

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA E
AMBIENTAL DO USO DO CONTEÚDO
RUMINAL BOVINO COMO BIOCOMBUSTÍVEL

André Pereira Rosa

Belo Horizonte
2009

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA E
AMBIENTAL DO USO DO CONTEÚDO
RUMINAL BOVINO COMO BIOCOMBUSTÍVEL**

André Pereira Rosa

André Pereira Rosa

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA E
AMBIENTAL DO USO DO CONTEÚDO
RUMINAL BOVINO COMO BIOCOMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Gilberto Caldeira Bandeira de Melo

Co-Orientador: Wagner Luiz Moreira dos Santos

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pelo dom da vida e por me amar incondicionalmente.

Aos meus maravilhosos pais que me incentivam em meus projetos e por viverem os meus sonhos como sendo os deles.

A minha irmã pelo carinho e cuidado de sempre.

A minha vó querida pelo seu colo de amor e ternura.

À toda a minha família, pelo incentivo e alegria das conversas nos poucos momentos que pudemos nos encontrar durante estes dois anos.

A minha querida prima Mônica pelas correções de português e pelos agradáveis momentos de convivência.

Aos meus amigos do DESA pelos bons momentos vividos, em especial à Uende, Margarita, Graziela, Ana Maria, Marília e Denis.

Aos amigos de república (Anderson, Arnaldo, Adieliton e Filipe) por serem ao mesmo tempo minha referência profissional e bons amigos.

Aos amigos da Fraternidade Pequena Via por me alimentarem em Deus e cuidarem de mim mesmo na distância. Aos amigos da Crisma pela compreensão e cumplicidade.

Aos amigos da EAB 2002 pelo incentivo e a certeza de que maior que a saudade e a distância é a amizade.

À agradável companhia do meu orientador e mestre Gilberto Caldeira, pela referência de profissional e pelas diversas qualidades admiráveis que possui como a sua simplicidade e serenidade.

Ao Artur da Engenho 9, pela atenção e surpreendente capacidade de mesclar profissionalismo e humanidade.

Ao co-orientador Wagner Luiz pela presteza e atenção sempre disponibilizadas.

Ao frigorífico Mafrial pela atenção e confiança em todos os momentos, em especial à figura de Lúcio Birro e ao amigo de coletas Stephan Côrrea.

Às boas referências de profissionais e princípios que sempre tive neste departamento, em especial ao carinho às professoras Liséte Lange e Sonaly Cristina e aos professores Leo Heller, Valter Lúcio e Marcon von Sperling.

À Professora Sílvia pela orientação em tantos pontos deste trabalho, além da agradável companhia e incentivo em todas as horas.

A todos os meus alunos que tinham a defesa de minha dissertação como uma data a ser sempre lembrada.

Às secretárias Iara e Cláudia pelo apoio.

Ao Júlio do departamento de Metalurgia pela atenção e ajuda em meus experimentos.

Às funcionárias Olívia, Norma, Camila e Danusa pelo profissionalismo e dedicação à esta pesquisa.

E a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

A busca de soluções no que tange o aproveitamento de resíduos industriais para fins energéticos já é uma realidade dentro de diversos setores, visto as vantagens quanto à redução do volume e melhoria no gerenciamento de resíduos, além da possibilidade de produção de energia buscando a substituição de outras fontes de energia. Em matadouros frigoríficos este cenário pode ser aplicado ao conteúdo ruminal proveniente do rúmen de bovinos. Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a viabilidade técnica e ambiental do uso do conteúdo ruminal (C.R) bovino como biocombustível, visto que os fatores limitantes para o uso deste resíduo se referem à elevada umidade e o potencial de formação de dioxinas e furanos, devido à presença de cloreto (sal mineral) usado na alimentação bovina. Duas coletas compostas foram realizadas em um matadouro frigorífico, houve a caracterização do C.R em quatro pontos na unidade, seguido de testes de queima para se determinar a melhor proporção de mistura com um combustível suplementar, seguido da determinação de alguns poluentes atmosféricos, dentre eles as dioxinas e furanos. Os resultados revelaram uma geração média de C.R após a prensa de deságüe de 24,7 kg/animal abatido, com uma geração prevista do resíduo de 3.360 t/ano. Dentre as principais características do material prensado tem-se um Poder Calorífico Inferior (PCI) de 16,67 MJ/kg. Para as condições naturais do material e da lenha utilizada para a alimentação das caldeiras estimou-se que 20 % da lenha poderia ser substituída pelo conteúdo ruminal prensado. A prensa operou com uma remoção média de líquido foi da ordem de 386,4 m³/ano. Quanto ao cloro presente no resíduo, determinou-se um teor de 0,15 % (m/m), abaixo de algumas especificações européias. No teste de queima, a proporção em massa considerada mais favorável à queima foi de 1 : 1 com o uso do cavaco termoprocessado. A umidade da mistura para o monitoramento dos poluentes atmosféricos foi de 35 %, além de um PCI de 16,58 MJ/kg. Dos poluentes monitorados, as concentrações de dioxinas e furanos e metais (Fe, Cu, Mg) ficaram abaixo dos padrões nacionais. Frente ao favorecimento no que se refere a questão ambiental a obtenção de créditos de carbono pode ser uma realidade. Para um período de projeto de 21 anos, estimou-se um CO₂e evitado de 37.303 t, em virtude do não envio do C.R ao aterro sanitário e interrupção da degradação anaeróbia do material; e uma receita bruta de R\$ 1.235.478. Conclui-se que o C.R pode ser utilizado para aproveitamento energético, embora se saiba da necessidade de remoção da umidade do biocombustível final e do controle operacional durante a queima do material.

ABSTRACT

The search for solutions to recovery waste for energy is already a reality in industries from different sectors, since the benefits in reducing the volume and improvement in waste management, besides the possibility of energy trying to replace other sources of energy. In slaughterhouses, this case can be applied to paunch from the rumen of cattle. This study aimed to evaluate the technical feasibility and environmental use of the paunch as biofuel. Potential problems can be related with the high humidity and the potential for formation of dioxins and furans, resulted from presence of chloride (mineral salt) used for feeding cattle. Two composite samples were taken in a slaughterhouse, the characterization of paunch were done in four points in the unit, followed by firing tests to determine the best proportion of mixing with a fuel supplement, in a next step was realized the determination of some pollutants, including dioxins and furans. The results showed an average generation of paunch for the unit after the press of drainage around 24,7 kg/animal slaughtered, with an expected generation of waste from 3,360 ts/year. Among the main features of the pressed material PCI was 16,67 MJ/kg. To the natural conditions of the material and the wood used to feed the boiler it was estimated that 20 % of wood could be replaced by pressed paunch. The press operated with efficiency of removal of liquid from 2,3 % and 17,6 % for the two days tracked, the average removal of liquid was around 386,4 m³/year. As the chlorine present in the residue, it was a content of 0,15 % (m/m), below some european specifications. In test firing, the proportion in the most favorable to the mass burning was 1 : 1 using the chip, the moisture of the mixture to the monitoring of air pollutants was 35 % and a PCI of 16,58 MJ/kg. Of the pollutants monitored, the concentrations of dioxins and furans and metals (Fe, Cu, Mg) were below national standards. The obtain carbon credits can be a reality. For a period of 21 years it was estimated of 37.303 t CO₂e avoided. Because of not sending the paunch to landfill, anaerobic degradation won't be happen in material, and with this project the gross income was estimated of R\$ 1.235.478. It follows that paunch can be used for energy, while the remotion of moisture in biofuel and the final operational control over the burning of the material is a necessity.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	IX
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1. OBJETIVO GERAL	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3. REVISÃO DE LITERATURA	3
3.1. MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA E A BIOMASSA	3
3.2. BIOMASSA	4
3.2.1. Características da Biomassa	5
3.2.1.1. Composição Imediata	5
3.2.1.2. Composição Elementar.....	6
3.2.1.3. Poder calorífico	7
3.2.2. Vantagens do uso de resíduos de biomassa como combustível.....	9
3.2.3. A biomassa brasileira e o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL)	10
3.3. O REBANHO BOVINO BRASILEIRO.....	11
3.4. RESÍDUOS GERADOS NO ABATE DE BOVINOS	12
3.5. DIOXINAS E FURANOS.....	14
3.5.1. Caracterização química e física.....	15
3.5.2. Processos de formação	16
3.5.2.1. 1ª via de formação.....	17
3.5.2.2. 2ª via de formação.....	17
3.5.2.3. 3ª via de formação.....	18
3.5.3. A Função do cloro na formação de dioxinas e furanos.....	19
3.5.4. Prevenção e redução da formação de PCDD/F	21
3.5.5. Normatização para emissões de dioxinas e furanos	22
3.5.5.2. Legislação da União Européia (UE).....	24
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	27
4.1 UNIDADE FRIGORÍFICA.....	27
4.1.1 Local da realização das coletas.....	27
4.1.2 Geração de energia térmica na unidade.....	28
4.1.2 Caracterização e amostragem do conteúdo ruminal.....	28
4.1.2.1. Coleta e caracterização das amostras.....	28
4.1.2.2. Determinação do conteúdo ruminal por animal.....	32
4.1.3. Análises Laboratoriais	33
4.1.3.1. Teor de Umidade.....	33
4.1.3.2. Teor de cinza	34
4.1.3.3. Teor de materiais voláteis.....	34
4.1.3.4. Teor de carbono fixo	35
4.1.3.4. Teor de cloro total no resíduo.....	35
4.1.3.5. Teor de cloreto no resíduo	36
4.2 TESTES DE QUEIMA.....	37
4.2.1. Proporção de mistura para o biocombustível.....	38
4.2.2. Monitoramento das emissões atmosféricas	39
4.3. ESTIMATIVA DO POTENCIAL DE COMBUSTÃO DO CONTEÚDO RUMINAL E A REDUÇÃO DE EMISSÃO DE GEE.....	42
4.3.1. O aterro sanitário	42
4.3.2. Geração de metano evitado pelo decaimento da biomassa através de processos de combustão, gaseificação e tratamento mecânico/térmico	43
4.3.2.1. Tecnologias previstas	43
4.3.2.2. Fronteiras do projeto	44
4.3.2.3. Emissões provenientes da atividade de projeto	44
4.3.2.4. Linha de base.....	45
4.3.2.5. Vazamento.....	48
4.3.3. Redução nas emissões com a atividade de projeto	48

