De Lisboa. Disponível em:

[http://www.marioloureiro.net/tecnica/co-](http://www.marioloureiro.net/tecnica/co-trigeracao/cogeracaocristinaTorres.pdf)

[trigeracao/cogeracaocristinaTorres.pdf](http://www.marioloureiro.net/tecnica/co-trigeracao/cogeracaocristinaTorres.pdf). Acesso em: 23 mar. 2017.

CHAEMCHUEN, S.; KABIR, N.A.; ZHOU, K.; VERPOORT, F.

Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy. **Chem. Soc. Rev.**, v.42, p. 9304–9332, 2013.

CHANG, F. W.; KUO, M. S.; TSAY, M. T.; HSIEH, M. C.

Dehydrogenation of ethanol over copper catalyst on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation. **Appl. Cat. A**, v. 247, p. 309, 2003.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios. Belo Horizonte:**

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG. 246p. 1997.

CHO, H. M.; BANG-QUAN, H. E. Combustion and Emission

Characteristics of a Natural Gas Engine under Different Operating Conditions. **Environ. Eng. Res.**, v. 14, p. 95-101, 2009.

COELHO, R. L. **O Conceito de Energia. Passado e Sentido.** Aachen: Shaker Verlag GmbH/Instituto Rocha Cabral. 2006.

COLDEBELLA, A. Viabilidade do uso do biogás da bovinocultura e suinocultura para geração de energia elétrica e irrigação em propriedades rurais. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Agrícola). Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 74p., 2006.

COMERCIAL PELOTAS. História do arroz. 2016. Disponível em: < <http://www.comercialpelotas.com.br/site/content/arroz/>>. Acesso em: 12 Mai. 2016.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB) - Acompanhamento de safra brasileira: grãos, Quarto levantamento, janeiro 2011. Brasília: Conab, 2011.

DELGADO, R. F. L. Estudo e Implementação de um Sistema de Cogeração. Dissertação (Mestrado Integrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto 223p., 2016.

DENTON, T. Automobile Electrical and Electronic Systems. 3^a. ed. 2004. Londres:
Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/politica-agricola/publicacoes>>. Acesso em: 19 mai. 2016.

DRY, M. E. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. **Appl. Catal.**, v. 276, 1-3, 2004.

DUTRA, E. G. Metodologia Teórico-experimental para elaboração de parâmetros básicos para a elaboração de inventários de emissão de veículos leves do ciclo OTTO. **Tese** (Doutorado em Engenharia Mecânica), Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Minas Gerais, 166p., 2007.

EPA - Environmental Protection Agency. National Air Pollution Emission Estimates: 1940-1984. EPA- 450/4-85-014, 1986.

EPE - Empresa de Pesquisas Energéticas. Balanço Energético Nacional 2014. Relatório Síntese, ano base 2013. 54 p. Rio de Janeiro, RJ.

EPE - Empresa de Pesquisas Energéticas. Demanda de Energia 2050. Nota técnica DEA 13/14. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/DEA%201314%20Demanda%20de%20Energia%202050.pdf>. Acesso em: 3 set. 2016.

EPE - Empresa de Pesquisas Energéticas. Balanço energético nacional 2016. Relatório síntese. Disponível em: http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/sergiovgo/materiais/BE_N_Sintese_Final_2016.pdf. Acesso em: 22 jan. 2017.

EPE - Empresa de Pesquisas Energéticas 2016. Demanda de Energia 2050. Nota técnica DEA 13/15. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/DEA%201315%20Demanda%20de%20Energia%202050.pdf>. Acesso em: 2 sep. 2016.

ESTÊVÃO, T. E. R. O Hidrogénio como combustível. **Dissertação** (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 89p., 2008.

FAO - Food and Agriculture Organization. Faostat - Department of Statistics. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 12 mai. 2016.

FARIA, O. L. V.; NUNES, W. A.; KOETZ, P. R. Tratamento de Efluentes da Indústria da Parboilização de Arroz. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE QUALIDADE DE ARROZ, II, 2005. Pelotas. Anais... Pelotas: ABRAPÓS, p. 319-330, 2005.

FAYYAZBAKSH, A.; PIROUZFAR, V. Comprehensive overview on diesel additives to reduce emissions, enhance fuel properties and improve engine performance. **Review Article Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 891-901, 2017.

FERARI, N.; HEMKEMEIER, M. Caracterização Físico-Química de Efluente de Indústria de Beneficiamento de Arroz da Região Sul de Santa Catarina. In: XVII **Congresso** Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, 2002.

FERRARI, I; FERNANDES, A; HEMKEMEIER, M. Caracterização e tratamento físico-químico de efluente de indústria de beneficiamento de arroz da região sul de Santa Catarina. In: XVIII Congresso Regional De Iniciação Científica e Tecnológica, Engenharia Sanitária e Ambiental, CRICTE, 2003.

FERRAZ, A. C. P.; TORRES I. G. E. **Transporte Público Urbano**. 2ª edição. ed. São Carlos: Rima, 2004.

FERREIA PINTO, C. Em Busca de uma Arquitetura Sustentável: O Uso de Fontes Alternativas de Energia. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) Programa de Pós-graduação em Arquitetura e Urbanismo. Universidade de São Paulo, USP, 224p., 2009.

FEYNMAN, R. **The Feynman Lectures on Physics**. 2a ed. London: Addison Verlag, 1966.

FIGUEIREDO, N. J. V. Utilização de biogás de aterro sanitário para geração de energia elétrica – estudo de caso. **Dissertação** (Mestrado em Energia), Programa de Pós-graduação em Energia. Universidade de São Paulo, 148p., 2009.

FLANING, V. J.; XU, B. Y.; HUANG, W. E. Fluidized Bed Gasification of Rice Hulls. ASME – **Petroleum Division**, v. 8 p. 19-34, 1987.

FONSECA, A. D. D. Biomass-to-liquids: Uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese Fischer-Tropsch. **Dissertação** (Mestrado em Energia). Universidade de São Paulo, USP, 143p., 2009.

FOSTER, M. G. Estruturação da economia do hidrogênio no Brasil. Brasília: CGEE, 2011. Disponível em: <http://cnct3.cgee.org.br/Documentos/Seminariosartigos/Areasintnacional/DraMaria%20das%20Gracas%20Silva%20Foster.pdf>. Acesso em: 14 mai. 2017.

FRANCO, T. V. Análise termodinâmica das reações de reforma do metano e do GLP para a produção de hidrogênio. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, 142p., 2009.

GARCIA, J. L. A. Produção de Hidrogênio Eletrolítico Utilizando Energia Secundária e seu uso como Vetor Energético. In: Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia, XV, 1999, Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu, 1999.

GARCIA, O.; BRUNETTI, F. **Motores de Combustão Interna**. 2ª Edição. 1992.

GENOVESE, A.; CONTRISCIANI, N.; ORTENZI, F.; CAZZOLA V. On road experimental tests of hydrogen/natural gas blends on transit buses. **Int J Hydrogen Energy**, v. 36, p. 1775-83, 2011.

GUIMARÃES, E. T. Sistemas de Cogeração – Artigo Técnico - Diretor Técnico da Cogear Sistemas de Engenharia Ltda. 2002. Disponível em: <http://www.gasnet.com.br>. Acesso em: 17 jan. 2017.

GUTKOSKI, L.C. Efeitos das condições de maceração e de autoclavagem na qualidade industrial e comercial dos grãos de arroz (*Oryza sativa*, L.) parboilizados.. **Dissertação** (Mestrado em Ciência). Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 122p., 1991.

HALMEMAN, M.C. Potencial e Custos de Produção de Hidrogênio Eletrolítico no Brasil junto às Usinas de Açúcar e Álcool. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Agrícola). Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 74p., 2008.

HARRIS, R. J. The Potential for Natural Gas to Contribute to a Hydrogen Energy Future. In: World Energy Council – 18º Congress, Buenos Aires, Outubro, 2001.

HAYHURST, A.N.; VINCE, I.M. Nitric Oxide Formation from N₂ in Flames: The Importance of Prompt NO. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 6, p. 35-51, 1980.

HEINEMANN, R.J.B.; FAGUNDES, P.L.; PINTO, E.A.; PENTEADO, M.V.C.; LANFER-MARQUEZ, U.M. Comparative study of nutrient composition of commercial brown, parboiled and

milled rice from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.18, n.4, p.287-296, 2005.

HÉMERY, D.; BEBIER, J. C.; DELÉAGE, J. P. **Uma História da Energia**. Brasília: Editora Universidade de Brasília. 1993.

HENRIQUE, C. S. Diagnóstico espacial da mobilidade e da acessibilidade dos usuários do Sistema integrado de transporte de Fortaleza. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, 178p., 2004.

HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engines**: Applied Thermo sciences. New York, John Wiley, 1986.

HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals**. Singapore: McGraw Hill Book Co., p.567, 1988.

IODICE, P.; SENATORE, A.; LANGELLA, G.; AMORESANO, A. Effect of ethanol–gasoline blends on CO and HC emissions in last generation SI engines within the cold-start transient: An experimental investigation. **Applied Energy**, v. 179, p. 182-190, 2016.

IPCC - International Panel on Climate Change. Guidelines for National Greenhouse Inventories: Reference Manual – Volume 3 – Waste. 1996a. Available in: <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs6.html>. Access: jul 2016.

IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz. Ranking do Beneficiamento 2012 - 50 maiores indústrias do Rio Grande do Sul. 2013b. Disponível em: http://www.irga.rs.gov.br/upload/2015012210122720140604150639ranking_benf_2013_versao_final__1_.pdf. Acesso em: 24 mai. 2016.

IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz. Beneficiamento e Saídas de Arroz 2014 – Irga. Disponível em: http://www.irga.rs.gov.br/upload/20150316160855cdo_beneficiamento_saidas_arroz_14.pdf. Acesso em: 12 mar. 2017.

- IVY, J. Summary of electrolytic hydrogen production – Milestone Completion Report, NREL, DOE US. – NREL/MP-560-36734, 2004.
- KAPUR T., KANDPAL T. C, GARG, H. P. Solar Energy paddy parboiling India: Financial Feasibility Analysis. **Econpaper**, v. 21, n. 10, p. 931–937, 1996.
- KAPUR, T.; KANDPAL, T. C.; GARG, H. P. Rice processing in India: a generalized framework for energy demand estimation. **Int J Energy Res.**, v.21, p. 309–325, 1997.
- KAPUR, T.; KANDPAL, T. C.; GARG, H. P. Rice processing in India: a generalized framework for energy demand estimation. **International Journal of Energy Research**, v. 21, p. 309–25, 1997.
- KARAVALAKIS, G.; HAJBABAEI, M.; DURBIN, T. D.; JHONSON, K. C.; ZHENG, Z.; MULLER, W. J. The effect of natural gas composition on the regulated emissions, gaseous toxic pollutants and ultrafine particle number emissions from a refuse hauler vehicle. **Energy**, v. 38, p.15469-76, 2013.
- KARIM, G. A. Hydrogen as a spark ignition engine fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, p. 569-77, 2003.
- KATO, M. T.; REBAC, S.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. Anaerobe tolerance to oxygen and potentials of anaerobic cocultures for wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 14, 1997.
- KIENCKE, U.; NIELSEN, L. **Automotive Control Systems**. 2^a. ed. Berlim: Springer, 2005.
- KINTO, O. T.; GALVÃO, L. C.; GRIMONI, J. A.; UDAETA, M. E. Energia da gaseificação de biomassa como opção energética de desenvolvimento limpo. **Enc. Energ. Meio Rural**, n. 4, 2002.
- KLASS, D. L. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals, **Academic Press**: London, 1998.

KOBERSTEIN, E.; PLETKA, HD.; VöLKER, H. Control of Nitrogen Oxide Emissions from Gasoline Engines. **Studies in Environmental Science**, v. 21, p. 857-870, 1982.

KROFF, P. A. Quantitative image analysis as a diagnostic tool for identifying structural changes of anaerobic granular sludge. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e Biologia. Universidade do Minho, 2006.