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CONTEÚDO RUMINAL.....	49
5.1.1. <i>Avaliação da operação do conjunto rosca+prensa</i>	54
5.1.2. <i>Aproveitamento energético do conteúdo ruminal</i>	55
5.1.3. <i>Determinação das formas de cloro no resíduo</i>	57
5.1.3.1. Cloro Total	57
5.1.3.2. Cloretos	60
5.2. TESTE DE QUEIMA.....	61
5.2.1. <i>Determinação da proporção do biocombustível</i>	61
5.2.2. <i>Monitoramento das emissões atmosféricas</i>	63
5.3. REDUÇÃO NAS EMISSÕES DE GEE'S COM A ATIVIDADE DE PROJETO	69
6. CONCLUSÃO.....	71
7. SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES.....	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Oferta interna de energia, no Brasil e no Mundo	3
Figura 3.2: Fontes de biomassa	4
Figura 3.3: Relação entre a composição elementar e imediata de um combustível	5
Figura 3.4: Processos de transformação dos resíduos em biocombustível	10
Figura 3.5: Fórmula estrutural genérica das dioxinas e furanos	15
Figura 4.1: Foto aérea do matadouro frigorífico monitorado.	27
Figura 4.2: Caldeira utilizada para geração de energia térmica	28
Figura 4.3: Estoque de lenha para o consumo na caldeira	28
Figura 4.4: Homogeneização do conteúdo ruminal proveniente da sala de bucharia	29
Figura 4.5: Coleta do conteúdo ruminal na sala de bucharia	30
Figura 4.6: Saída da peneira rotativa	30
Figura 4.7: Entrada da prensa	30
Figura 4.8: Saída da prensa	30
Figura 4.9: Pontos avaliados nas dependências da unidade de Matadouro-Frigorífico	30
Figura 4.10: Material prensado	31
Figura 4.11: Líquido extraído da prensa	31
Figura 4.12: Tubulação para o líquido extraído	31
Figura 4.13: Coleta de conteúdo ruminal após a prensa	32
Figura 4.14: Carrossel com os frascos utilizados para a digestão das amostras	36
Figura 4.15: Amostras de conteúdo ruminal	36
Figura 4.16: Amostras para a determinação de cloretos	37
Figura 4.17: Agitação das amostras no Shaker para a solubilização de cloretos	37
Figura 4.18: Estocagem do conteúdo ruminal prensado para o teste de queima	37
Figura 4.19: Cavado de madeira termoprocessado	38
Figura 4.20: Material utilizado no teste de queima	38
Figura 4.21: Quarteamento do material para análises em laboratório	38
Figura 4.22: Combustor utilizado no teste de queima.	39
Figura 4.23: Teste de queima para a proporção 3:1.	39
Figura 4.24: Secagem da mistura do biocombustível antes do teste de queima	40
Figura 4.25: Sondas instaladas na chaminé para o monitoramento dos poluentes durante o teste de queima do biocombustível	41
Figura 4.26: Alimentação do combustor com a mistura	41
Figura 4.27: Monitoramento dos poluentes pela empresa de consultoria ambiental	41
Figura 4.28: Separação manual da mistura coletada no teste de queima	42
Figura 4.29: Aterro sanitário municipal de Governador Valadares	43
Figura 4.30: Descarregamento de conteúdo ruminal no aterro	43
Figura 5.1: Distribuição de massa seca e umidade para os pontos 3 e 4 – 1° coleta.	51
Figura 5.2: Distribuição de massa seca e umidade para os pontos 3 e 4 – 2° coleta.	52
Figura 5.3: Composição imediata média para o conteúdo ruminal nos quatro pontos de coleta.	53
Figura 5.4: Distribuição de massas em P3 e P4 para a média das duas coletas	54
Figura 5.5: Resultados da cromatografia iônica para a determinação de cloro total no conteúdo ruminal seco (pós-prensa)	59
Figura 5.6: Box-plot para as concentrações de cloreto no conteúdo ruminal	61
Figura 5.7: Emissões evitadas (CO ₂ e.) durante 21 anos de projeto para o matadouro avaliado	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição imediata da biomassa (base seca)	6
Tabela 3.2: Relações entre as diversas bases para um combustível	6
Tabela 3.3: Composição elementar da biomassa (base seca)	7
Tabela 3.4: Poder calorífico inferior da biomassa (base seca)	8
Tabela 3.5: Dados de população do rebanho bovino brasileiro (2003-2007)	12
Tabela 3.6: Produtos e subprodutos do abate de um bovino de 400 kg	14
Tabela 4.1: Análises previstas para a caracterização do conteúdo ruminal	32
Tabela 5.1: Abate de bovinos e determinação do conteúdo ruminal (kg) por animal abatido	49
Tabela 5.2: Estimativa da massa de conteúdo ruminal (C.R) gerado para o ano de 2008.	49
Tabela 5.3: Resultado das análises para o primeiro dia de coleta nos quatro pontos avaliados.	50
Tabela 5.4: Composição imediata e umidade para a média dos dois dias de coleta.	51
Tabela 5.5: Resultados dos teores de cloro total no conteúdo ruminal (base seca)	53
Figura 5.6: Resultados da cromatografia iônica para a determinação de cloro total no conteúdo ruminal seco (pós-prensa).	57
Tabela 5.7: Concentração de cloreto presentes nos três tipos de massas avaliadas	60
Tabela 5.8: Porcentagem de cloreto nas massas avaliadas	61
Tabela 5.9: Características de diferentes proporções de biocombustível (C.R + cavaco)	62
Tabela 5.10: Caracterização do biocombustível utilizado para o teste de queima definitivo.	63
Tabela 5.11: Caracterização das parcelas de cavaco e C.R usados como biocombustível	65
Tabela 5.12: Resultado dos parâmetros monitorados para o teste de queima do dia 10/06.	65
Tabela 5.13: Cálculo do CO ₂ e evitado e do lucro gerado com a implantação da atividade de projeto no matadouro avaliado.	70

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABIEC – Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA – análise de variância

CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COP – Conference of the Parties

CO₂e – CO₂ equivalente

C.R – conteúdo ruminal

CRE – certificado de redução de emissões

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

DOC – degradable organic carbon

DQO – demanda química de oxigênio

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

FDA – fibra de detergente ácido

FDN – fibra de detergente neutro

FINEP – Financiadora de estudos e projetos

GEE's – gases de efeito estufa

GWP – global warming potencial

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change

MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

ONU – Organização das Nações Unidas

PCDD – Polychlorinated-p-dibenzodioxins

PCDF – Polychlorinated-pdibenzofurans

PCDD/F – Polychlorinated-p-dibenzodioxins e Polychlorinated-pdibenzofurans

PCI – poder calorífico inferior

PCS – poder calorífico superior

pH – potencial hidrogeniônico

POP – poluente orgânico persistente

PVC – policloreto de vinila

RCG – reed canary grass

RDF – refused derived fuel

SCGRS – Sistema Compartilhado de Gestão de Resíduos Sólidos para as Indústrias de Abate Frigorífico da Região Metropolitana de Belo Horizonte

TEQ – total de toxicidade equivalente

UE – União Européia

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

USEPA – United States Environmental Protection Agency

UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change

WHO – World health organization

F – carbono fixo

V – carbono volátil

A – cinzas

W – umidade

1. INTRODUÇÃO

O conteúdo ruminal é o resíduo de maior relevância gerado em matadouros frigoríficos de bovinos, requerendo assim, especial atenção ao que se refere a seu gerenciamento, devido à elevada umidade do material e dificuldade de destino. Sua composição é de forrageiras (capim) parcialmente digeridas, utilizadas na alimentação animal, e sal mineral, fornecido como complemento alimentar aos animais.

Uma alternativa viável seria seu aproveitamento energético, visando suprir uma parcela da energia consumida em caldeiras da indústria. Entretanto, o fator limitante dessa aplicação corresponde ao seu elevado teor de água e ao potencial de geração de dioxinas e furanos resultantes da combustão do conteúdo ruminal. Isso deve-se às condições de temperatura durante e após a queima e presença do elemento cloro. Alternativas devem ser buscadas com o intuito de potencializar o uso do resíduo como biocombustível.

Nesse contexto, insere-se como alternativa a instalação do processo de prensagem, que busca reduzir a umidade do material e extrair junto ao líquido o cloro inorgânico. Este por sua vez, é solúvel e sua remoção pode viabilizar a combustão. Em adição, a aprovação do aproveitamento energético deste resíduo pelos órgãos ambientais toma como base padrões de lançamento de dioxinas e furanos.

Uma vez revelado o potencial de aproveitamento energético do resíduo, esse pode ainda agregar outras vantagens. Em situações onde o conteúdo ruminal era destinado a aterros sanitários, a obtenção de créditos de carbono passa a ser uma alternativa. A mudança de destino deixará de causar, pelo processo de digestão anaeróbia, a liberação de gases de efeito estufa (GEE's) ao ambiente, com destaque às emissões de metano. As emissões evitadas podem ser calculadas e validadas junto ao UNFCCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*), e reguladas pelo Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), no qual o Brasil se insere. Em etapa seguinte, a geração e a venda de créditos de carbono, mediante monitoramento, podem trazer benefício econômico ao estabelecimento.