KUWAHARA, N.; BERNI, N. M. D.; BAJAY, S. V. Energy supply from municipal wastes: the potential of biogas – fuelled buses in Brazil. **Renewable Energy**, v. 16, n. 1, p. 1000-1003, 1999.

LABORDE, M. A.; LOMBARDO, E. A.; NORONHA, F.; FILHO, J. S.; FIERRO, J.; MARCOS, M. Potencialidades del hidrogeno como vector de energia em iberoamérica. Buenos Aires: Ediciones CYTED, 43p., 2010.

LEME, M. M. V. Avaliação da opções tecnológicas para geração de energia a partir de resíduos sólidos urbanos: estudo de caso. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Energia). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Energia. Universidade Federal de Itajubá – EFEI, p. 123, 2010.

LHAMBY, A. R.; SENNA, A. T.; CANES, S. E. A Prática da Gestão Ambiental Agroindustrial: Um Estudo de Caso em uma Agroindústria que Produz Energia Elétrica a Partir da Casca do Arroz. In: I Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Bauru, São Paulo, 2010.

LIBERMAN, M. **Introduction to Physics and Chemistry of Combustion**. Springer, 349p., 2008.

LIMA, L. M. Q. The Biodegradability Method to Determine the Production of Methane in the Landfill of Santa Barbara, in the city of Campinas. CPFL, Campinas, 1985.

LIMA, T. M. B. Estudo de um Sistema de Micro-Cogeração com Motor de Combustão Interna Acoplado a um Ciclo de Ejeção. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade do Porto, p. 99p., 2009.

LINO, FA.; ISMAIL, KAR. Energy and environmental potential of solid waste in Brazil. **Energy**, v. 39, n. 6, p. 3496-3502, 2011.

LIU, X.; ZHOU, J.; ZHANG, Y.; LIU, X.; CHEN, Y. Continuous process of biogas purification and co-production of nano calcium carbonate in multistage membrane reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 223-231, 2015.

LUDWIG, R.; ARAÚJO, AS.; PUTTI, F. F. Usina termelétrica a partir da casca de arroz. **Fórum ambiental**; v. 8, p. 79-93, 2012.

LUZZIETTI, M.; WATANABE, M.; CARVALHO, AP.; YAMAGUCHI, CK.; JENOVEVA-NETO, R. Estudo Da Utilização Da Casca De Arroz Na Produção De Bioenergia No Município De Turvo/Sc. **55º Congresso Brasileiro de Química**, Recursos Renováveis: Inovação e Tecnologia, Goiás, 2015.

MANAVELLA, H. J. Emissões Automotivas Sistemas de Controle – Diagnóstico. **HM Autotron**, p. 190, 2014.

MATHIAS, M.C.P.P. A Formação da Indústria Global de Gás Natural: Definição, Condicionantes e Desafios, **Tese (Doutorado em Planejamento Energético). Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 296p., 2008.

MAYER, F. D. Aproveitamento da casca de arroz em uma micro central termoelétrica – avaliação dos impactos econômicos e ambientais para o setor arrozeiro do Rio Grande do Sul. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)**, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Maria. 147p., 2009.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, E. J. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. XIII SIMPEP - Bauru, SP, Brasil, 06 a 08 de novembro de 2006, p 1-11.

METCALF; EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3ed. New York: McGraw-Hill, 1334p., 1991.

MIGUEL, M; VILLASBOA, J. A eficiência energética na produção de hidrogênio da usina de itaipu. In: X Seminario Del Sector Electrico Paraguayo - Cigré 19, 2012.

MILANESI, R.C. **Diagnóstico Ambiental: registro de efluentes líquidos**. Criciúma, p. 30, 2003.

MILHOR, CE. Sistema de desenvolvimento para controle eletrônico dos motores de combustão interna ciclo otto. **Dissertação** (Mestrado em Eng. Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São Carlos, 101p., 2002.

MIRANDA, V. Cogeração Motores a Gás e Diesel. Gestão e energia - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2003. Disponível em:
<http://paginas.fe.up.pt/~ee98134/cogeracao%20motores%20a%20gas%20e%20diesel.PDF>. Acesso em: 1 fev. 2017.

MME - Ministério de Minas e Energia. 2014. Balanço Energético Nacional 2015. Disponível em:
https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf. Acesso em: 11 fev. 2017.

MME - Ministério de Minas e Energia. 2015. Balanço Energético Nacional 2016. Disponível em:
https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf. Acesso em: 12 fev. 2017.

NADALETTI, W. C. ; CREMONEZ, P. A.; DE SOUZA S. N. M.; BARICCATTI, R. A.; BELLI FILHO, P.; SECCO D. Potential use of landfill biogas in urban bus fleet in the Brazilian states: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 277-283, 2015.

NADALETTI, W. C. PRZYBYLA, G.; BELLI FILHO, P.; DE S. M.; QUADRO, M.; ANDREAZZA, R. Methane-hydrogen fuel blends for SI engines in Brazilian public transport: Potential supply and environmental issues. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 1, p. 1-14, 2017.

NATARAJAN, E.; NORDIN, A.; RAO, A. N. Overview of Combustion and Gasification of Rice Husk in a Fluidized Bed Reactors. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 533-546, 1998.

NETO, E. H. G.. Hidrogênio Evoluir sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível. – Curitiba: BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 240 p., 2005.

NOGUEIRA, C. E.C.; DE SOUZA, S. N. M.; MICUANSKI, V. C.; AZEVEDO, R. L. Exploring possibilities of energy insertion from vinasse biogas in the energy matrix of Paraná State, Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.48, p.300-305, 2015.

NTU - Associação Nacional das Empresas de Transportes Urbanos. 2016. Disponível em: <http://www.ntu.org.br/novo/Default.aspx?v=1232>. Acesso em: 11 dez. 2016.

NUNES, B. da R. Efeito do pH da água de encharcamento na parboilização de arroz. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - DCTA, FAEM, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 33p., 2000.

OBERT, E.F. **Motores de combustão interna**. Porto Alegre: Globo, 618p., 1971.

ODONNE, D. C. Cogeração: uma alternativa para produção de eletricidade. **Dissertação** (Mestrado em Energia) - Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, 88p., 2001.

OMER, A. M. Green energies and the environment. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 1789-821, 2008.

PENIDO FILHO, P. **Os motores a combustão interna**. 2.ed. Belo Horizonte: Lemi S.A., v. 2, 699p., 1991.

PIQUET, R.; MIRANDA, E. A indústria de gás no Brasil: incertezas, implicações territoriais e perspectivas. **Novos Cadernos NAEA**, v. 12, n. 1, p. 51-66, 2009.

PORPATHAM, E.; RAMESH, A.; NAGALINGAM, B. Effect of compression ratio on the performance and combustion of a biogas fuelled spark ignition engine. **Fuel**, vol. 95, p. 247-256, 2012.

PULKRABEK, W. W. **Engineering Fundamentals of the Internal Combustion**, 2a Ed. Hardcover, 2004.

RAHDE, SB. Motores de combustão interna. Apostila técnica, PUC. Dept. de Engenharia Mecânica, 2011.

RAMOS, A. L. et al. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. *Quim. Nova*, v. 34, p. 1704-16, 2011.

REGATTIERI, CR. Quantificação de emissão de biogás em aterro sanitário- estudo de caso do aterro sanitário de São Carlos. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, 138p., 2009.

REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF, N. P. Gasification Technologies - A primer for engineers and scientists, CRC Press: Boca Raton, 2005.

RIBBENS, W. B. **Understanding Automotive Eletronics**. 5^a. ed. Woburn, Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 1998.

ROOMI, M. S. M.; NAMAL, D. D. A.; JAYASINGHE, K. T. Study of Energy Consumption Pattern in Sri Lankan Rice Mills - Enhancing Opportunity for Conservation. **Engineer**, v.1, p. 83-88, 2007.

ROSS, S.; WESTERFIELD, R. W.; JAFFE, J. F. Administração Financeira Corporate finance. 2^a ed. 11^a reimpr. São Paulo: Atlas, 2011.

SAHOO, B. B.; SAHOO, N.; SAHA, U. K. Effect of H₂:CO ratio in syngas on the performance of a dual fuel diesel engine operation. **Applied Thermal Engineering**; v. 49, p. 139-46, 2012.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 1101-1107, 2009.

SANTARELLI, M. G. L. Carbon exergy tax: A thermo-economic method to increase the efficient use of exergy resources. **Energy Policy**, v. 32, n. 3, p. 413-427, 2004.

SANTOS, A. M. R. Tendências tecnológicas das células a combustível para uso do hidrogênio derivado do gás natural. **Tese** (Doutorado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2008.

SANTOS, C. E. Anuário brasileiro do arroz 2013. Santa Cruz do Sul. Editora Gazeta Santa Cruz, 136p., 2013.

SANTOS, J. I.; ROGÉRIO, F.; MIGLIAVACCA, R. A.; et al. Efeito da Adubação Potássica na Cultura do Crambe. **Biosci. J.**, v.28, n.3, p.346-350, 2012.

SAROFIM, A. F.; FLAGAN, R. C. NO_x Control for Stationary Combustion Sources, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 2, p. 1-25, 1976.

SCHWEIGKOFER, M.; NIESSNER, R. Removal of siloxanes in biogases. **Journal Hazardous Materials**, v. 83, n. 3, p. 183-196, 2001.

SEFI/UNEP - Sustainable Energy Finance Initiative and United Nations Environment Program; 2007; “Global Trends in Sustainable Energy Investment 2007”. Disponível em: http://sefi.unep.org/fileadmin/media/sefi/docs/publications/SEFI_Investment_Report_2007.pdf. Acesso em: 27 jan. 2016.

SEVIMOGLU, O.; TANSEL, B. Effect of persistente trace compounds in landfill gas on engine performance during energy recovery: A case study. **Waste Management**, v. 33, p. 74–80, 2013.

SHERIF, S. A.; BARBIR, F.; VEZIROGLU, T. N. Wind energy and the hydrogen Economy. **Solar energy**, v. 78, p. 647-660, 2005.

SILVA PEREIRA, B. Controle da Mistura Ar/Combustível em um Motor a Combustão Interna: Sistema em Malha Fechada. **Dissertação** (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-graduação em Ciências, Universidade de São Paulo, 92p., 2015.

SILVA, E. P. **Introdução à Tecnologia e Economia do Hidrogênio**. Campinas: Editora da UNICAMP, 204p., 1991.

SILVA, N. F. Pontes de energias renováveis complementares na expansão do setor elétrico brasileiro: o caso da energia eólica. **Tese de Doutorado** em Ciências e Planejamento Energético, UFRJ, p. 267, 2006.

SILVEIRA, J. L. Cogeração Disseminada para Pequenos Usuários: Estudo de Casos para o Setor Terciário. **Tese** (Doutorado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 211p., 1994.

SIRACUSANO, S. Development and characterization of catalysts for electrolytic hydrogen production and chlor – alkali electrolysis cells. Ph.D. course in Materials for Environment and Energy , 2009.

SORENSEN, B. Hydrogen and Fuel Cell: emerging technologies and applications. Amsterdam, Boston: Elsevier Academic Press, 2005. 450 p.

SOUZA, M. M. V. M. **Tecnologia do Hidrogênio**, 1ª ed., Synergia: Rio de Janeiro, 2009.

SOUZA, S. N. M.; SILVA, E. P. Utilização da energia excedente junto a usina hidrelétrica de Itaipú para a síntese de amônia para fertilizantes nitrogenados. An. 3. Enc. Energ. Meio Rural, 2003.

SOUZA, S. N. M, PEREIRA, W.; PAVAN, A. A. Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura. In Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural 2004, Campinas (SP), 2004.

STONE, R. Introduction to Internal Combustion Engines. 1999, Third Edition, SAE International, USA, 641 p.

TOLMASQUIM, M.T. **Fontes renováveis de energia no Brasil**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

URNS, S. An Introduction to Combustion - Concepts and Applications. 2^a ed. s.l.:McGraw-Hill. 2000.