Diante dessa discussão, o presente trabalho busca em linhas gerais avaliar e verificar a viabilidade técnica do conteúdo ruminal como biocombustível. Agregando um estudo sobre a influência da concentração de cloro (presente no resíduo) e regulação da combustão com o objetivo de evitar a formação de dioxinas e furanos em desacordo com os parâmetros legais.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade técnica e ambiental da produção de biocombustíveis a partir da utilização do conteúdo ruminal de bovinos abatidos em matadouros frigoríficos.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar quimicamente o conteúdo ruminal, assim como avaliar a quantidade de sua geração;
- Avaliar os limites de cloro presentes no combustível e as emissões atmosféricas no processo de combustão à luz da legislação ambiental;
- Avaliar a eficiência do processo de prensagem a fim de viabilizar o uso do conteúdo ruminal bovino como biocombustível;
- Estudar o potencial de redução das emissões de GEE's e a geração de créditos de carbono para a unidade frigorífica monitorada no projeto.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Matriz energética brasileira e a biomassa

A matriz energética de um país se relaciona com a variedade de recursos energéticos existentes e dentro desse contexto, a oferta interna de energia é vinculada à quantidade de energia disponibilizada para ser transformada ou para consumo final, incluindo as perdas posteriores na distribuição (EPE, 2008).

No Brasil, de acordo com dados preliminares do balanço energético nacional para o ano base de 2007, a fração renovável da matriz energética corresponde a 46,0 %, contra 54,0 % de participação da parcela não renovável, sendo a energia total produzida no país apenas 2 % da mundial. No cenário mundial, a fração renovável na matriz energética é mais reduzida: apenas 12,7 %, tendo como base o ano de 2006 (EPE, 2008). Na figura 3.1 são apresentadas maiores informações sobre as fontes que integram a matriz energética nacional e mundial.

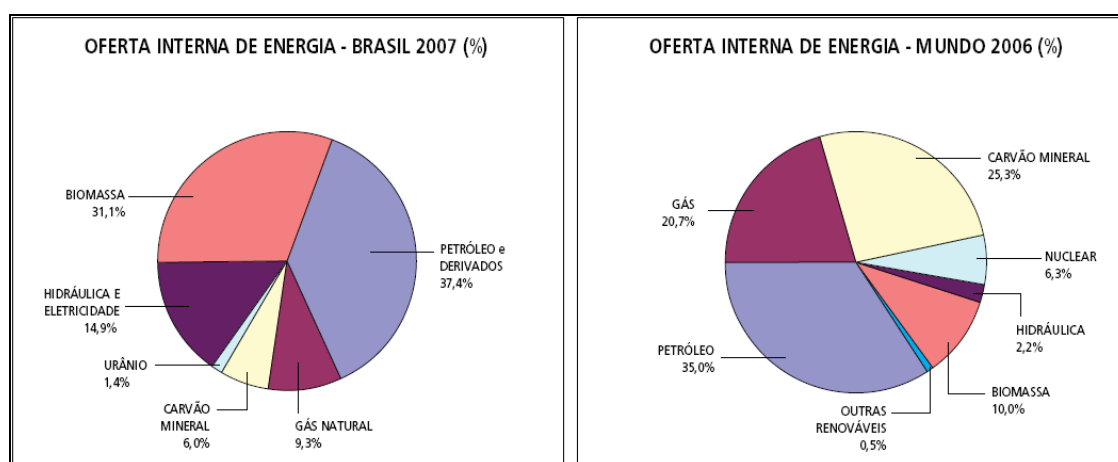


Figura 3.1: Oferta interna de energia, no Brasil e no Mundo
Fonte: EPE (2008)

Dentro do setor brasileiro de energia elétrica a fonte predominante é a renovável, com a maior contribuição proveniente do potencial hidráulico (77 %) seguida da biomassa (4,1 %) e eólica (0,1 %). Fica evidente o aumento da contribuição da biomassa na matriz energética nacional. Para o ano de 2007 verificou-se um acréscimo de contribuição para este setor de 7,9 % em relação ao ano anterior (EPE, 2008).

Na avaliação nacional do consumo energético, o setor industrial é o que mais demanda energia (40,6 %), sendo a principal fonte a biomassa (lenha e bagaço de cana), representando 27 % de todo o montante (EPE, 2008).

De acordo com o relatório decenal da Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE) que fornece projeções para o consumo energético final, excluindo-se o consumo do setor energético para o período de 2008 a 2017, as fontes renováveis e menos poluentes na matriz de consumo energético, como resíduos de biomassa, merecem destaque, estimando-se um aumento de 5,1 % para o período, em detrimento dos derivados de petróleo, com previsão de aumento de 3,3 %, e de 0,1 % para o consumo da lenha (EPE, 2008).

3.2. Biomassa

A biomassa pode ser definida como sendo toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal com potencial de conversão em energia (COELHO, 1982). A biomassa originária de fontes renováveis, quando utilizada para a geração de energia, com o intuito de substituição dos combustíveis fósseis, parcial ou totalmente, é denominada biocombustível (BRASIL, 2005).

Segundo Lora (1997), o termo biomassa abrange a matéria vegetal criada pela fotossíntese e seus derivados, tais como: resíduos florestais e agrícolas, resíduos animais e a matéria orgânica biogênica contida nos resíduos domésticos e municipais. Para Cortez *et al.* (2008) as principais biomassas no Brasil são os resíduos vegetais, industriais, animais e florestais e os resíduos sólidos urbanos. A figura 3.2 apresenta um esquema ilustrativo, com as possíveis fontes de biomassa.

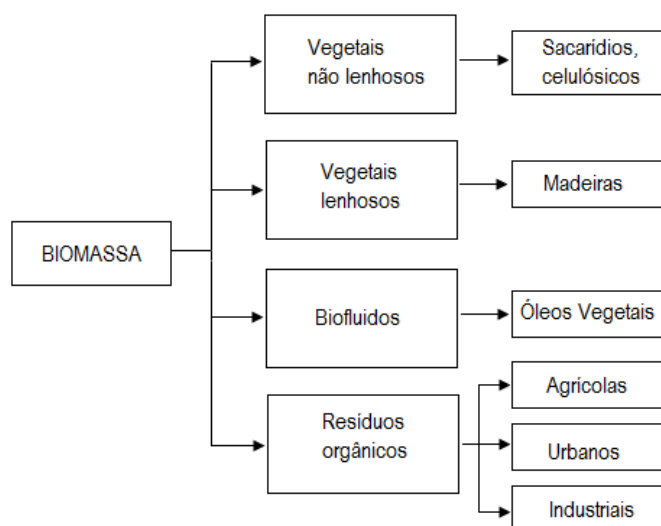


Figura 3.2: Fontes de biomassa
Fonte: Cortez *et al.* (2008)

3.2.1. Características da Biomassa

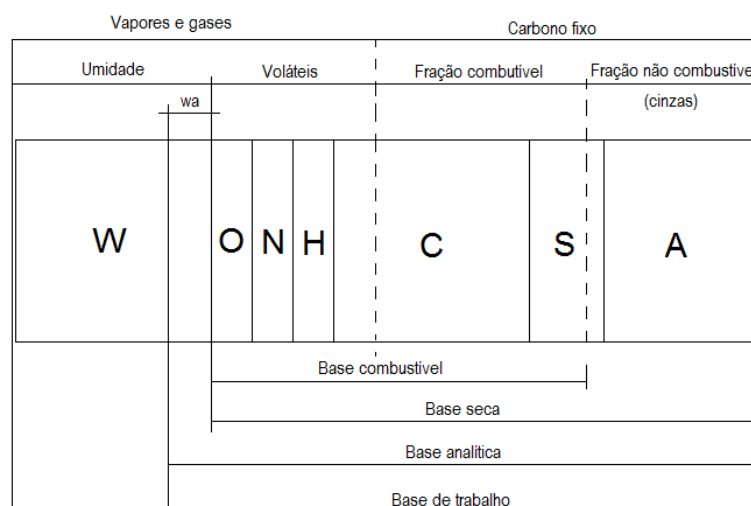
Com o objetivo de determinar o potencial de um combustível faz-se necessário o conhecimento de suas características químicas e térmicas fundamentais, sendo expressa através da composição imediata, composição elementar e do poder calorífico.

3.2.1.1. Composição Imediata

Este conceito refere-se à constituição em porcentagem de massa das parcelas de carbono fixo, sólidos voláteis, umidade e cinzas que podem ser obtidas através de um ensaio térmico sob condições controladas.

A fração volátil desempenha uma importante função durante a ignição e nas etapas iniciais de combustão da biomassa (CORTEZ *et al.*, 2008), enquanto que as cinzas resultam como subproduto do processo de queima e o carbono fixo está diretamente relacionado com o potencial de combustão e de carbonização por pirólise. Em geral, os voláteis representam mais de 70 % da biomassa seca, o carbono fixo está em torno de 20 % e o teor de cinzas raramente ultrapassa 2 % (WANDER, 2001).

No esquema abaixo (Figura 3.3) é apresentada a relação entre as composições imediata e elementar em um combustível. Na tabela 3.1 são apresentados valores típicos de composição imediata para algumas fontes de biomassa.