TÜV SUD GROUP. Hydrogen - a world of energy. TÜV Süddeutschland Holding AG. Federal Republic of Germany, 2003.

UNFCCC. Approved Methodologies for Small Scale CDM Project Activities. Type III, AMS III.H Methane recovery in wastewater treatment (Version 16.0), 2012. Disponível em: <<http://cdm.unfccc.int/methodologies/DB/4ND00PCGC7WXR3LOLOJTS6SVZP4NSU>>. Acesso em: Junho 2016.

URSÚA, A.; GANDÍA, M.; SANCHIS, P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. Proceedings Of The IEEE, New York, p. 410- 42, 2012.

USDA - United States Department of Agriculture, 2015. Foreign Agricultural Service Reports. Disponível em: <http://apps.fas.usda.gov/> . Acesso em: 20 nov. 2016.

VLASSOW, D. Fundamentos de combustão 2008. VIII Curso de Especialização em Motores e Combustíveis. Curitiba: UTPR, 69p., 2008.

WALTER, O. L. História de eletricidade. Mogi Mirim, USP, 2010. Disponível em: <<http://www.univasf.edu.br/~edmar.nascimento/iee/1HistoriaEletricidade.pdf>> Acesso em 21 fev. 2017.

WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v. 48, p. 189-297, 1996.

WHITTY, K. J.; ZHANG, H. R.; EDDINGS, E. G. Emissions from Syngas Combustion, **Combustion Science and Technology**, v. 180, p. 1117-36, 2008.

WILLIS, J., ARNETT, C., DAVIS, S., SCHETTLER, J., SHAH, A., SHAW, R. Maximizing methane. **Water Environment Federation**, p. 77 – 81, 2007.

ZAREE, J.; KAKAEE H. Study and the effects of ignition timing on gasoline engine performance and emissions. **European Transport Research Review**, v. 5, n. 2, p. 109–116, 2013.

ZUQUINAL, R. Utilização da casca de arroz na produção de energia para uma indústria de beneficiamento de arroz sul catarinense.

Trabalho de conclusão de curso em Engenharia De Energia.

Universidade Federal De Santa Catarina-Campus Araranguá, 32p., 2016.

Referências do Capítulo I:

[1] Guo Y, Zeng H, Zheng R, Li , Barnett AG, Zhang S. The association between lung cancer incidence and ambient air pollution in China: a spatiotemporal analysis. *Environmental Research* 2016; 144: 60–5.

[2] Tanaka S. Environmental regulations on air pollution in China and their impact on infant mortality. *Journal of Health Economics* 2015; 42: 90–103.

[3] FengL, Liao W. Legislation, plans, and policies for prevention and control of air pollution in China: achievements, challenges, and improvements. *Journal of Cleaner Production* 2016; 112:1549–58.

[4] Zheng S, Yi W, Li W. The impacts of provincial energy and environmental policies on air pollution control in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015; 49: 386–94.

[5] Salomon KR, Lora EES. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. *Biomass and Bioenergy* 2009; 33: 1101-07.

[6] Barros RM, Silva T. The electric energy potential of landfill biogas in Brazil. *Energy Policy* 2014; 65: 150-64.

[7] Nadaleti WC, Cremonez PA, Souza SNM, Bariccatti RA, Belli Filho P, Secco D. Potential use of landfill biogas in urban bus fleet in the Brazilian states: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2015; 41: 277-83.

- [8] NTU. Associação Nacional das Empresas de Transportes Urbanos. <http://www.ntu.org.br/novo/Default.aspx?v=1232>; 2016 [accessed 01.02.2017].
- [9] Orhan S, Berrin T. Composition and source identification of deposits forming in landfill gas (LFG) engines and effect of activated carbon treatment on deposit composition. *J. Environ. Man.* 2013; 128: 300–05.
- [10] Wu J, Ma Y. Experimental study on performance of a biogas engine driven air source heat pump system powered by renewable landfill gas. *International Journal of Refrigeration* 2016; 62: 19–29.
- [11] Stone R. *Introduction to Internal Combustion Engines*. 1999, Third Edition, SAE International, USA, 641 p.
- [12] MME –Ministério das Minas e Energia. Balanço Energético Nacional (BEN). Brasília: MME/EPE. https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf; 2014 [accessed 02.01.2016]
- [13] Sayigh A. Comprehensive renewable energy. *Hydropower* 2012; 4422.
- [14] Timilsina GR, Kurdgelashvili L, Narbel PA. Solar energy: markets, economics and policies *Renew Sustain Energy Rev* 2012; 16: 449–65.
- [15] Bhandari R, Trudewind CA, Zapp P. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review. *J Clean Prod* 2014; 85: 151–63.
- [16] Lemus RG, MartínezDuart JM. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35: 3929–936.
- [17] AnstromJR, Collier K. 8 – Blended hydrogen–natural gas-fueled internal combustion engines and fueling infrastructure. *Compendium of Hydrogen Energy Volume 3: Hydrogen Energy Conversion A volume in Woodhead Publishing Series in Energy* 2016; 219–32.

- [18] Sunyoup L, Changgi, K, Young C, Gihun L, Cheolwoong P. Emissions and fuel consumption characteristics of an HCNG-fueled heavy-duty engine at idle. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014; 39: 8078–86.
- [19] Wang X, Zhang H, Yao B, Lei Y, Sun X. Experimental study on factors affecting lean combustion limit of SI engine fueled with compressed natural gas and hydrogen blends. *Energy* 2012; 38: 58–65.
- [20] Ji C, Wang S. Effect of hydrogen addition on combustion and emissions performance of a spark ignition gasoline engine at lean conditions. *Int J Hydrogen Energy* 2009; 34: 7823–834.
- [21] MME –Ministério das Minas e Energia. Balanço Energético Nacional (BEN).
Brasília: MME/EPE.
https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2012.pdf; 2012
[accessed 30.01.2017].
- [22] MME –Ministério das Minas e Energia. Balanço Energético Nacional (BEN).
Brasília: MME/EPE.
https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2013.pdf; 2013
[accessed 30.01.2017]
- [23] MME –Ministério das Minas e Energia. Balanço Energético Nacional (BEN).
Brasília: MME/EPE.
{https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf;2015
[15.01.2017].
- [24] MME –Ministério das Minas e Energia. Balanço Energético Nacional (BEN). Brasília: MME/EPE.
https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf; 2016
[30.01.2017].
- [25] Daví-Arderiusa D, Saninb MA, Trujillo-Bautec E. CO2 contentofelectricity losses,2017. *Energy Policy*, in press.

- [26] Coleman G. The BRIC Energy Balance Sheet: Brazil Powering Growth? Brasilinvest Banco de Negócios. http://www.brasilinvest.com.br/eng/press-room/noticia_completa.php?id=32; 2012 [accessed 28.01.2017].
- [27] Ma F, Liu H, Wang Y, Li Y, Wang J, Zhao S. Combustion and emission characteristics of a port-injection HCNG engine under various ignition timings. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33: 816–22.
- [28] Ma F, Wang J, Wang Y, Wang Y, Li Y, Liu H, Ding S. Influence of different volume percent hydrogen/natural gas mixtures on idle performance of a CNG engine. *Energy Fuels* 2008; 22: 1880–887.
- [29] Ma F, Wang Y. Study on the extension of lean operation limit through hydrogen enrichment in a natural gas spark-ignition engine. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33: 1416–424.
- [30] Ma F, Wang Y, Liu H, Li Y, Wang J, S. Ding. Effects of hydrogen addition on cycle-by-cycle variations in a lean burn natural gas spark-ignition engine. *Int J Hydrogen Energy*, 2008; 33: 823–31.
- [31] Ma F, Wang Y, Liu H, Li Y, Wang J, Zhao S. Experimental study on thermal efficiency and emission characteristics of a lean burn hydrogen enriched natural gas engine. *Int J Hydrogen Energy* 2007; 32: 5067–075.
- [32] Dunn S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *Int J Hydrogen Energy* 2002; 3: 235–64.
- [33] Portal PCH. <http://www.portalpch.com.br/>; 2017 [accessed 05.01.2017].
- [34] Padilha JC, Trindade L, Souza R, Miguel M. An evaluation of the potential of the use of wasted hydroelectric capacity to produce hydrogen to be used in fuel cells in order to decrease CO₂ emissions in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34: 7898–902.
- [35] Liu X, Zhou J, Zhang Y, Liu X, Chen Y. Continuous process of biogas purification and co-production of nano calcium carbonate in multistage membrane reactors. *Chemical Eng Journal* 2015; 271: 223–31.

- [36] Amini HR, Reinhart DR. Regional prediction of long-term landfill gas to energy potential. *Waste Management* 2011; 31:2020–026.
- [37] Deublein D, Steinhauser A. *Biogas From Waste and Renewable Resources—An Introduction*. Wiley–VCH, Weinheim. 2008.
- [38] Yan, SP, Fang MX, Zhang WF, Zhong WL, Luo ZY, Cen KF. Comparative analysis of CO₂ separation from flue gas by membrane gas absorption technology and chemical absorption technology in China. *Energy Convers. Manag* 2008; 49: 3188–97.
- [39] Walsh JL, Ross CC, Smith MH, Harper SR. Utilization of biogas. *Biomass* 1989; 20: 277–90.
- [40] Salomon KR, LORA, EES. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. *Biomass and Bioenergy* 2009; 33: 1101-107.
- [41] Traversi D, Romanazzi V, Degan R, Lorenzi, E, Carraro E, Gilli G. Microbial-chemical indicator for anaerobic digester performance assessment in full-scale wastewater treatment plants for biogas production. *Bioresource Technology*, 2015; 186: 179–91.
- [42] Pignatelli V, Merzagora W, Monni M. La valorizzazione energetica delle biomasse e Recupero di biogas dalle frazioni umide dei rifiuti solidi urbani e speciali non pericolosi from “La Termotecnica, Ricerche Tecnologie Impianti” Editoriale. 2012.
- [43] IPCC. *Guidelines for National Greenhouse Inventories; Reference Manual, Vol. 3*. International Panel on Climate Change, 1996.
- [44] Santarelli MGL. Carbon exergy tax: a thermo-economic method to increase the efficient use of exergy resources. *Energy Policy* 2004; 32: 413–27.
- [45] Zivanovic Z, Petkovic S, Misanovic S, Holo A, Sakota Z. Natural Gas Buses in Serbia Public Transport - Some Operational Experiences. *FME Transactions* 2015; 43: 89-8.

- [46] Ang BW, Fwa TF. Study on the fuel-consumption characteristics of public buses. *Energy* 1989; 14: 797–03.
- [47] ANP – Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis. <http://www.anp.gov.br/>; 2017 [accessed 05.01.2017].
- [48] Fearghal R, Caulfield B. Examining the benefits of using bio-CNG in urban bus operation. *Transp Res Part D* 2010; 15: 362–65.
- [49] Kuwahara N, Berni NMD, Bajay SV. Energy supply from municipal wastes: the potential of biogas – fuelled buses in Brazil. *Renewable Energy* 1999; 16: 1000-003.
- [50] NTU - Associação Nacional das Empresas de Transportes Urbanos. <http://www.ntu.org.br/>; 2017 [accessed 10.01.2017].
- [51] Ma H, Xie H, Huang D, Xiong S. Effects of driving style on the fuel consumption of city buses under different road conditions and vehicle masses. *Transportation Research Part D* 2015; 41: 205 – 16.
- [52] Quintella CM. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: umavisão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Química Nova* 2009; 32: 793:08.
- [53] ANP – Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis. 2013. <http://www.anp.gov.br/>; 2017 [accessed 04.01.2017].
- [54] Nylund NO, Koponen K. Fuel and Technology alternatives for buses. *VTT Technol* 2012;46.
- [55] Zhang S, Wu Y, Liu H, Huang R, Yang L, Li Z, et al. Real-world fuel consumption and CO₂ emissions of urban public buses in Beijing. *Appl Energy* 2014; 113: 1645-655.
- [56] Chan S, Miranda-Moreno LF, Alam A, Hatzopoulou M. Assessing the impact of bus technology on greenhouse gas emissions along a major corridor: a lifecycle analysis. *Transp Res Part D* 2013; 20:7-11.

- [57] Brasil. Agencia Nacional das Águas – ANA. <http://www2.ana.gov.br/Paginas/default.aspx>; 2017 [accessed 21.01.2017].
- [58] Edwards PP, Kuznetsov VL, David WIF, Brandon NP. Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future *Energy Policy* 2008; 36: 4356–362.
- [59] Graf D, Monnerie N, Roeb M, Schmitz C. Sattler Economic comparison of solar hydrogen generation by means of thermochemical cycles and electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33: 4511–519.
- [60] *Vandenborre H, Sierens RG. A Hydrogen Fuelled City Bus. International Journal of Hydrogen Energy* 1996; 21: 521-24.
- [61] Haraldsson K, Folkesson A, Alvfors P. Fuel cell buses in the Stockholm CUTE project – first experiences from a climate perspective. *Journal of Power Sources* 2005; 145: 620–31.
- [62] Karim GA. Hydrogen as a spark ignition engine fuel. *Int J Hydrogen Energy* 2003; 28: 569-77.
- [63] Li H, Karim GA. knock in spark ignition hydrogen engines. *Int J Hydrogen Energy* 2004; 29: 859 – 65.
- [64] Szwaja S, Naber J. Dual nature of hydrogen combustion knock. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 12489-96.
- [65] Karavalakis G, Hajbabaie M, Durbin TD, Jhonson KC, Zheng Z, Muller WJ. The effect of natural gas composition on the regulated emissions, gaseous toxic pollutants and ultrafine particle number emissions from a refuse hauler vehicle. *Energy* 2013; 38: 15469-76.
- [66] Genovese A, Contrisciani N, Ortenzi F, Cazzola V. On road experimental tests of hydrogen/natural gas blends on transit buses. *Int J Hydrogen Energy* 2011; 36:1775-83.
- [67] Hora TS, Shukla C, Agarwal K. Particulate emissions from hydrogen enriched compressed natural gas engine. *Fuel* 2016; 166: 574-80.

- [68] Tadveer Singh Hora, PraveshChandraShukla, AvinashKumarAgarwal. Particulate emissions from hydrogen enriched compressed natural gas engine 2016. *Fuel*; 166: 574-80.
- [69] Akansu SO, Kahraman N, Ceper B. Experimental study on spark ignition engine fuelled by methane-hydrogen mixtures. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:4279 –84.
- [70] Ma F, Wang M, Jiang L, Deng J, Chen R, Naeve N. Performance and emission characteristics of a turbocharged spark-ignition hydrogen-enriched compressed natural gas engine under wide open throttle operating conditions. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35:12502-09.
- [71] Lim G, Lee S, Park CH, Choi Y, Kim CH. Effects of compression ratio on performance and emission characteristics of heavy-duty SI engine fuelled with HCNG. *Int Journal of Hydrogen Energy* 2013; 38:4831- 38.
- [72] Mathai R, Malhotra RK, Subramanian KA, Das LM. Comparative evaluation of performance, emission, lubricant and deposit characteristics of spark ignition engine fueled with CNG and 18% hydrogen-CNG. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 6893 - 6900.
- [73] Przybyła G., Nagaraja S. Experimental study on performance and emission characteristics of lean burn SI engine fuelled with hydrogen methane blend. *Combustion Engines* 2015; 162: 556-62.
- [74] Ma F, Li S, Zhao J, Qi Z, Deng J, Naeve N, He Y, Zhao S. Effect of compression ratio and spark timing on the power performance and combustion characteristics of an HCNG engine. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37: 18486-491.
- [75] Munshi SR, Nedelcu C, Harris J, Edwards T, Williams J, Lynch F, et al. Hydrogen blended natural gas operation of a heavy duty turbocharged lean burn spark ignition engine. In: *SAE Technical Paper*; 2004. SAE 2004-01-2956.
- [76] Karim GA, Wieraba I, AL-Alousi Y. Methane-hydrogen mixtures as fuels. *Int J Hydrogen Energy* 1996; 21:625-31.

- [77] Lee SW, Lee HS, Park YJ, Cho YS. Combustion and emission characteristics of HCNG in a constant volume chamber. *J Mech Sci Technol* 2011; 25(2):489-94
- [78] Wang X, Zhang H, Yao B, Lei Y, Sun X, Wang D. Experimental study on factors affecting lean combustion limit of S.I engine fueled with compressed natural gas and hydrogen blends. *Energy* 2012; 38:58-65.
- [79] Wang S, Ji C. Cyclic variation in a hydrogenenriched spark-ignition gasoline engine under various operating conditions. *Int J Hydrogen Energy* 2012; 37:1112-9.
- [80] Morrison M, Kumar R, Chugh S, Puri SK, Tuli DK, Malhotra RK. Hydrogen transportation in Delhi? Investigating the hydrogen-compressed natural gas (H-CNG) option. *Int J Hydrogen Energy* 2012; 37:644-54.
- [81] MCT - Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. 1999. Relatório das emissões de carbono derivadas do sistema energético: abordagem top-down. Ministério da Ciência e Tecnologia, Brasília, DF. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/clima/comuni-c_old/t-down.htm>. Acesso em: jul 2017.
- [82] IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories - The Reference Manual – Volume 3 – Energy. p 81-94. 1996b. Available in: <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/guidelin/ch1ref5.pdf>. Access: jul 2017.
- [83] Carvalho PT. 2012. Balanço de emissões de gases de efeito estufa de biodiesel produzido a partir de soja e dendê no Brasil. Dissertação. Mestrado em Planejamento Energético, COPPE – UFRJ. 153f.
- [84] Twidell J, Weir T. Renewable energy resources. Third Edition, 2015. Routledge, New York, 783 p.
- [85] Williams MC, Garland N. Full cell seminar 2010 – batteries, fuel cells and energy conversion. 30(1). The Electrochemical Society, 358 p.

- [86] MJB&A – Washington, DC. Comparison of Modern CNG, Diesel and Diesel Hybrid-Electric Transit Buses: Efficiency & Environmental Performance. 2013. 21 p.
- [87] Gao z et al. Comparison of parallel and series hybrid powertrains for transit bus applications. 95th Transportation Research Board Annual Meeting. 2015. Washington – DC.
- [88] Janus & Pergher. Empresa de produção e utilização de gases para uso médico ou industrial. Dados econômicos e técnicos de purificação de biogás e conversão em biometano. Informação Pessoal por e-mail, 2017.
- [89] EPA – United States Environmental Protection Agency. Feasibility Assessment for Gas-to Energy at Selected Landfills in Sao Paulo, Brazil. Washington: Report EPA 68-W6-0004, January 1997.
- [90] Necker H, Rosa A. Theoretical estimate of landfill gas generation of the future landfill in Ji-Paraná – RO. Rev El em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental 2013; 17:3416- 24.
- [91] ABEGAS - Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Gás Canalizado. 2015. Aporte em biometano chega a R\$160 milhões. <http://www.abegas.org.br/Site/?p=44989> [accessed 22.04.17].
- [92] Renovabio. Propostas das instituições presentes na reunião de construção do renovabio biocombustíveis biogás e biometano. http://sebigascotica.com.br/wp-content/uploads/2017/07/Propostas_para_Biogas_e_Biometano_16022017100238.pdf?x54489 [accessed 12.07.17].
- [93] U.S. Department of Energy Hydrogen Program. Current State-of-the-Art Hydrogen Production Cost Estimate Using Water Electrolysis. 2009. National Renewable Energy Laboratory - Colorado, USA, 44 p.

Referências do Capítulo II:

- [1] ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE TRANSPORTES PÚBLICOS – ANTP. Biblioteca da Comissão de Meio Ambiente da ANTP, 2002.

Disponível em:
<http://www.antp.org.br/website/biblioteca/search.asp?dgpCode=D78399C6-2443-4222-AEE7-65169C27E9B1>. Acesso em: 12 Fev. de 2017.

[2] NTU - Associação Nacional das Empresas de Transportes Urbanos. 2016. Disponível em: <http://www.ntu.org.br/novo/Default.aspx?v=1232>. Acesso em: 11 dez. 2016.

[3] EPE - EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS. Demanda de Energia 2050. Nota técnica DEA 13/14. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/DEA%201314%20Demanda%20de%20Energia%202050.pdf>. Acesso em: 3 set. 2016.

[4] ILADES - Instituto Latino Americano de Desenvolvimento Econômico Sustentável. Inventário de Emissões dos Gases de Efeito Estufa - GEE da Mobilidade Urbana na Região Central de Porto Alegre. 2015. Disponível em: http://lproweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/smam/usu_doc/relatoriof inalinventariodegeed_mobilidadeurbanapoa.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2017.

[5] Zheng S, Yi W, Li W. The impacts of provincial energy and environmental policies on air pollution control in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015; 49: 386–94.

[6] Anstrom Jr, Collier K. 8 – Blended hydrogen–natural gas-fueled internal combustion engines and fueling infrastructure. *Compendium of Hydrogen Energy Volume 3: Hydrogen Energy Conversion A volume in Woodhead Publishing Series in Energy* 2016; 219–32.

[7] Nadaletti WC, Cremonese PA, Souza SNM, Bariccatti RA, Belli P, Secco D. Potential use of landfill biogas in urban bus fleet in the Brazilian states: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2015; 41:277-83.

[8] Nadaletti WC, Przybyla G, Belli P, Souza SNM, Quadro M, Andreazza R. Methane-hydrogen fuel blends for SI engines in Brazilian public transport: Potential supply and environmental issues. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017; 1:1-14.

- [9] Sunyoup L, Changgi, K, Young C, Gihun L, Cheolwoong P. Emissions and fuel consumption characteristics of an HCNG-fueled heavy-duty engine at idle. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014; 39: 8078–86.
- [10] Wang X, Zhang H, Yao B, Lei Y, Sun X. Experimental study on factors affecting lean combustion limit of SI engine fueled with compressed natural gas and hydrogen blends. *Energy* 2012; 38: 58–65.
- [11] Ji C, Wang S. Effect of hydrogen addition on combustion and emissions performance of a spark ignition gasoline engine at lean conditions. *Int J Hydrogen Energy* 2009; 34: 7823–834.
- [12] Ma F, Liu H, Wang Y, Li Y, Wang J, Zhao S. Combustion and emission characteristics of a port-injection HCNG engine under various ignition timings. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33: 816–22.
- [13] Ma F, Wang J, Wang Y, Wang Y, Li Y, Liu H, Ding S. Influence of different volume percent hydrogen/natural gas mixtures on idle performance of a CNG engine. *Energy Fuels* 2008; 22: 1880–887.
- [14] Ma F, Wang Y. Study on the extension of lean operation limit through hydrogen enrichment in a natural gas spark-ignition engine. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33: 1416–424.
- [15] Ma F, Wang Y, Liu H, Li Y, Wang J, S. Ding. Effects of hydrogen addition on cycle-by-cycle variations in a lean burn natural gas spark-ignition engine. *Int J Hydrogen Energy*, 2008; 33: 823–31.
- [16] Cho H, He BQ. Combustion and Emission Characteristics of a Natural Gas Engine under Different Operating Conditions. *Environ. Eng. Res.*, 2009; 14:95-101.
- [17] Ma F, Wang M, Jiang L, Deng J, Chen R, Naeve N. Performance and emission characteristics of a turbocharged spark-ignition hydrogen-enriched compressed natural gas engine under wide open throttle operating conditions. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35:12502-09.