(W) umidade, (O) oxigênio, (N) nitrogênio, (H) hidrogênio, (C) carbono, (S) enxofre, (A) cinzas, (wa) umidade da amostra nas condições de campo

Figura 3.3: Relação entre a composição elementar (ao centro) e imediata (acima) de um combustível, expressa em diversas bases

Fonte: Cortez *et al.* (2008)

Os dados da composição imediata podem ser expressos de diversas formas; sendo a base analítica correspondente à análise sem a umidade externa (perdida até o transporte ao

laboratório), a base seca exclui qualquer tipo de umidade e a base combustível considera apenas os principais componentes do material a ser oxidado, portanto, sem umidade e cinzas. Para a devida conversão das bases que o combustível pode assumir, Soler & Lora (1991) *apud* Cortez *et al.*(2008) apresentam a relação apresentada na tabela 3.2.

Tabela 3.1: Composição imediata da biomassa (base seca)

Tipo de biomassa	Composição imediata (%)		
	Voláteis	Fixos	Cinzas
Pínus	82,5	17,7	0,3
Eucalipto	81,4	17,8	0,8
Casca de arroz	65,5	16,7	17,9
Bagaço de cana	73,8	15,0	11,3
Casca de coco	68,0	23,8	8,3
Sabugo de milho	80,1	18,5	1,4
Ramos de algodão	73,3	21,2	5,5

Fonte: Jenkins (1990) *apud* Cortez *et al.*(2008)

Tabela 3.2: Relações entre as diversas bases para um combustível

Base de trabalho que se tem como dada	Base do combustível que se deseja obter		
	trabalho	seca	combustível
trabalho	1	$(100 - W^t)/100$	$(100 - W^t - A^t)/100$
seca	$(100 - W^t)/100$	1	$(100 - A^s)/100$
combustível	$(100 - W^t - A^t)/100$	$(100 - A^s)/100$	1

(A) cinzas, (W) umidade, (t) trabalho, (s) seco

Fonte: Soler & Lora (1991) *apud* Cortez *et al.*(2008)

3.2.1.2. Composição Elementar

Esta composição retrata a constituição do material, em porcentagem de massa, dos elementos: carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N), além dos constituintes umidade (W) e material residual (cinzas). Esta determinação é a característica técnica mais relevante dos combustíveis, por constituir a base para análises dos processos de combustão, tais como o cálculo dos volumes de ar, gases e entalpia, a fim de se obter o poder calorífico do combustível (CORTEZ *et al.*, 2008). Verifica-se que a maior contribuição, em porcentagem, é da parcela de carbono, hidrogênio e oxigênio. Na Tabela 3.3 é apresentada a composição elementar para alguns tipos de biomassa.

Tabela 3.3: Composição elementar da biomassa (base seca)

Tipo de biomassa	Composição elementar (%)					
	C	H	O	N	S	A
Pínus	49,3	6,0	44,4	0,06	0,03	0,3
Eucalipto	49,0	5,9	44,0	0,30	0,01	0,72
Casca de arroz	41,0	4,3	35,9	0,40	0,02	18,34
Bagaço de cana	44,8	5,4	39,6	0,38	0,01	9,79
Casca de coco	48,2	5,2	33,2	2,98	0,12	10,25
Sabugo de milho	46,6	5,9	45,5	0,47	0,01	1,40
Ramos de algodão	47,1	5,4	40,8	0,65	0,21	5,89

(C) carbono, (H) hidrogênio, (O) oxigênio, (N) nitrogênio, (S) enxofre, (A) material residual

Fonte: Jenkins (1990) *apud* Cortez *et al.*(2008)

Essa composição é determinada por ensaios em laboratório, embora possa ser estimada de forma empírica. De acordo com Parikh *et al.* (2007), através de estudos que buscaram uma correlação entre as composições imediata e elementar para mais de 100 tipos de biomassa, o cálculo dos teores de carbono, hidrogênio e oxigênio pode ser realizado conforme demonstrado pelas equações 3.1 a 3.3.

$$C = 0,637F + 0,455V \quad \text{(Eq. 3.1)}$$

$$H = 0,052F + 0,062V \quad \text{(Eq. 3.2)}$$

$$O = 0,304F + 0,476V \quad \text{(Eq. 3.3)}$$

Onde:

F = % de carbono fixo, base seca;

V = % de carbono volátil, base seca;

C = % de carbono, base seca;

H = % de hidrogênio no material, base seca;

O = % de oxigênio no material, base seca.

3.2.1.3. Poder calorífico

O poder calorífico corresponde à energia liberada na forma de calor após a combustão completa de um material combustível. O poder calorífico inferior (PCI) expressa a geração de energia, não se considerando o calor latente de condensação do vapor de água dos produtos da combustão; e o poder calorífico superior (PCS), quando o calor latente é incluído. De maneira simplificada, pode-se dizer que o PCI refere-se ao calor efetivamente possível de ser utilizado nos combustíveis, enquanto que o PCS é em torno de 10 a 20 % mais elevado; como o calor de condensação da umidade dos gases é tecnicamente irrecuperável, parece ser preferível o uso do PCI (NOGUEIRA & LORA, 2003).

A determinação deste parâmetro pode ser teórica, através do conhecimento da análise elementar ou imediata do combustível ou dada de forma experimental com o uso de uma bomba calorimétrica. O poder calorífico é expresso, de forma mais usual, em kJ/kg ou J/g. Parikh *et al.* (2005) estimam o PCS através de uma correlação empírica utilizando 100 tipos de combustíveis sólidos (Equação 3.4). Cortez *et al.* (2008) propõem o cálculo do PCI, base de trabalho, através do uso da composição elementar, como mostrado na equação 3.5.

$$PCS = 0,3536F + 0,1559V - 0,0078C \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde:

PCS = poder calorífico superior (MJ/kg);

F = % carbono fixo, base seca;

V = % carbono volátil, base seca;

C = % cinzas, base seca.

$$PCI = 339C + 10,30H - 109(O - S) - 24W \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Onde:

PCI = Poder calorífico inferior, base de trabalho (MJ/kg);

C = % de carbono no material, base de trabalho;

H = % de hidrogênio no material, base de trabalho;

O = % de oxigênio no material, base de trabalho;

S = % de enxofre no material, base de trabalho;

W = % de umidade no material, base de trabalho.

Na tabela 3.4 são apresentados os valores de PCI para algumas fontes de biomassa. Entretanto, sabe-se que o valor quantitativo deste parâmetro pode variar de acordo com a sua composição imediata e teores de umidade da biomassa.

Tabela 3.4: Poder calorífico inferior da biomassa (base seca)

Tipo de biomassa	Poder Calorífico Inferior (PCI) MJ/kg
Lenha seca ao ar	8,2
Esterco	13,6
Bagaço	8,4
Casca de coco	16,7
Casca de café	13,4
Capim elefante	15,1
Bagaço de cana	17,3

Fonte: ONU (1987)

Diante da variação de PCI com a umidade, Cortez *et al.* (2008) apresentam um modelo para a conversão do PCS (base seca) para o PCI (base de trabalho), como segue na equação 3.6.

$$PCI^t = [(PCS^s - \lambda.(r+0,09.H^s)).(100-W^t)/100] \quad \text{(Eq. 3.6)}$$

Onde:

PCI^t = poder calorífico inferior, base de trabalho;

PCS^s = poder calorífico superior, base seca;

λ = calor latente da água (2,31 MJ/kg a 25 °C);

$r = W^t/(100-W^t)$;

W^t = umidade na base de trabalho;

H^s = % de hidrogênio, base seca.

3.2.2. Vantagens do uso de resíduos de biomassa como combustível

Os investimentos na produção e comercialização de biocombustíveis, os quais fazem uso de variados tipos de biomassa como fontes de energia, têm sido evidentes nas últimas décadas com o intuito de reduzir a dependência de fontes de combustível fóssil. De acordo com Lora (2001), o uso da biomassa como combustível pode apresentar as seguintes vantagens: (i) é uma fonte de energia renovável e a sua utilização de maneira sustentável não contribui para o acréscimo da concentração de CO₂ na atmosfera e, conseqüentemente, para o efeito estufa; (ii) a substituição de combustíveis fósseis pela biomassa representa uma redução líquida das emissões de CO₂; (iii) as emissões de óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e de particulados são muito menores que as emissões oriundas da utilização de óleo combustível e carvão mineral.

Entretanto, nem todas as fontes de biomassa mostram-se sustentáveis, havendo a possibilidade de geração de mais efeitos negativos que positivos, quando de sua substituição por combustíveis fósseis. De acordo com Fargione *et al.* (2008), o potencial do uso de biocombustíveis é mais favorável quando se faz uso de resíduos como matéria-prima ou pelo uso de culturas plantadas em áreas não desmatadas.

A queima direta desses resíduos proporciona custo reduzido para o calor gerado e custo de geração de energia mais competitivo, muito embora apresente baixo rendimento térmico em função da umidade. No entanto, esse baixo rendimento é compensado pela facilidade de obtenção do combustível a um custo mínimo (PINHEIRO *et al.*, 2005).

A transformação da biomassa em biocombustível pode ser realizada através do uso de diferentes tecnologias. Com especial destaque para a biomassa vegetal, Quirino (2000) propõe um esquema simplificado dos processos de conversão (Figura 3.4).