- [18] Ma F, Wang Y, Liu H, Li Y, Wang J, Zhao S. Experimental study on thermal efficiency and emission characteristics of a lean burn hydrogen enriched natural gas engine. *Int J Hydrogen Energy* 2007; 32: 5067–075.
- [19] Das A, Watson HC. Development of a natural gas spark ignition engine for optimum performance. *Proc Inst Mech Eng, Part D: J Automob Eng* 1997; 211:361–78.
- [20] Manivannan A, Tamil Porai P, Chandrasekan S, Ramprabhu R. Lean burn natural gas spark ignition engine—An overview. *SAE Paper 2003-01-0638*, 2003.
- [21] Przybyla G, Szlek A, Ziolkowski L. The lean mixture combustion of simulated producer gas in si engine. *Journal of Kones Powertrain and Transport* 2013; 20: 331-8.
- [22] Königsson F. Advancing the Limits of Dual Fuel Combustion. Licentiate thesis Department of Machine Design Royal Institute of Technology SE-100 44 Stockholm, 56p.
- [23] Karim GA, Liu Z, Jones W. Exhaust Emissions from Dual Fuel Engines at Light Load, *SAE 932822*, 1993.
- [24] Karim GA. Combustion in Gas Fueled Compression: Ignition Engines of the Dual Fuel Type, *ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 2003; 125:827-36.
- [25] Shioji M, Ishiyama T, Ikegami M, Mitani S, Shibata H. Performance and Exhaust Emissions in a Natural-Gas Fueled Dual-Fuel Engine, *JSME International Journal* 2001; 44:641-8.
- [26] Papagiannakis RG, Rakopoulos CD, Hountalas ST, Rakopoulos DC. Emission characteristics of high speed, dual fuel, compression ignition engine operating in wide range of natural gas/diesel fuel proportions. *Fuel* 2010; 89:1397-406.
- [27] Jehad AA, Gupta HN, Bansal BB. The effect of combustion duration on the performance and emission characteristics of propane-fueled 4-stroke SI engines. *Emirates Journal for Engineering Research* 2003; 8:1-14.

[28] Akansu SO, Kahraman N, Ceper B. Experimental study on spark ignition engine fuelled by methane-hydrogen mixtures. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:4279–84.

[29] Karagoz Y, Sandalci T, Yuksek L, Dalkicic A, Wongwises S. Effect of hydrogen–diesel dual-fuel usage on performance, emissions and diesel combustion in diesel engines. *Advances in Mechanical Engineering* 2016; 8(8):1–13.

[30] Jehad AA, Gupta HN, Bansal BB. The effect of combustion duration on the performance and emission characteristics of propane-fueled 4-stroke SI engines. *Emirates Journal for Engineering Research* 2003; 8:1-14.

[31] Akansu SO, Kahraman N, Ceper B. Experimental study on spark ignition engine fuelled by methane-hydrogen mixtures. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:4279–84.

[32] Karagoz Y, Sandalci T, Yuksek L, Dalkicic A, Wongwises S. Effect of hydrogen–diesel dual-fuel usage on performance, emissions and diesel combustion in diesel engines. *Advances in Mechanical Engineering* 2016; 8(8):1–13.

[33] Mohammed SEL, Baharom MB, Aziz AA. Analysis of engine characteristics and emissions fueled by in-situ mixing of small amount of hydrogen in CNG, *Int J Hydrogen Energy* 2011; 36: 4029–37.

[34] Przybyla G. Studium stosowania biopaliw gazowych do zasilania silników spalinowych. Wydawnictwo Politechniki Slaskiej, 2015 248 p.

Referências do capítulo III:

[1] SOSBAI – Sociedade Sul Brasileira de Arroz Irrigado. 2014. Irrigated Rice: Techniques Recommendations Research to the South of Brazil. SOSBAI, Santa Maria, 179p.

[2] MCT - Brazilian Ministry of Science and Technology, 2006. First Anthropogenic GHG Emissions Inventory (In Portuguese). Available at: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/17341.html>>

- [3] USDA - United States Department of Agriculture, 2015. Foreign Agricultural Service Reports. Available at: <<http://apps.fas.usda.gov/>>
- [4] Pinto I S. Caracterização físico-química do lodo seco da parboilização de arroz e sua utilização na agricultura. 2009. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química da UFPEL, Pelotas.
- [5] Voltolini CA. Co-digestão anaeróbia e potencial de geração de biogás de lodos de esgotos e resíduos orgânicos. 2011. 63f. Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina.
- [6] Von Sperling M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3a ed. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 2005.425 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.1).
- [7] Shan-Fei Fu, Xiao-Hui Xu, Meng Dai, Xian-Zheng Yuan, Rong-Bo Guo. Hydrogen and methane production from vinasse using two-stage anaerobic digestion. Article Process Safety and Environmental Protection 2017; 107: 81-6.
- [8] Mayer FD, Hoffmann R, Ruppenthal JE. Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz. 2006. Available at: <http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf>.
- [9] Amato GW. Casca: agregando valor ao arroz. Available at: <<http://www.irga.rs.gov.br/arquivos/20050815133443.pdf>>.
- [10] Yang H-H, Tsai C-H, Chao M-R, Su Y-L, Chien S-M. Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. Atmos Environ 2006; 40(7):1266–74.
- [11] Classificação de Resíduos sólidos. Classificação Norma ABNT NBR 10.004:2004. Available at: <<http://www.conhecer.org.br/download/RESIDUOS/leitura%20anexa%206.pdf>>.

- [12] Bhat A, Bheemarasetti JVR, Rao TR. Kinetic of rice husk char gasification. *Energy Convers Manage* 2001;42:2061-9.
- [13] Paul Njogu, Robert Kinyua, Purity Muthoni, Yusuyuki Nemoto. Thermal Gasification of Rice Husks from Rice Growing Areas in Mwea, Embu County, Kenya. *Smart Grid and Renew Energy* 2015; 6:113-9.
- [14] R Khonde, A Chaurasia. Rice husk gasification in a two-stage fixed-bed gasifier: Production of hydrogen rich syngas and kinetics. *Hydrogen Energy* 2016, 41:8793-8802.
- [15] Wu C, Yin X, Ma L, Zhou Z, Chen H. Design and operation of a 5.5 MWe biomass integrated gasification combined cycle demonstration plant. *Energy & Fuels* 2008; 22:4259-64.
- [16] Zhao Y, Sun S, Tian H, Qian J, Su F, Ling F. Characteristics of rice husk gasification in an entrained flow reactor. *Bioresource Technology* 2009; 100: 6040-4.
- [17] Sun S, Zhao Y, Ling F, Su F. Experimental research on air staged cyclone gasification of rice husk. *Fuel Processing Technology* 2009; 90:465-71.
- [18] Zheng J, Zhu X, Guo Q, Zhu Q. Thermal conversion of rice husks and sawdust to liquid fuel. *Waste Management* 2006; 26:1430-5.
- [19] Albina DO. Emissions from multiple-spouted and spout-fluid fluidized beds using rice husks as fuel. *Renewable Energy* 2006; 31:2152-63.
- [20] Madhiyanon T, Sathitruangsak P, Soponronnarit S. Combustion characteristics of rice-husk in a short-combustion-chamber fluidized-bed combustor (SFBC). *Applied Thermal Engineering* 2010; 30:347-53.
- [21] Li J, Liu J, Liao S, Yan R. Hydrogen-rich gas production by air-steam gasification of rice husk using supported nano-NiO/g-Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35:7399-404

- [22] Bello M, Baeza R, Tolaba MP. Quality characteristics of milled and cooked rice affected by hydrothermal treatment. *J Food Eng* 2006; 72(2):124–33.
- [23] Bhattacharya KR, Subba Roa PV. Effect of processing conditions on quality of parboiled rice. *J Agric Food Chem* 1966; 14(5):476–9.
- [24] da Fonseca FA, Soares Junior MS, Caliaro M, Bassinello PZ, da Costa Eifert E, Garcia DM. Changes occurring during the parboiling of upland rice and in the maceration water at different temperatures and soaking times. *Int J Food Sci Technol* 2011; 46(9):1912–20.
- [25] Luh B, Mickus R. Parboiled rice. In: Luh B, editor. *Rice*. US: Springer; 1991. p. 470–507.
- [26] Oli P, Ward R, Adhikari B, Torley P. Parboiled rice: understanding from a materials science approach. *J Food Eng* 2014; 124:173–83.
- [27] Kimura T. Properties of parboiled rice produced from Japanese paddy. *AMA, Agricultural Mechanization in Asia, Africa and Latin America* 1983; 14(2):31–3.
- [28] Lim G, Lee S, Park CH, Choi Y, Kim CH. Effects of compression ratio on performance and emission characteristics of heavy-duty SI engine fuelled with HCNG. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013; 38:4831- 38.
- [29] Mathai R, Malhotra RK, Subramanian KA, Das LM. Comparative evaluation of performance, emission, lubricant and deposit characteristics of spark ignition engine fueled with CNG and 18% hydrogen-CNG. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 6893 - 6900.
- [30] Przybyła G., Nagaraja S. Experimental study on performance and emission characteristics of lean burn SI engine fuelled with hydrogen methane blend. *Combustion Engines* 2015; 162: 556-62.
- [31] Ma F, Li S, Zhao J, Qi Z, Deng J, Naeve N, He Y, Zhao S. Effect of compression ratio and spark timing on the power performance and

combustion characteristics of an HCNG engine. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37:8486-491.

[32] Toni JV, Inamura KB, Lima THS. Caracterização física e química dos efluentes líquidos gerados na indústria alimentícia da região de Marília, SP. *Revista Analytica* 2014;69.

[33] Faria OLV, Koetz PR, Santos MS, Nunes WA. Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada sequencial (RBS). *Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas*, 26(2): 309-317, abr.-jun. 2006.

[34] Santos IMB, Silva FG, Koetz PR, Elias MC. Resumo do I Simpósio Sul-Brasileiro de Arroz, Pelotas, Brasil, 2003; 555 - 663.

[35] S Dechruga, Kantachote D, Chaiprapat S. Effects of Inoculum to Substrate Ratio, Substrate Mix Ratio and Inoculum Source on Batch Co-Digestion of Grass and Pig Manure. *Bioresour Technol* 2013; 146:101-8.

[36] Oliveira RD. Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbia de dejetos em abatedouros e as possibilidades no mercado de carbono. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Engenharia elétrica). Universidade de São Paulo, 2009.

[37] PROSAB. Rede cooperativa de pesquisas. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Local de Edição: RiMa, Artes e Textos, 1ª edição. Rio de Janeiro, 1999.

[38] Amaya OM, Baragan MTC, Tapia FJA. 2013. *Biomass Now - Sustainable Growth and Use (InTech)*.

[39] Campos CMM. Physical aspects affecting granulations in UASB Reactors. 1990. 459 f. Thesis (PhD) - University of Newcastle upon Tyne, Newcastle, 1990.

[40] Von Sperling M. Princípios básicos do tratamento de esgotos - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte, UFMG. v.2. 1996.

- [41] Baréa LC. RALF, Reator Anaeróbio de Manto de Lodo e Fluxo Ascendente reduzindo custos e economizando energia no Tratamento de Esgotos. Companhia de Saneamento do Paraná, Curitiba, 24p, 2006.
- [42] Pontes PP. Reatores UASB aplicados ao tratamento combinado de esgotos sanitários e lodo excedente de filtro biológico percolador. 220 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
- [43] Lettinga G, Hulshoff Pol, LW. UASB-process design for various types of wastewaters. *Water Science and Technology* 1991; 24:87-107.
- [44] Hickey RF, Wu WM, Viega MC, Jone R. Start-up, operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems. *Water Sci. Tech* 1991; 24(8):207-56.
- [45] APHA. 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed. Washington, DC: American Public Health Association.
- [46] Somboon C, Nawsad AK, Kui Z, Francis V. Metal–organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy. *Chem Soc Ver*, 2013; 1-29.
- [47] Liu X, Zhou J, Zhang Y, Liu X, Chen Y. Continuous process of biogas purification and co-production of nano calcium carbonate in multistage membrane reactors. *Chemical Engineering Journal* 2015; 271:223-31.
- [48] Eder B, Schulz H. 2007: *Biogas Praxis. Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit*. Verlag Ökobuch Magnum, 2007.
- [49] Chernicharo CAL. Reatores Anaeróbios – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 2. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, v. 5, 2007. 380 p.

- [50] Farias M, Junior Mapo, Orrico A, Garcia G, Centurion R, Fernandes M. Biodigestão anaeróbia de dejetos de poedeiras coletados após diferentes períodos de acúmulo. *Ciência Rural* 2012; 42(6).
- [51] Lobato LCDS. Aproveitamento energético de biogás gerado em reatores UASB tratando esgoto doméstico, 2011. 186 f. Tese (Doutorado em Saneamento) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [52] Moghtaderi B. Effects of controlling parameters on production of hydrogen by catalytic steam gasification of biomass at low temperatures. *Fuel* 2007; 86: 2422–30.
- [53] Kimura T, Miyazawa T, Nishukawa J, Kado S, Okumura K, Miyao T, Naito S, Kunimori K, Tomishige K. Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass. *Applied Catalysis A: Gen* 2006; 68:160–70.
- [54] Miyazawa T, Kimura T, Nishukawa J, Kado S, Kunimori K, Tomishige K. Catalytic performance of supported Ni catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass. *Catalysis Today* 2006; 115:254–62.
- [55] Tomishige K, Asadullah M, Kunimori K. Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor. *Catalysis Today* 2004; 89:389–403.
- [56] Wang D, Montane D, Chornet E. Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde. *Applied Catalysis A: Gen* 1996; 143:245–70.
- [57] Kanit Manatura, Jau-Huai Lu, Keng-Tung Wu, Hung-Te Hsu Exergy analysis on torrefied rice husk pellet in fluidized bed gasification. *Applied Thermal Engineering* 2017; 111:1016-24.
- [58] Boroson ML, Howard JB, Longwell JP, Peters WA. Product yields and kinetics from the vapour phase cracking of wood pyrolysis tars. *AIChE J* 1989; 35:120-8.

- [59] Nunes SM, Paterson N, Dugwell DR, Kandiyoti R. Tar formation and destruction in a simulated downdraft, fixedbed gasifier: reactor design and initial results. *Energy Fuel* 2007; 21:3028e35.
- [60] Nunes SM, Paterson N, Herod AA, Dugwell DR, Kandiyoti R. Tar formation and destruction in a fixed bed reactor simulating downdraft gasification: optimization of conditions. *Energy Fuel* 2008; 22:1955-64.
- [61] Yijun Zhao , Shaozeng Sun , Hongwei Che , Yangzhou Guo , Chong Gao. Characteristics of cyclone gasification of rice husk. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37:16962–66
- [62] Karmakara MK, Mandal J, Haldar S, Chatterjee PK. Investigation of fuel gas generation in a pilot scale fluidized bed autothermal gasifier using rice husk. *Fuel* 2013; 111:584-91.
- [63] Sang Jun Yoona, Yung-Il Sonb, Yong-Ku Kima, Jae-Goo Leea. Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier. *Renewable Energy* 2012; 42:163-7.
- [64] Lv PM, Xiong ZH, Chang J, Wu CZ, Chen Y, Zhu JX. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed. *Bioresour Technol* 2004; 95:95-101.
- [65] Kuo HP, Pan SM, Hsu HT. Comparisons of the hydrogen-rich syngas compositions from wet rice husk slurry steam reforming reactions using different catalysts. *biomass and bioenergy* 2011; 35:3025-31.
- [66] Araullo EV, de Padua DB, Graham M. RICE: postharvest technology. Ottawa: International Development Research Centre, 1976, 374p.
- [67] Kapur T, Kandpal TC, Garg HP. Sol Energy paddy parboiling India: Financial Feasibility Anal 1996; 21(10):931–7.
- [68] Kapur T, Kandpal TC, Garg HP. Rice processing in India: a generalized framework for energy demand estimation. *Int J Energy Res* 1997; 21:309–25.

- [69] Sridhar BS, Manohar B. Hydration kinetics and energy analysis of parboiling Indica paddy. *Biosyst Eng* 2003; 85(2):173–83.
- [70] Kwofie EM, Ngadi M. Sustainable energy supply for local rice parboiling in West Africa: the potential of rice husk. *Renew Sustain Energy Rev* 2016; 56:1409–18.
- [71] Bhattacharya KR. Parboiling of rice. In: Juliano BO, editor. *Rice: chemistry and technology*. 2. St Paul: American Association of Cereal Chemists 1985; 289–348.
- [72] Kapur T, Kandpal TC, Garg HP. Energy demand assessment for rice milling in India. *Renewable Energy* 1994; 5:2112–14.
- [73] Ekasilp W, Sophonronarit S, Therdyotin A. Energy Analysis in White Rice and Parboiled Rice Mills for Cogeneration in Thailand. *International Energy Journal* 1995; 17(2):1-10.
- [74] Arora BK. Engineering management for a rice-mill. *Proceeding of National Workshop on Rice Husk for Energy*. Aug 25–27. New Delhi, National Productivity Council, 1982.
- [75] Bakari M, Ngadi M, Kok R, Raghavan V, Diagne A (2010) Energy analysis for small and medium rural parboiling in sub Saharan Africa. In: *2nd Africa Rice Congress on Innovation and Partnership to Realize Africa's Rice Potential*, Bamako, Mali, 22–26 March, 2010.
- [76] Roy P, Shimizu N, Shiina T, Kimura T. Energy consumption and cost analysis of local parboiling processes. *J Food Eng* 2006; 76(4):646–55.
- [77] Ahiduzzaman M, Sadrul Islam AKM. Energy utilization and environmental aspects of rice processing industries in Bangladesh. *Energies* 2009; 2:134–49.
- [78] Kwofie EM, Ngadi M. A review of rice parboiling systems, energy supply, and consumption. *Ren and Sust EnReviews* 2017; 72:465-72.

- [79] Mohammed A, Abul KM, Sadrul I. Energy Utilization and Environmental Aspects of Rice Processing Industries in Bangladesh. *Energies* 2009; 2:134-49.
- [80] Roomi MSM, Namal DDA, Jayasinghe KT. Study of Energy Consumption Pattern in Sri Lankan Rice Mills - Enhancing Opportunity for Conservation. *Engineer* 2007; 01:83-8.
- [81] Ludwig R, Araújo AS, Putti FF. USINA TERMELÉTRICA A PARTIR DA CASCA DE ARROZ. *Fórum ambiental* 2012; 8:79-93.
- [82] CIENTEC. Aproveitamento energético da casca de arroz, relatório final do projeto de pesquisa CIENTEC-FINEP. Fundação de Ciência e Tecnologia, Porto Alegre, 1986. 170 p.
- [83] Mayer FD. Aproveitamento da casca de arroz em uma micro central termoelétrica – avaliação dos impactos econômicos e ambientais para o setor arrozeiro do Rio Grande do Sul. Dissertação de mestrado, 2009, UFSM, 147f.
- [84] Ekasilp W, Soponronnarit S, Therdyothi A. Energy analysis in rice mill for cogeneration in Thailand. Bangkok: 4th Asian Science & Technology Week, Renewable Energy Technical Information Service Abstract, 1995.
- [85] Chacartegui R, Monjea B, Sánchez D, Becerra JA, Campanari S. Molten carbonate fuel cell: Towards negative emissions in wastewater treatment CHP plants, 2013. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013; 19:453–61.
- [86] Yungjin K, Nobuyuki K, Kazuya T, Eiji T. Combustion characteristics and NOX emissions of biogas fuels with various CO₂ contents in a micro co-generation spark-ignition engine. *Applied Energy* 2016; 182:539–47.
- [87] Chulyoung J, Taesoo K, Kyungtaek L, Soonho S, Kwang MC. Generating efficiency and emissions of a spark-ignition gas engine generator fuelled with biogas–hydrogen blends. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34:9620–27.

- [88] Richards GA, Casleton KH, Weiland NT. Syngas Utilization, in Synthesis Gas Combustion Fundamentals and Application, pp. 197–222, Taylor and Francis, Boca Raton, Fla, USA, 2010.
- [89] Speece RE. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters, Archae Press, ISBN: 0- 9650226-0-9, USA. 1996.
- [90] Metcalf&Eddy. Inc. Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p. 2003.
- [91] Speece RE Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters. Archae Press, Nashville, Tennessee, 394 p. 2001.
- [92] UNFCCC. Approved Methodologies for Small Scale CDM Project Activities. Type III, AMS III.H Methane recovery in wastewater treatment (Version 16.0), 2012. Available in: <http://cdm.unfccc.int/methodologies/DB/4ND00PCGC7_WXR3LOLO_JTS6SVZP4NSU>. Access: Jun 2016.
- [93] 2G Energy. Available at: <<http://www.2genergy.com/products/product-line/#filius>>.
- [94] Powermax. Wuxi Teneng Power Machinery Co., ltd. Available at: < www.wxteneng.com>.
- [95] Souza SNM, Pereira W, Pavan AA. Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura. In Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural 2004, Campinas (SP) [online]. 2004
- [96] Gitman LJ. Princípios de Administração Financeira – 10ª ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2004.
- [97] Motta RR. Engenharia Econômica e Finanças – Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.
- [98] Brasil, HG. Avaliação Moderna de Investimentos – Rio de Janeiro: Qualitymark, 2002.

- [99] Pamplona CNG, Costa LM. Matemática Financeira e Algumas de suas Aplicações em Engenharia, 2012, Rio de Janeiro, RJ.
- [100] Lima EPP. Pós-Tratamento em Reator com Recheio de Pedra Cálcária de Efluentes da Parboilização do Arroz Tratados em reator UASB. 2003. 42 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - DCTA, FAEM, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2003.
- [101] Gaspar BR, Severo M, Volpato G, Jacob-Lopes E, Zepka LQ, Queiroz MI. Bioconversão do nitrogênio do efluente da parboilização do arroz por incorporação em biomassa da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli. *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* 2010; 5:258-64.
- [102] Lotufo T. Produção de bio-hidrogênio a partir do efluente da parboilização do arroz. 2010. Dissertação em Biotecnologia UFPel. Pelotas, 74f.
- [103] Peixoto G. 2011. Tese USP. Sistema fermentativo de duas fases para a produção de hidrogênio e metano a partir de esgoto sanitário combinado com águas residuárias industriais. 214 f.
- [104] Silva JFV. Bioenergia, Biodiesel e Biocombustível: Ainda biocombustíveis e alimentos. 2007, p.1. Available at: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/35169/1/Bioenergia.pdf>>.
- [105] Henriques RM. Potencial para Geração de Energia Elétrica no Brasil com Resíduos de biomassa através da Gaseificação. 2009. 223p. Tese (Doutorado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro.
- [106] Instituto Riograndense do Arroz. Beneficiamento e Saídas de Arroz 2014 – Irga. Available at: <http://www.irga.rs.gov.br/upload/20150316160855cdo_beneficiamento_saidas_arroz_14.pdf>.
- [107] Shackley S, Carter S, Knowles T, Middelink E, Haefele S, Sohi S, Cross A, Haszeldine S. Sustainable gasification–biochar

systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part I: Context, chemical properties, environmental and health and safety issues. *Energy Policy* 2012; 42:49-58.

[108] Van Haandel AC, Lettinga G. (1994) *Tratamento Anaeróbico de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente*. Epgraf. Campina Grande, PB.

[109] Prado MAC, Campos CMM. Produção de biogás no tratamento de efluentes líquidos no processamento de *Coffea arábica* L. em reator anaeróbico UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café. *Ciênc. agrotec.* 2008; 32:938-47.

[110] Borges ESM, Godinho VM, Bejar DO, Chernicharo CAL. Tratamento térmico de lodo anaeróbico com utilização do biogás gerado em reatores UASB: avaliação da autossustentabilidade do sistema e do efeito sobre a higienização e a desidratação do lodo. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental* 2009; 14:337-46.

[111] Campos CMM. *Physical aspects affecting granulations in UASB Reactors*. 1990. 459 f. Thesis (PhD) - University of Newcastle upon Tyne, Newcastle, 1990.

[112] Gervasoni R, Cantão MP. Produção de metano a partir da digestão anaeróbia: relação entre teoria e prática. *Revista Espaço Energia* 2011; 15:1-10.