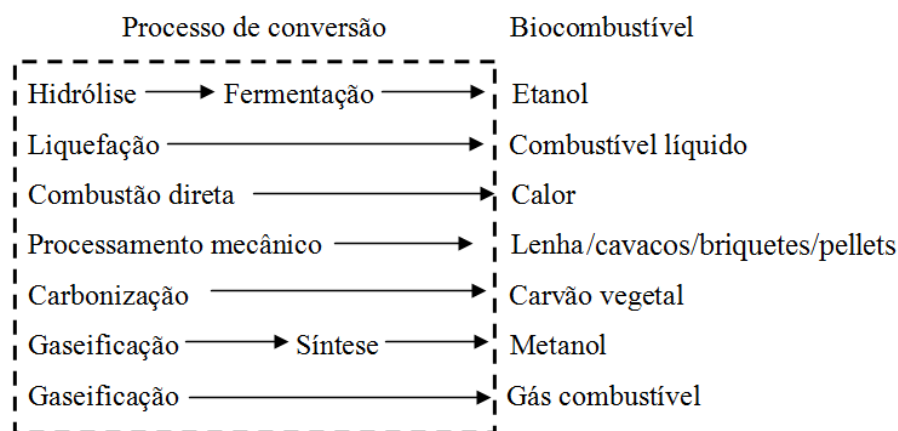


Figura 3.4: Processos de transformação dos resíduos em biocombustível
 Fonte: Quirino (2000) adaptado

Uma outra vertente do uso de biomassa para a geração de energia recebe o nome de RDF (*Refused Derived Fuel*) compreendendo o uso de uma vasta gama de resíduos que após pré-processamento são utilizados como combustível em caldeiras ou fornos; possuem características de elevado poder calorífico e geralmente são comercializados na forma de *pellets*. Dentre os materiais podem-se destacar os resíduos sólidos urbanos, lodo, resíduos industriais perigosos e resíduos de biomassa.

3.2.3. A biomassa brasileira e o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL)

O processo natural denominado efeito estufa oferece condições apropriadas para a sobrevivência dos seres vivos no planeta Terra. Entretanto, as concentrações de Gases de Efeito Estufa (GEE's) na atmosfera aumentaram drasticamente nestes últimos séculos, acarretando também um aumento de temperatura, no período de 1850 a 2005, em torno de 0,76 °C (IPCC, 2007).

Dentro desta realidade, no ano de 1992, na cidade do Rio de Janeiro, 150 países assinaram um acordo multilateral intitulado Convenção Quadro das Nações Unidas para as Mudanças Climáticas ou UNFCCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*) com vistas à redução de emissões de gases de efeito estufa com base nas emissões do ano de 1990.

A partir de então têm sido realizadas conferências das partes (COP) buscando-se a determinação de metas de redução e normatização para tal fim. A convenção e os governos

nacionais contam ainda com o IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) criado no ano de 1988 com a função de apoio através de trabalhos científicos.

Na terceira reunião (COP 3), os 165 Estados assinaram o Protocolo de Quioto, o qual prevê a redução das emissões de GEE em pelo menos 5 % dos níveis de 1990 entre 2008 e 2012. Os países foram subdivididos em dois grupos: Anexo I (países desenvolvidos com metas de redução de 5,2 % dos GEE's tendo como ano base as emissões de 1990) e Anexo II (países em desenvolvimento, sem obrigatoriedade na redução de emissões) (UNFCCC, 1997). Entretanto o protocolo apenas entrou em vigor no primeiro semestre de 2005.

Dentre os mecanismos de flexibilidade definidos no Protocolo de Quioto a serem utilizados para o cumprimento dos compromissos da Convenção, pode-se destacar o MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo), o qual prevê a geração e a comercialização dos certificados de redução de emissões (CRE) para projetos que reduzam as emissões de GEE's quando comparadas as suas emissões na ausência do projeto (linha de base).

Atualmente o MDL envolve a participação de 72 nações, estimando-se a redução de emissões da ordem de 4,9 bilhões de toneladas de CO₂ equivalente (CO₂e) e com a participação de mais de 3.981 atividades de projeto¹. Os países com o maior número de atividades de projetos são a China (1.413) e a Índia (1.118) (UNFCCC, 2008).

O Brasil mantém-se como a terceira nação em número de atividades de projeto, sendo responsável por reduções estimadas da ordem de 322 milhões de toneladas de CO₂e, 6 % do total mundial, e 318 atividade de projetos. Do montante dos projetos brasileiros, 50 % estão dentro do escopo setorial de energia renovável, 15 % suinocultura e 13 % classificados como troca de combustível fóssil (UNFCCC, 2008).

3.3. O rebanho bovino brasileiro

A pecuária de corte brasileira ocupa posição de destaque no mercado mundial, de acordo com dados da Associação Brasileira das Indústrias de Exportação de Carnes (ABIEC). Desde o ano de 2004 o Brasil se estabeleceu como o maior exportador de carne bovina, ultrapassando países como Austrália e Estados Unidos; nesse mesmo ano, tornou-se também o segundo maior produtor de carne bovina, atrás apenas dos Estados Unidos.

¹ Para a obtenção dos créditos de carbono, as atividade de projeto podem trabalhar sobre dois cenários; o primeiro é o prazo de 10 anos para projetos com período fixo ou de 7 anos para projetos de período renovável, podendo esses serem renováveis por no máximo três períodos de 7 anos totalizando 21 anos.

De acordo com Horta (2004) a bovinocultura de corte tem grande potencial para continuar em crescimento, sendo favorecida por vários fatores. Desde sua dimensão territorial, com grandes propriedades em regiões de terras produtivas, condições climáticas favoráveis até sua composição genética. Na tabela 3.5 é apresentado o crescimento do rebanho bovino brasileiro para o período de 2003 a 2007.

Tabela 3.5: Dados de população do rebanho bovino brasileiro (2003-2007)

Dados	2003	2004	2005	2006*	2007**
População (milhões de habitantes)	177	180	183	185	188
Rebanho bovino (milhões)	179	182	184	187	189
Taxa de abate (%)	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22
Abate (milhões)***	38	41	43	44	45
Exportação (US\$ milhões)	1.510	2.457	3.033	3.800	4.552
Importação (US\$ milhões)	60	72	80	63	210

*Preliminar ** Estimativa *** Em abastecimentos sob o serviço de inspeção federal (SIF).

Fonte: ABIEC (2007)

Desde o ano de 2001 a taxa de crescimento do rebanho bovino vem se apresentando maior que a população brasileira. De acordo com ABIEC (2007), a taxa brasileira de abate se estabilizou em 22 %, entretanto, encontra-se aquém de outros países, como Argentina e Uruguai, com 26 e 30 % de desfrute, respectivamente. O consumo *per capita* brasileiro é de 36,7 kg de carne por ano, ficando atrás apenas da Argentina.

Na esfera regional, os maiores produtores são o Centro-Oeste (32 %), seguido pelo Sudeste (21 %), Sul (14 %), Nordeste (15 %) e Norte, com 18 % do rebanho nacional (IBGE, 2006). O estado de Minas Gerais ocupa posição de destaque na região Sudeste, apresentando um rebanho efetivo de 60 % dentre os quatro estados, totalizando 20.991.678 de cabeças em 2006 (IBGE, 2006), o que corresponde a 12 % do rebanho nacional.

3.4. Resíduos gerados no abate de bovinos

Acompanhando a tendência de crescimento do rebanho bovino, fica evidente a maior geração de resíduos provenientes da atividade de pecuária, esses gerados em várias etapas, com especial destaque à produção nos matadouros frigoríficos.

A produção de carne bovina pode ser dada através da criação intensiva ou extensiva do rebanho. Nas duas vertentes, o animal tem como base alimentar o capim, permitindo o seu desenvolvimento. Como suplemento nutricional é de rotina o fornecimento para o rebanho do sal grosso, composto pelos íons sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-), desempenhando, dentre outras, as

funções fisiológicas de manutenção da pressão osmótica e permitindo as contrações musculares através da transmissão dos impulsos nervosos (CARVALHO *et al.*, 2003).

Após a engorda os animais são destinados ao abate, havendo dentro desta tipologia várias unidades e etapas para o beneficiamento da carne visando o mercado e a garantia da segurança e qualidade do produto.

Durante o processamento do animal, podem se destacar nos setores industriais a geração das frações sólidas e líquidas mais relevantes: a sala de bucharia e a unidade de sangria, respectivamente. De acordo com Bartels (1980) são coletados em média 4,42 litros de sangue por 100 kg de peso vivo animal, caracterizando a linha “vermelha”. Os resíduos gerados principalmente na sala de bucharia e nos currais compõem a linha “verde”.

O material retirado do esvaziamento do estômago bovino (rúmen) é denominado conteúdo ruminal e sua geração é relevante. Para cada animal abatido são retirados em média 23 kg de material *in natura* (SCGRS, 2002). Este órgão pode se expandir até a capacidade de 300 litros em um animal adulto (LEWIS & ANNISON, 1959), sendo este ambiente ácido, com pH variando de 5,5 a 7,0 e temperatura interna na faixa de 38 a 42 °C (SILVA & LEÃO, 1979).

Em adição, o rúmen é uma complexa estrutura de conteúdo heterogêneo, composto basicamente de microrganismos em suspensão no líquido livre, uma massa sólida de alimento em digestão e uma fase gasosa contendo CH₄, H₂ e CO₂ (HOBSON & STEWART, 1997).

Devido ao estágio da digestão, esse resíduo encontra-se em uma etapa intermediária, não sendo caracterizado como capim e/ou esterco. O volume do resíduo produzido é significativo e demanda gastos em seu gerenciamento, além do desperdício de seu potencial energético diante da elevada composição ligno-celulósica do mesmo. De acordo com o dado da população bovina (ABIEC, 2007), para o ano de 2007, estimou-se o abate de 45 milhões de cabeças de gado. Considerando-se uma geração de 23 kg de resíduo por bovino abatido, avalia-se uma geração de 1.035 Mt de conteúdo ruminal para este período.

De acordo com Pacheco (2006), o conteúdo ruminal corresponde ao principal resíduo em matadouros frigoríficos de bovinos, com uma geração média de 26 kg para um animal de 400 kg (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 Produtos e subprodutos do abate de um bovino de 400 kg

Constituintes	Peso (kg)	Porcentagem (%)
Carne desossada	155	39
Material não comestível para graxaria *	152	38
Couro	36	8
Vísceras comestíveis **	19	5
Resíduos		
Sangue	12	3
Conteúdo ruminal	26	7

ossos, gordura, cabeça, partes condenadas, etc. ** língua, fígado, coração, rins, etc.

Fonte: Pacheco (2006)

Para Melo *et al.* (2004), o volume médio de conteúdo ruminal gerado em cinco unidades frigoríficas, de médio e grande porte, monitoradas na região metropolitana de Belo Horizonte corresponde a 35,6 litros de resíduo por cabeça, totalizando um geração de 32 m³ diários, com umidade de 97 %, sólidos voláteis (86,3 %), sólidos fixos (13,7 %) e uma concentração média de cloreto no conteúdo ruminal de 93,4 mg/L.

De forma complementar, em pesquisa realizada por Leite *et al.* (2002), avaliou-se as características do conteúdo ruminal quanto a alguns parâmetros físico-químicos. Os dados obtidos revelam o valor de umidade de 92,6 %, sólidos fixos (11,8 %), sólidos voláteis (88,2 %) e pH de 7,6.

Em virtude da elevada geração do conteúdo ruminal, algumas alternativas têm sido reavaliadas, visto que este resíduo é destinado, principalmente, para o uso agrícola ou enviado a aterros sanitários, muitos dos quais passam a não aceitá-lo. Dentre as alternativas propostas para o uso deste resíduo, destaca-se o aproveitamento desta fonte de biomassa através de seu aproveitamento energético nas unidades frigoríficas e substituição de outros combustíveis empregados. Essa geração de energia deve ser validada quanto aos potenciais problemas da geração de dioxinas e furanos, decorrentes da combustão de materiais com níveis de cloro. Para o caso avaliado, a fonte de cloro provém do sal utilizado como suplemento nutricional animal.

3.5. Dioxinas e furanos

As dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD - *polychlorinated-p-dibenzodioxins*) e os dibenzofuranos policlorados (PCDF - *polychlorinated-pdibenzofurans*), popularmente chamados de dioxinas e furanos, são duas classes de compostos aromáticos tricíclicos, de função éter, com estrutura quase planar e que possuem propriedades físicas e químicas semelhantes.

As dioxinas e furanos estão entre os Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) definidos pela Convenção de Estocolmo. Os POP são substâncias sintéticas, não biodegradáveis que se acumulam no ambiente e através da cadeia alimentar, representando risco à saúde humana e ao meio ambiente. Esses compostos ganham relevância quando da queima de materiais que os contenham, dentre outros elementos, o cloro.

3.5.1. Caracterização química e física

As dioxinas e furanos são compostos organoclorados, nos quais átomos de cloro se ligam aos anéis benzênicos. As fórmulas estruturais genéricas das dioxinas e furanos são representadas na Figura 3.5.

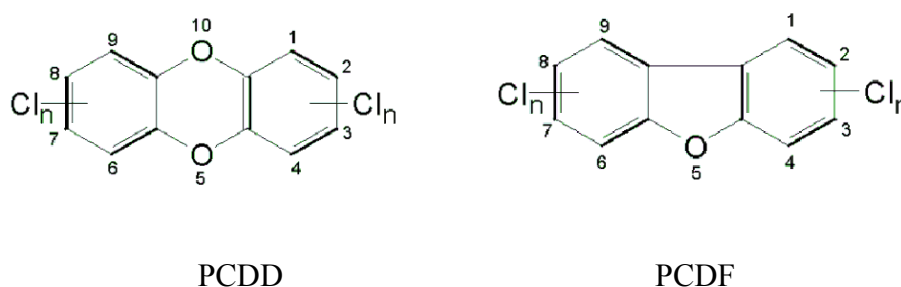


Figura 3.5: Fórmula estrutural genérica das dioxinas e furanos
Fonte: Assunção e Pesquero (1999)

Conforme demonstrado nas estruturas apresentadas acima, o número de átomos de cloro e a posição onde o mesmo se liga aos anéis benzênicos das dioxinas e furanos pode variar, formando um grande número de congêneres², sendo 75 para as dioxinas e 135 para os furanos, totalizando 210 compostos.

As dioxinas e furanos, assim como os outros poluentes orgânicos persistentes, tratados na Convenção de Estocolmo, possuem estabilidade, persistência, bioacumulação e transporte a longa distância. Propriedades que conferem o potencial de danos à saúde humana e ao meio ambiente por duas principais vias: ingestão direta destes componentes e a acumulação ao longo da cadeia alimentar, por processos alimentares (JONES, 1994).

As dioxinas e furanos são substâncias lipossolúveis com elevado grau de estabilidade química com o favorecimento à acumulação, uma vez que a taxa de lançamento dessas substâncias no ambiente é muito maior do que a taxa de degradação (USEPA, 2003).

² Denominação de um dado composto pertencente a uma classe de substância química. Neste caso, qualquer composto com 1 a 8 átomos de cloro, pertencente à classe das dioxinas ou dos furanos, corresponde a um congêner.

A persistência dos compostos, caracterizada pela dificuldade de degradação por meios biológicos, químicos ou por fotodegradação, pode ser reduzida por processos de transformação ambientais como biotransformação, oxidação abiótica, hidrólise e fotólise que são dependentes das condições ambientais e cuja eficiência depende ainda da estrutura molecular (USEPA, 2003).

3.5.2. Processos de formação

As dioxinas e furanos possuem a particularidade de não serem formados intencionalmente pelo homem, sendo subprodutos indesejados de vários processos envolvendo o cloro e seus subprodutos. De maneira geral pode-se citar os processos de produção de diversos produtos químicos, em especial os pesticidas, branqueamento de papel e celulose, incineração de resíduos, incêndios e processos de combustão, como no caso do aproveitamento energético de biomassa. A principal via de formação destes compostos é dada por processos de combustão (USEPA, 2003).

A condição básica para formação de dioxinas e furanos é a presença de átomos de carbono, oxigênio, hidrogênio e cloro. Em algum ponto do processo de síntese, os átomos de carbono precisam formar estruturas aromáticas. A formação destes compostos pode acontecer na câmara de combustão, com temperaturas típicas acima de 800° C, ou na etapa de pós-combustão em temperaturas mais reduzidas (200 - 600°C) (SHAUB & TSANG, 1983).

A formação de dioxinas e furanos para a combustão de resíduos sólidos urbanos pode ocorrer por três principais mecanismos, não sendo os mesmos, necessariamente, excludentes. Sendo esses, dados (i) pela presença de dioxinas e furanos, como contaminantes, no material orgânico em combustão, passando através da fornalha e emitidos sem qualquer alteração estrutural; (ii) produzidos durante a incineração, através de precursores aromáticos; (iii) através da formação de dioxinas e furanos pelo processo principal de quebra e rearranjo molecular das substâncias precursoras, sendo estas não diretamente relacionadas a esses compostos, como, por exemplo, íons cloreto inorgânico, plásticos e demais hidrocarbonetos clorados (LUSTENHOUSER *et al.*, 1980).

De forma especial, para o aproveitamento energético de resíduos de biomassa, com destaque para o conteúdo ruminal, são evidenciados o segundo e terceiro mecanismos de formação, em virtude da função do cloreto como precursor.

3.5.2.1. 1ª via de formação

Este mecanismo relaciona-se com a incompleta destruição das dioxinas e furanos presentes nos combustíveis, encontrados em reduzidas concentrações, não havendo destruição plena desses compostos no sistema de combustão, sendo esses emitidos à atmosfera sem qualquer transformação.

Entretanto, esse processo que permite a liberação de dioxinas e furanos tem sido descartado em casos em que a temperatura da câmara de combustão é alta o suficiente para destruir essas substâncias, como ocorre na incineração de resíduos com temperatura próxima ou acima de 900°C e tempo de residência elevado (1 a 2 segundos) (SCHAUB & TSANG, 1983). Outro fator apontado é que no balanço de massa em combustores, as concentrações dos poluentes no lançamento são mais elevadas em comparação à alimentação, evidenciando o processo predominante de síntese.

3.5.2.2. 2ª via de formação

Este mecanismo relaciona-se com a geração de dioxinas e furanos provenientes de etapas de quebra pelo processo térmico e rearranjos moleculares de precursores aromáticos originados durante a alimentação ou formados como produto da combustão incompleta.

A principal via de formação por esse mecanismo compreende a interação entre um precursor aromático e o cloro, ativado por um metal que catalisa a reação; a superfície das cinzas (*fly ash*) possui propriedades e constituintes que promovem a geração de dioxinas a partir de compostos fenólicos (DICKSON & KARASEK, 1987).

Na primeira etapa, há a formação de cloro (Cl_2) proveniente da reação do HCl, na presença do oxigênio, em condições de aquecimento pelo processo conhecido como Deacon; a formação do HCl pode ser dada pela combustão de materiais contendo cloro orgânico ou por reações a elevadas temperaturas na presença de cloro inorgânico (BRUCE *et al.*, 1991) (Equação 3.7).

Em um segundo momento, o composto fenólico adsorvido na superfície das cinzas, gerado no processo de combustão, reage com o cloro formado no processo de Deacon, gerando uma substância precursora de dioxinas (Equação 3.8). Para Espósito *et al.* (1980), os principais precursores clorados são o clorobenzeno, clorofenóis, fenol, benzeno, PVC e o HCl. A formação de dioxina ocorre na presença de oxigênio e pela catálise de um metal, em geral o cloreto de cobre, o qual promove a condensação dos precursores clorados à superfície das cinzas, havendo a formação das dioxinas e furanos (Equação 3.9).