[113] Lobato LCDS. *Aproveitamento energético de biogás gerado em reatores UASB tratando esgoto doméstico*, 2011. 186 f. Tese (Doutorado em Saneamento) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

[114] Salomon KR. *Avaliação técnico-Econômica e Ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da Vinhaça em tecnologias para geração de energia*. 2007. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2007.

[115] CEE – Companhia Estadual de Energia Elétrica do Rio Grande Sul. Available at: < <http://www.cee.com.br/>>.

- [116] ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. Available at: < <http://www.aneel.gov.br/>>.
- [117] ABEGAS – Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Gás Canalizado. Available at: < <http://www.abegas.org.br/Site/>>.
- [118] Simbeck D, Chang E. Hydrogen Supply: Cost Estimate for Hydrogen Pathways - Scoping Analysis. SFA Pacific, Mountain View, USA, 2002.
- [119] Santiago BHS, Selvam P, Marinho Neto J, Oliveira CVD, Silva CP. Conservação e cogeração de energia com produção de biocombustíveis derivados da lenha. Agência Embrapa. Available at: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/lenha1_000g80neid t02wx5ok00c38uln9ba896.pdf>.
- [120] Silva EC. Como administrar o fluxo de caixa das empresas. São Paulo: Atlas, 2005.
- [121] Richards GA, McMillian MM, Gemman RS, Rogers WA, Cully SR. Issues for low-emission, fuel-flexible power systems. Prog. Energy Combust. Sci. 2001; 27(2):141–69.
- [122] Whitty KJ, Zhang HR, Eddings EG. Emissions from Syngas Combustion, Combustion Science and Technology 2008; 180:1117-36.

Referências do Capítulo IV:

- [1] SOSBAI – Sociedade Sul Brasileira de Arroz Irrigado. 2014. Irrigated Rice: Techniques Recommendations Research to the South of Brazil. SOSBAI, Santa Maria, 179p.
- [2] MCT - Brazilian Ministry of Science and Technology, 2006. First Anthropogenic GHG Emissions Inventory (In Portuguese). Available at: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/17341.html>>
- [3] USDA - United States Department of Agriculture, 2015. Foreign Agricultural Service Reports. Available at: <<http://apps.fas.usda.gov/>>

- [4] Pinto I S. Caracterização físico-química do lodo seco da parboilização de arroz e sua utilização na agricultura. 2009. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química da UFPEL, Pelotas.
- [5] Von Sperling M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3a ed. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 2005.425 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.1).
- [6] Shan-Fei Fu, Xiao-Hui Xu, Meng Dai, Xian-Zheng Yuan, Rong-Bo Guo. Hydrogen and methane production from vinasse using two-stage anaerobic digestion. *Article Process Safety and Environmental Protection* 2017; 107: 81-6.
- [7] Mayer FD, Hoffmann R, Ruppenthal JE. Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz. 2006. Available at: <http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf>.
- [8] Amato GW. Casca: agregando valor ao arroz. Available at: <<http://www.irga.rs.gov.br/arquivos/20050815133443.pdf>>.
- [9] Yang H-H, Tsai C-H, Chao M-R, Su Y-L, Chien S-M. Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. *Atmos Environ* 2006; 40(7):1266–74.
- [10] Classificação de Resíduos sólidos. Classificação Norma ABNT NBR 10.004:2004. Available at: <<http://www.conhecer.org.br/download/RESIDUOS/leitura%20anexa%206.pdf>>.
- [11] Bhat A, Bheemarasetti JVR, Rao TR. Kinetic of rice husk char gasification. *Energy Convers Manage* 2001;42:2061–9.
- [12] Paul Njogu, Robert Kinyua, Purity Muthoni, Yusuyuki Nemoto. Thermal Gasification of Rice Husks from Rice Growing Areas in Mwea, Embu County, Kenya. *Smart Grid and Ren Energy* 2015; 6:113-9.

- [13] R Khonde, A Chaurasia. Rice husk gasification in a two-stage fixed-bed gasifier: Production of hydrogen rich syngas and kinetics. *Hydrogen Energy* 2016, 41:8793-8802.
- [14] Ji C, Wang S. Effect of hydrogen addition on combustion and emissions performance of a spark ignition gasoline engine at lean conditions. *Int J Hydrogen Energy* 2009; 34: 7823–834.
- [15] Lim G, Lee S, Park CH, Choi Y, Kim CH. Effects of compression ratio on performance and emission characteristics of heavy-duty SI engine fuelled with HCNG. *Int J of Hyd Energy* 2013; 38:4831- 38.
- [16] Mathai R, Malhotra RK, Subramanian KA, Das LM. Comparative evaluation of performance, emission, lubricant and deposit characteristics of spark ignition engine fueled with CNG and 18% hydrogen-CNG. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 6893 - 6900.
- [17] Przybyła G., Nagaraja S. Experimental study on performance and emission characteristics of lean burn SI engine fuelled with hydrogen methane blend. *Combustion Engines* 2015; 162: 556-62.
- [18] Ma F, Li S, Zhao J, Qi Z, Deng J, Naeve N, He Y, Zhao S. Effect of compression ratio and spark timing on the power performance and combustion characteristics of an HCNG engine. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37:8486-491.
- [19] Heywood JB. *Internal Combustion Engine Fundamentals*, 1^a ed., New York: McGrawHill, Inc., 1988.
- [20] Whitty KJ, Zhang HR, Eddings EG. Emissions from Syngas Combustion, *Combustion Science and Technology* 2008; 180:1117-36.
- [21] Hagos FY, Aziz ARA, Sulaiman SA. Trends of Syngas as a Fuel in Internal Combustion Engines. *Adv in Mechanical Eng* 2014; 1-10.
- [22] Przybyła G, Szlek A, Ziółkowski L. The lean mixture combustion of simulated producer gas in si engine. *Journal of Kones Powertrain and Transport* 2013; 20: 331-8.

- [23] Königsson F. Advancing the Limits of Dual Fuel Combustion. Licentiate thesis Department of Machine Design Royal Institute of Technology SE-100 44 Stockholm, 56p.
- [24] Karim GA, Liu Z, Jones W. Exhaust Emissions from Dual Fuel Engines at Light Load, SAE 932822, 1993.
- [25] Karim GA. Combustion in Gas Fueled Compression: Ignition Engines of the Dual Fuel Type, ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 2003; 125:827-36.
- [26] Shioji M, Ishiyama T, Ikegami M, Mitani S, Shibata H. Performance and Exhaust Emissions in a Natural-Gas Fueled Dual-Fuel Engine, JSME International Journal 2001; 44:641-8.
- [27] Papagiannakis RG, Rakopoulos CD, Hountalas ST, Rakopoulos DC. Emission characteristics of high speed, dual fuel, compression ignition engine operating in wide range of natural gas/diesel fuel proportions. Fuel 2010; 89:1397-406.
- [28] Sahoo BB, Sahoo N, Saha UK. Effect of H₂:CO ratio in syngas on the performance of a dual fuel diesel engine operation,” Applied Thermal Engineering 2012; 49:139–46.
- [29] Porpatham E, Ramesh A, Nagalingam B. Effect of compression ratio on the performance and combustion of a biogas fuelled spark ignition engine. Fuel 2012; 95: 247- 56.
- [30] Crookes RJ. Comparative bio-fuel performance in internal combustion engines, Biomass and Bioenergy 2006; 30:461-8.
- [31] Yungjin K, Nobuyuki K, Kazuya T, Eiji T. Combustion characteristics and NOX emissions of biogas fuels with various CO₂ contents in a micro co-generation spark-ignition engine. Applied Energy 2016; 182:539–47.
- [32] Lieuwen T, Yang V, Yetter R. Synthesis Gas Combustion: Fundamentals and Applications. CRC Press, Taylor and Young Group. 2009, USA, 400p.

- [33] Hasegawa T, Sato M, Nakata T. A study of combustion characteristics of gasified coal fuel. *J. Eng. Gas Turb. Power* 2001; 123: 22–32.
- [34] Kim HT, Choi BC. Coal-derived syngas combustion for the application in IGCC system. *ACS Symp. Ser.* 2001; 46:532–5.
- [35] Azimov U, Tomita E, Kawahara N, Sham DS. Combustion Characteristics of Syngas and Natural Gas in Micro-pilot Ignited Dual-fuel Engine. *International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering* 2012; 6:2863-70.
- [36] Shivapuji AM, Dasappa S. In-cylinder investigations and analysis of a SI gas engine fuelled with H₂ and CO rich syngas fuel: Sensitivity analysis of combustion descriptors for engine diagnostics and control. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014; 39:15786-802.
- [37] Kamimoto T. In: Arcoumanis Constantine, editor. *Flow and combustion in reciprocating engines*. Springer; 2009.
- [38] Ma Fanhua, Wang Y, Wang J, Ding S, Wang Y, Zhao S. Effects of combustion phasing, combustion duration, and their cyclic variations on spark-ignition (SI) engine efficiency. *Ener & Fuels* 2008; 22(5):3022-8.
- [39] Wang Jinhua, Chen H, Liu B, Huang Z. Study of cycle-by-cycle variations of a spark ignition engine fueled with natural gas-hydrogen blends. *Int J hydrogen energy* 2008; 33(18):4876-83.
- [40] He Pingan, Jagannathan S. Lean combustion stability of spark ignition engines. *Control Applications, 2003. CCA 2003. Proceedings of 2003 IEEE Conference on*. vol. 1. IEEE, 2003.
- [41] Haeng Muk Cho, Bang-Quan He. Combustion and Emission Characteristics of a Natural Gas Engine under Different Operating Conditions. *Environ. Eng. Res.* 2009; 14:95-101.
- [42] Przybyła G, Szlek A, Ziolkowski L. Assessment of the Performance of a Small Capacity SI Engine Fuelled with Model Lean Mixture of Biogas. *International Journal of Thermodynamics* 2013; 16:179-88.

[43] Stone R. Introduction to Internal Combustion Engines. 1999, Third Edition, SAE International, USA, 641 p.

[44] Richards GA, McMillian MM, Gemman RS, Rogers WA, Cully SR. Issues for low-emission, fuel-flexible power systems. Prog. Energy Combust. Sci. 2001; 27(2):141–69.