A temperatura é, talvez, o maior fator determinante da formação de dioxinas e furanos. Há a formação de dioxinas e furanos nas cinzas na faixa de temperatura de 200-450 °C (VOGG *et al.*, 1987). Outros fatores intervenientes na formação das dioxinas e furanos são: (i) o tempo de residência, na etapa de combustão; (ii) presença do HCl que será posteriormente convertido a Cl₂; (iii) presença de cobre (Cu II) ou ferro na câmara de incineração e (iv) fonte de carbono. Com a eliminação de um destes fatores poder-se-ia ter a não geração de dioxinas e furanos (BRUCE *et al.*, 1991).

3.5.2.3. 3ª via de formação

Este mecanismo de formação, também conhecido como mecanismo “*de novo*”, ocorre na etapa de pós-combustão, na ausência de precursores aromáticos, os quais podem ser gerados pela recombinação das moléculas de combustível quebradas na unidade de combustão. Uma vez gerados, os precursores aromáticos de dioxinas e furanos têm o potencial de produzir dioxinas e furanos, como demonstrado na equação 3.9 (HUANG *et al.*, 1999).

As principais condições que favorecem o processo “*de novo*” compreendem a presença de oxigênio e cloro, catálise pelo cloreto de cobre ou por outro metal de transição e temperaturas variando de 200 °C a 350 °C (HUANG & BUEKENS, 1995).

Para Stieglitz *et al.* (1991) a oxidação e a degradação do carbono presente nas cinzas (*fly ash*) é a principal fonte da formação das dioxinas e furanos,. Outras fontes de carbono residual coletado na saída do sistema de combustão são o carvão ativado, fuligem, além de moléculas menores, produtos da combustão incompleta.

Esta via de formação pode ocorrer de forma conjunta com o segundo mecanismo já explicitado, entretanto, em unidades de combustão, operando com condições adequadas de queima, não há formação abundante dos precursores de dioxinas e furanos, sendo o processo “*de novo*”, o mecanismo dominante na formação desses poluentes. Para sistemas onde há predominância da combustão incompleta, encontra-se dificuldade de identificação dos dois mecanismos de formação (USEPA, 2003).

O controle da geração destes compostos pode ser dado pela adoção de boas práticas de incineração, considerando-se o tempo de residência, temperatura e grau de mistura na presença de elevadas concentrações de oxigênio (USEPA, 2003).

3.5.3. A Função do cloro na formação de dioxinas e furanos

Em unidades frigoríficas, em virtude da presença de níveis de cloro no resíduo a ser aproveitado energeticamente, faz-se relevante um entendimento mais apurado da função e da contribuição das formas (orgânica e inorgânica) do elemento cloro quanto à formação de dioxinas e furanos.

De acordo com Addink *et al.* (1995) a formação de dioxinas e furanos, seja através de precursores ou do mecanismo “*de novo*”, em zonas de pós combustão ocorre devido à geração do gás cloro. Este por sua vez tem como fonte os teores de cloro total da constituição do combustível utilizado.

Embora o cloro seja considerado um componente essencial na formação de dioxinas e furanos, durante o processo de combustão, evidências empíricas indicam, para incineradores em escala comercial, que o nível de cloro total na alimentação das unidades não é o fator dominante para esse processo. Outras variáveis devem ser consideradas, tais como: eficiência na combustão, temperatura de exposição dos gases na zona de pós-combustão, tempo de residência e a avaliação do potencial catalítico (USEPA, 2003).

Para os níveis de cloro presentes nos combustíveis, considera-se uma correlação direta e positiva quanto à formação de dioxinas e furanos (BRUCE *et al.*, 1991). Para Addink *et al.* (1995), outra fonte de HCl, não sendo gerada pela constituição dos combustíveis, pode ser considerada; o HCl atmosférico apresenta o mesmo potencial de formação desses gases pelo processo “*de novo*”. Em situação de queima não controlada, a presença de cloro nos combustíveis, revela-se mais significativa para a geração de dioxinas e furanos (USEPA, 2003). De qualquer forma, o gás clorídrico (HCl) é a principal fonte de cloro no processo de geração de dioxinas e furanos, formado através da combustão de produtos, presentes nos combustíveis, que contenham cloro orgânico e inorgânico (BRUCE *et al.*, 1991).

Addink & Altwicker (1999), em estudo realizado sobre a relação entre a formação de dioxinas e furanos a partir de cloro inorgânico com o uso do cloreto de sódio (NaCl), verificaram a formação de ligações entre o cloro inorgânico e as partículas de fuligem durante o processo de combustão, constatando-se que o cloro na fuligem pode fazer parte da formação das

moléculas de dioxinas e furanos. Deste modo, considera-se, além do cloro orgânico, a parcela inorgânica, como sendo fonte de cloro na formação de dioxinas e furanos.

Outro ponto interessante a ser estudado refere-se à concentração máxima de cloro, assim como a constituição (orgânica/inorgânica) na biomassa utilizada como combustível com o limite de segurança para a formação de dioxinas e furanos pelo processo de queima.

Wikstrom *et al.* (1996), em estudo realizado para um mesmo combustível, com variações nos teores de cloro (orgânico e inorgânico) adicionados em cada um dos 8 tratamentos, verificaram ausência de correlação entre as quantidades formadas de dioxinas e furanos no processo de combustão quando o teor de cloro total, em massa, é inferior a 1 %. Em contrapartida, acima deste nível, notou-se um acréscimo das taxas de formação desses compostos, sendo, com isso, o nível de cloro nos combustíveis, um fator determinante na geração de dioxinas e furanos. De acordo com esses autores, a taxa de formação de dioxinas e furanos não é função da forma de cloro presente no combustível, seja ela orgânica ou inorgânica.

Dessa forma, considera-se que a predominância da parcela inorgânica de cloro presente em resíduos, com especial destaque para o conteúdo ruminal, expressa um potencial de geração de dioxinas e furanos. Além disso, materiais submetidos ao aproveitamento energético com características semelhantes ao conteúdo ruminal, objeto deste estudo, quanto à forma de cloro e ao tipo de biomassa podem indicar uma tendência sobre a formação de PCDD/F.

Em pesquisa realizada por Cieplik *et al.* (2003), verificou-se que a formação de PCDD/F ocorreu devido a ambas as formas de cloro, de forma mais expressiva com a parcela orgânica. O tratamento térmico foi realizado no processo de sinterização de minério com a adição de duas fontes de cloro: orgânico (C_2Cl_4) e inorgânico (NaCl). As emissões totais médias de dioxinas e furanos por experimento realizado foram de 171 ng e 15 ng, respectivamente.

De acordo com uma teoria desenvolvida por Stieglitz *et al.* (1994) *apud* Addink & Altwicker (2001), o cloro inorgânico é apenas incorporado à formação de dioxinas e furanos quando da presença de metais de transição como o cobre [Cu(I) / Cu(II)] e ferro [Fe(III)]. De forma complementar, análises realizadas por Addink & Altwicker (2001) comprovam que testes de queima com a presença de *fly ash*, NaCl e $CuCl_2$ frente o monitoramento da formação de dioxinas e furanos revelam a maior formação de PCDD/F quando da queima em presença de *fly ash* e $CuCl_2$, o qual desempenha a função de catalisador e fonte de cloro; a combustão em

presença de *fly ash* e NaCl revelou a formação de PCDD/F, entretanto, com uma pequena contribuição na formação dos poluentes proveniente do sal.

Diante dos resultados de pesquisas realizadas por Obernberger *et al.* (2006), biocombustíveis com concentrações inferiores a 0,1 % em massa de cloro (base seca) são suficientes para contribuir com a corrosão nas câmaras de combustão e com emissões de HCl, enquanto que concentrações abaixo de 0,3 % já indicam potencial de formação de dioxinas e furanos quando de sua queima.

Em outra pesquisa, através da queima combinada de um tipo de Refused Derived Fuel (RDF) derivado de resíduos sólidos urbanos e a biomassa de Reed Canary Grass (RCG) (*Phalaris arundinacea*) através da produção de briquetes, Hedman *et al.* (2007) verificaram as emissões de dioxinas e furanos com temperatura de queima variando de 750 – 1.150 °C na câmara de combustão e de 700 – 950 °C na câmara de pós combustão.

Dois testes foram realizados, somente com a queima de RCG e outro com a mistura de 70 % de RCG + 30 % de RDF, em massa; quanto aos gases de combustão, verificou-se um equivalente de toxicidade (TEQ/WHO) para PCDD/F de 0,04 ng/Nm³ e 0,33 ng/Nm³, e para HCl de 51 ng/Nm³ e 185 ng/Nm³, respectivamente. Ambos os biocombustíveis possuíam características semelhantes quanto ao poder calorífico inferior (18 MJ/kg), composição elementar e umidade (8,5 % para RCG e 7,9 % para a mistura), a composição de cloro total encontrada (em massa) para estes tratamentos corresponde a 0,04 e 0,18 %, respectivamente.

3.5.4. Prevenção e redução da formação de PCDD/F

Em unidades frigoríficas a geração de energia térmica se dá pelo uso de caldeiras, sendo a constituição dos combustíveis, condições de queima e a presença de contaminantes intervenientes na formação de dioxinas e furanos.

Uma forma de se evitar a formação de PCDD/F, relaciona-se com a não contaminação dos materiais utilizados como combustível com o sangue animal, visto que a presença de ferro [Fe(III)], com a função de catalisador, contribui com a geração destes poluentes.

Com o intuito de reduzir a formação dos PCDD/F no processo de combustão, algumas ações como a adoção de boas práticas de combustão, tempo de residência, temperatura de queima e grau de mistura na presença de elevadas concentrações de oxigênio fazem-se relevantes (USEPA, 2003).