ANEXOS

Table 25 - Wasted water (m³) and energy (J) of the 150 Brazilian hydroelectric plants in the year 2016

Hydropower name	Hight (m)	Wasted water (m³)	Energy (J)
Anta	28,1	5,90E+09	1,49E+15
14/jul	33,5	4,30E+09	1,30E+15
Aimores	18	7,60E+09	1,23E+15
Baguari	17,3	4,8EE+09	7,49E+14
Balbina	51	AFB ¹	-
Bariri	22,5	4,40E+09	8,93E+14
Barra Grande	177	4,70E+08	7,50E+14
Batalha	50	2,70E+06	1,22E+12
Billings	-	AFB ¹	-
Boa Esperança	44	1,10E+08	4,36E+13
Bonita	23,5	3,80E+09	8,05E+14
C Branco I	155	AFB ¹	-
C Branco II	257	6,20E+06	1,44E+13
C. Dourada	32,3	AFB ¹	-
Caconde	105	2,10E+08	1,99E+14
Caçu	34	4,80E+08	1,47E+14
Camargos	37	AFB ¹	-
Campos N.	202	8,90E+08	1,62E+15
Cana Brava	46	1,60E+08	6,64E+13
Canoas I	16,8	9,90E+09	1,50E+15
Canoas II	14,8	7,70E+09	1,03E+15
Capivara	48,8	2,70E+10	1,19E+16
Castro Alves	84,8	2,80E+09	2,14E+15
Chavantes	75,3	4,06E+09	2,76E+15
Coaracy N.	23	1,50E+10	3,11E+15
Coqueiros	36	4,40E+08	1,43E+14
Corumba I	75	1,10E+08	7,44E+13
Corumbá 3	42,3	5,01E+08	1,91E+14
Corumba IV	76	2,60E+08	1,78E+14
Curua-una	26	AFB ¹	-
D. Francisca	40,1	2,30E+09	8,32E+14
Dardanelos	130	1,60E+09	1,88E+15
Edgard Souza	17	3,70E+09	5,67E+14
Emborcação	130	AFB ¹	-
Ernestina	32	1,30E+09	3,75E+14
Espora	45	1,02E+08	4,14E+13
Estreito	22	4,03E+09	7,99E+14
EuclidesCun.	91,5	1,09E+09	8,99E+14
Ferreira G.	18,04	6,70E+09	1,09E+15

Fontes	-	AFB ¹	-
FozChapecó	49,8	5,30E+09	2,38E+15
Foz Rio Claro	35	3,70E+08	1,17E+14
Fundão	42,5	3,70E+08	1,42E+14
Funil	77,83	1,01E+08	7,09E+13
Funil MG	40,1	1,60E+08	5,78E+13
Furnas	95,1	AFB ¹	-
G. Amorim	119,5	3,70E+08	3,99E+14
G.P Souza	58	5,10E+07	2,67E+13
Garibaldi	45	7,40E+08	3,00E+14
GB Munhoz	160	3,20E+09	4,62E+15
Guaporé	20,5	AFB ¹	-
Henry Borden	-	AFB ¹	-
Ibitinga	21,5	6,90E+09	1,34E+15
Igarapava	17,4	2,20E+07	3,45E+12
IlhaPombos	33,9	1,70E+09	5,20E+14
Ilha Solteira	46,9	1,60E+09	6,77E+14
Irape	208	AFB ¹	-
Itá	106	2,02E+09	1,93E+15
Itaipu	196	5,70E+10	1,01E+17
Itapebi	80,3	1,40E+09	1,01E+15
Itauba	91,3	3,50E+08	2,88E+14
Itiquira I	115,6	2,40E+08	2,50E+14
Itumbiara	84,4	AFB ¹	-
Itutinga	28,4	AFB ¹	-
Jacuí	97,5	1,90E+09	1,67E+15
Jaguara	45,9	1,10E+09	4,55E+14
Jauru	110,1	6,03E+07	5,99E+13
Jirau	62	1,40E+11	7,83E+16
Jordão	71,5	5,09E+08	3,28E+14
Jupiaá	23	4,40E+09	9,12E+14
Jurumirim	35,8	2,20E+09	7,10E+14
L.C. Barreto	64,7	AFB ¹	-
Lajeado	35	3,80E+09	1,20E+15
Lajes	-	AFB ¹	-
Limoeiro	25,5	2,10E+08	4,83E+13
Luiz Gonzaga	52,5	AFB ¹	-
M Moraes	35	AFB ¹	-
Machadinho	105,2	7,06E+08	6,70E+14
Manso	62,2	2,40E+07	1,35E+13
Marimbondó	63,5	4,30E+08	2,46E+14
Mascarenhas	22,7	5,70E+09	1,17E+15
Mauá	120	3,80E+09	4,11E+15
Miranda	70,9	AFB ¹	-
Monjolinho	74	4,30E+08	2,87E+14

Monte Claro	38,3	4,10E+09	1,42E+15
Moxotó	21,2	AFB ¹	-
N. Anhavandava	30	6,80E+09	1,84E+15
NiloPeçanha	-	AFB ¹	-
Nova Ponte	119	AFB ¹	-
Salto Osório	73	3,60E+09	2,37E+15
Ourinhos	21,7	7,80E+09	1,53E+15
P. Colombia	40	AFB ¹	-
P. Primavera	20	1,04E+10	1,88E+15
Paraibuna	87,6	2,30E+07	1,32E+13
Passo Fundo	47	1,20E+08	5,09E+13
Passo Real	47,7	5,30E+08	2,28E+14
Passo S. João	21,5	2,80E+09	5,43E+14
Paulo A. I, II, III	84,2	AFB ¹	-
Paulo Af. 4	115,1	AFB ¹	-
Pedra Cavallo	106	1,20E+09	1,15E+15
Peixe Angel.	39	2,09E+09	7,35E+14
Pereira Passos	-	AFB ¹	-
Picada	32,4	1,60E+08	4,67E+13
Piraju	26,5	2,70E+09	6,45E+14
Ponte de Pedra	35	6,40E+08	2,02E+14
Ponte Nova	96	AFB ¹	-
Porto Estrela	51	6,60E+08	3,03E+14
Promissão	25,3	6,20E+09	1,41E+15
Quebra-queixo	33	3,07E+08	9,13E+13
Queimado	191,5	1,80E+07	3,11E+13
Retiro Baixo	42	3,70E+08	1,40E+14
Rondon II	-	AFB ¹	-
Rosal	194,3	2,50E+08	4,38E+14
Rosana	20	2,20E+10	3,97E+15
S. do Facão	81,93	1,40E+06	1,03E+12
S. Santiago	80	1,30E+10	9,38E+15
SA Carvalho	114,4	4,30E+08	4,44E+14
Salto Caxias	66,3	4,50E+09	2,69E+15
Salto Grande CS	18	1,04E+10	1,69E+15
Salto Pilão	39,8	1,30E+09	4,66E+14
Samuel	-	AFB ¹	-
Santa Cecília	10	2,90E+09	2,61E+14
Santana	-	AFB ¹	-
São José	25,7	2,50E+09	5,79E+14
São Salvador	50	2,30E+09	1,04E+15
São Simão	72,9	AFB ¹	-
Salto Grande CM	100,9	4,40E+07	4,00E+13
Segredo	117	4,50E+09	4,75E+15
Serra Mesa	61,18	AFB ¹	-
Simplicio	38,4	AFB ¹	-

Sobradinho	30	3,90E+08	1,05E+14
Sobragi	80,5	3,90E+08	2,83E+14
St. Ant. Jari	10	2,10E+09	1,89E+14
St. Antônio	25	1,60E+11	3,61E+16
St. Clara	67	2,01E+08	1,21E+14
St. Clara MG	60	5,40E+08	2,92E+14
Taquaruçu	25,5	1,30E+10	2,99E+15
TelesPires	59	AFB ¹	-
Tocós	25	6,30E+07	1,42E+13
TrêsIrmãos	48	3,60E+09	1,56E+15
Três Marias	56,8	3,20E+06	1,64E+12
Tucuruí	63,2	AFB ¹	-
Vermelha	67	2,60E+09	1,57E+15
Vigário	35	AFB ¹	-
Volta Grande	27,6	2,20E+07	5,47E+12
Xingó	118,5	AFB ¹	-

¹AFB: All flow was boosted

Table 26 - Total and parboiled rice production, biogas and syngas flow and thermal and electric energy potential by industry

In	P t/y	\bar{F}_{CH_4} Nm ³ /d	EE _{CH₄} KWh/y	TE _{CH₄} kWh/y	F _{syngas} Nm ³ /d	EE _{syngas} kWh/y	TT _{GE/GA} kWh/y
1	9,6E+04	7,2E+02	9,1E+05	1,3E+06	7,9E+05	6,4E+07	1,7E+08
2	4,8E+04	3,6E+02	4,5E+05	6,5E+05	6,8E+04	5,5E+06	1,5E+07
3	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
4	1,4E+05	1,1E+03	1,4E+06	2,0E+06	7,6E+05	6,1E+07	1,6E+08
5	9,0E+04	6,7E+02	8,5E+05	1,2E+06	1,3E+05	1,1E+07	2,8E+07
6	9,0E+04	6,7E+02	8,5E+05	1,2E+06	3,7E+05	3,0E+07	8,0E+07
7	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
8	2,1E+03	1,6E+01	2,0E+04	2,8E+04	3,0E+03	2,4E+05	6,5E+05
9	9,0E+04	6,7E+02	8,5E+05	1,2E+06	1,3E+05	1,0E+07	2,8E+07
10	5,4E+02	1,1E+01	1,4E+04	2,0E+04	2,1E+03	1,7E+05	4,6E+05
11	3,6E+04	2,7E+02	3,4E+05	4,9E+05	5,1E+04	4,1E+06	1,1E+07
12	5,4E+03	4,0E+01	5,1E+04	7,3E+04	3,1E+04	2,5E+06	6,9E+06
13	1,5E+04	1,1E+02	1,4E+05	2,0E+05	2,1E+04	1,7E+06	4,6E+06
14	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
15	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
16	1,0E+05	7,5E+02	9,5E+05	1,4E+06	1,4E+05	1,2E+07	3,1E+07
17	2,3E+04	1,8E+02	2,2E+05	3,2E+05	1,2E+05	9,9E+06	2,7E+07
18	1,5E+05	1,1E+03	1,4E+06	2,0E+06	5,1E+05	4,1E+07	1,1E+08
19	4,3E+04	3,2E+02	4,1E+05	5,9E+05	6,1E+04	4,9E+06	1,3E+07
20	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
21	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
22	4,7E+04	3,5E+02	4,4E+05	6,3E+05	3,1E+05	2,5E+07	6,7E+07
23	1,4E+05	1,1E+03	1,4E+06	2,0E+06	2,0E+05	1,6E+07	4,4E+07

24	1,1E+04	8,3E+01	1,0E+05	1,5E+05	3,7E+04	3,0E+06	8,0E+06
25	8,3E+04	6,2E+02	7,8E+05	1,1E+06	2,3E+05	1,9E+07	5,0E+07
26	5,0E+04	3,8E+02	4,8E+05	6,8E+05	7,1E+04	5,8E+06	1,6E+07
27	2,2E+04	1,6E+02	2,0E+05	2,9E+05	3,1E+04	2,5E+06	6,7E+06
28	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
29	3,0E+04	2,3E+02	2,9E+05	4,1E+05	2,9E+05	2,3E+07	6,2E+07
30	9,0E+04	6,8E+02	8,5E+05	1,2E+06	1,3E+05	1,0E+07	2,8E+07
31	1,4E+04	1,0E+02	1,3E+05	1,9E+05	2,3E+04	1,9E+06	5,0E+06
32	3,0E+05	2,3E+03	2,9E+06	4,1E+06	7,0E+05	5,7E+07	1,5E+08
33	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
34	1,8E+04	1,3E+02	1,7E+05	2,4E+05	2,6E+04	2,1E+06	5,6E+06
35	1,4E+04	1,0E+02	1,3E+05	1,9E+05	2,0E+04	1,6E+06	4,3E+06
36	2,4E+05	1,8E+03	2,3E+06	3,3E+06	6,9E+05	5,6E+07	1,5E+08
37	1,1E+04	8,1E+01	1,0E+05	1,5E+05	1,5E+04	1,2E+06	3,3E+06
38	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
39	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
40	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
41	7,2E+04	5,4E+02	6,8E+05	9,8E+05	1,4E+06	1,1E+08	3,0E+08
42	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
43	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
44	4,5E+04	3,4E+02	4,3E+05	6,2E+05	1,2E+06	9,3E+07	2,5E+08
45	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
46	1,1E+04	8,1E+01	1,0E+05	1,5E+05	2,0E+05	1,6E+07	4,3E+07
47	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
48	9,0E+04	6,7E+02	8,5E+05	1,2E+06	1,3E+05	1,0E+07	2,8E+07
49	6,5E+04	4,9E+02	6,1E+05	8,8E+05	2,1E+05	1,7E+07	4,7E+07
50	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
Tt	2,3E+06	1,7E+04	2,2E+07	3,1E+07	9,0E+06	7,3E+08	2,0E+09

Where: In: Industry; P: Parboiled rice; \overline{F}_{CH_4} : Flow of methane; EE_{CH_4} : Electrical energy from CH_4 ; TE_{CH_4} : Thermal energy from CH_4 ; $F_{s_{\text{syngas}}}$: Flow of syngas; $EE_{s_{\text{syngas}}}$: Electrical energy from syngas; $TT_{GE/GA}$: Total thermal energy from genset and gasifier; TE: Total energy; Tt: Total; *WI: Without information; **EOL: Expired operating license; ***DO: Dismissed operating license; ****PL: Prior license expired.