Quanto ao controle da formação de dioxinas e furanos pela ação da temperatura, de forma especial, sobre as estruturas do material particulado (*fly ash*), Schaub & Tsang (1983) destacam uma remoção da ordem de 99,99 % destes compostos para temperatura de 977 °C e 1.727 °C, na zona de queima, alcançada para tempos de residência de 2 segundos e 5 microsegundos, respectivamente. Segundo Vogg & Stieglitz (1986) *apud* Kulkarni *et al.* (2008), o tratamento térmico de dioxinas a temperatura de 600°C, em atmosfera oxidativa, por um período de 2 h pode resultar em decomposição de até 90 % das dioxinas geradas, embora se saiba que para temperaturas mais reduzidas exista o potencial de formação destes gases.

Liu *et al.* (2001) em estudos sobre o comportamento do cloro na combustão de RDF verificaram que a geração de HCl, precursor da formação de dioxinas e furanos, pode ser minimizada através das condições de queima e da adição de substâncias básicas ao resíduo. Foi avaliada a queima de RDF com condições de operação para uma atmosfera com oxigênio variando de 0 %, 10 % e 21 %; os resultados demonstraram maior captura de cloro nas cinzas para menores concentrações de oxigênio na combustão, contribuindo com reduzido potencial de formação de HCl. Outro ponto avaliado refere-se com a inserção de Ca(OH)₂, variando a composição com os tratamentos (0 %, 5 % e 10 % de hidróxido de cálcio no RDF), houve maior captura de cloro nas cinzas de acordo com o aumento da base no combustível.

Outra intervenção pode ser dada por técnicas de retirada de material particulado da unidade de combustão, havendo, assim, a diminuição da geração de PCDD/F pelo mecanismo “*de novo*”, onde é essencial a presença de *fly ash* na formação destes poluentes; a redução da formação destes poluentes pode ser dada através da instalação de equipamentos que removam material particulado, tais como filtros de tecido, precipitadores eletrostáticos, lavadores de gás e ciclones.

3.5.5. Normatização para emissões de dioxinas e furanos

As diretrizes para a geração de dioxinas e furanos tem como base os padrões estabelecidos de emissão destas substâncias poluentes e nas concentrações máximas de cloro nos resíduos utilizados como combustível. Abaixo são apresentadas as normatizações, Brasileira e a Européia, que vem se destacando através do uso crescente de RDF.

3.5.5.1. Legislação brasileira

A resolução CONAMA número 316 de outubro de 2002 dispõe sobre os procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos (BRASIL, 2002). Essa diretriz considera tratamento térmico todo e qualquer processo cuja operação seja realizada acima da temperatura mínima de 800 °C, devendo a unidade de tratamento ser composta pela recepção e armazenamento do resíduo, alimentação, tratamento das emissões de gases e partículas e o tratamento de efluentes líquidos, cinzas e escórias.

No que tange as emissões de poluentes orgânicos persistentes (POP's), com destaque as dioxinas e furanos, é previsto na etapa de monitoramento o mínimo de uma análise bianual dos POP's. As unidades de tratamento térmico não devem emitir concentrações superiores de 80 mg/Nm³ de compostos clorados inorgânicos e até 1,8 kg/h deste composto na forma de cloreto de hidrogênio. Quanto às dioxinas e furanos, as dibenzo-p-dioxinas e dibenzo-p-furanos, expressos em TEQ (total de toxicidade equivalente) de 2,3,7,8 TCDD (tetracloro-dibenzo-para-dioxina) não devem ultrapassar o limite de 0,50 ng/Nm³.

Da geração de efluentes líquidos na unidade de tratamento térmico, deve-se cumprir os padrões da resolução CONAMA número 357 de 17 março de 2005 (BRASIL, 2005), que dentre outros pontos estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, sendo tal resolução intolerante a qualquer lançamento de POP's em corpos receptores.

Faz-se ainda necessário o desenvolvimento de um plano de queima dos resíduos nas unidades de tratamento térmico junto ao órgão ambiental responsável. Dentro deste programa é prevista a caracterização dos resíduos quanto:

- origem e quantidade estocada;
- poder calorífico superior (PCS);
- composição provável e elementar;
- identificação dos compostos de dioxinas e furanos gerados na queima;
- taxa de alimentação pretendida;
- teores de cloro total/cloreto, fluoretos, enxofre, cinzas e umidade;
- seleção dos principais compostos orgânicos perigosos (PCOP's);
- descrição dos procedimentos de pré-mistura de resíduos, quando aplicável.

O combustível utilizado na alimentação do sistema deve ser caracterizado quanto ao:

- tipo;
- poder calorífico superior (PCS);
- teores de enxofre, cinzas e umidade;
- vazão.

Com relação às emissões de dioxinas e furanos provenientes da queima de resíduos contendo níveis de cloro, não existe no Brasil nenhuma norma geral que dê diretrizes sobre limites máximos deste elemento no material a ser incinerado.

3.5.5.2. Legislação da União Européia (UE)

A diretiva 1996/61 (CE, 2009) estabelece uma abordagem integrada para a prevenção e controle da poluição, incorporando todos os aspectos de comportamento ambiental de uma instalação. Nessa legislação fica determinada a necessidade de valores limite de emissão para algumas categorias de instalações, dentre elas pode-se destacar os matadouros frigoríficos com uma capacidade de produção de carcaças superior a 50 toneladas por dia. Para as emissões atmosféricas é previsto o monitoramento do lançamento de cloro e seus compostos, substâncias com propriedades carcinogênicas, mutagênicas ou com potencial de afetar a reprodução via atmosfera, além das dioxinas e furanos.

A legislação vigente para o processo de incineração de resíduos em matadouros é a diretiva 2000/76 (CE, 2009). Nessa diretiva são incluídas todas as instalações que incineram seus resíduos, exceto quando há somente o tratamento dos seguintes tipos de resíduos:

- resíduos vegetais da agricultura e da silvicultura;
- resíduos vegetais provenientes da indústria de transformação de produtos alimentares com recuperação de calor gerado;
- resíduos de madeira, com exceção dos resíduos de madeira que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes de tratamento com conservantes ou revestimentos, incluindo em especial resíduos de madeira proveniente de obras de construção e de demolição não são regulamentados por esta diretiva;
- carcaças ou partes de carcaças de animais ou de peixes ou os produtos de origem animal não destinados ao consumo humano direto, com exceção dos excrementos animais e das sobras de cozinha e de mesa.

Para as unidades de incineração e co-incineração de resíduos, a diretiva 2000/76/CE do parlamento europeu prevê valores limites de emissão para os países membros da União Européia, sendo estes limites fixados para se evitar ou limitar os efeitos negativos no ambiente e os efeitos adversos para a saúde humana.

São consideradas instalações de incineração quaisquer unidades e equipamentos técnicos, fixos ou móveis, dedicados ao tratamento térmico de resíduos, com ou sem recuperação da energia térmica gerada pela combustão. Essa definição inclui a incineração de resíduos por oxidação e outros processos de tratamento térmico, como a pirólise, a gaseificação ou processos de plasma, na medida em que as substâncias resultantes do tratamento sejam subsequentemente incineradas.

Os valores limites de emissão para a atmosfera das dioxinas, furanos e substâncias cloradas serão considerados cumpridos sempre se observem para a incineração que:

- os valores médios diários de cloreto de hidrogênio (HCl) sejam inferiores a 10 mg/m^3 ;
- os valores médios observados de HCl a intervalos de 30 minutos não ultrapassem 60 mg/m^3 ou que 97 % dos valores médios anuais a intervalos de 30 minutos não ultrapassem 10 mg/m^3 ;
- nenhum dos valores médios ao longo do período de amostragem mínimo de 6 horas e máximo de 8 horas para dioxinas e furanos ultrapassem $0,1 \text{ ng/m}^3$, valendo-se da concentração total dessas substâncias com base no conceito de equivalência tóxica.

Plantas de co-incineração são definidas como instalações fixas ou móveis que tem como principal finalidade a geração de energia ou a produção de materiais e que utilize resíduos como combustível regular ou adicional, ou nas quais os resíduos são sujeitos a tratamento térmico com vista à respectiva eliminação.

Para instalações de combustão de co-incineração de resíduos de biomassa o valor limite permitido para dioxinas e furanos é de $0,1 \text{ ng/Nm}^3$, considerando-se um teor de oxigênio (O_2) de 6 % e um período de amostragem mínimo de 6 horas e máximo de 8 horas.

As medições a serem efetuadas nas unidades de incineração e co-incineração devem ser realizadas de tal forma que ocorram medições contínuas de HCl e no mínimo de duas medições anuais de dioxinas e furanos. Todavia, devem ser efetuadas medições pelo menos de três em três meses nos primeiros 12 meses de funcionamento da unidade. Pode haver a

redução na frequência de medição das dioxinas e furanos de duas vezes por ano para apenas uma, frente autorização da autoridade ambiental competente, desde que as emissões resultantes da co-incineração ou incineração sejam inferiores a 50 % dos valores-limite de emissão determinados de acordo.

Outra fonte passível de monitoramento são as descargas de águas residuais provenientes da depuração de gases de combustão de instalações de incineração ou de co-incineração. Os teores de dioxinas e furanos possuem valor limite de emissão de 0,3 mg/L³. Nenhuma legislação europeia norteia sobre características padrões de materiais sólidos quanto ao seu uso como combustível.

No que se refere os limites de cloro total presente nos resíduos utilizados como combustíveis (RDF), ainda não há um consenso na União Europeia. A discussão sobre essa padronização é liderada por três grupos: os produtores de RDF, os consumidores deste produto e as autoridades ambientais competentes (ROTTER *et al.* 2004). Entretanto já existe a determinação de limites em algumas nações europeias, como Finlândia e Itália; para o cloro total, esses países determinam as máximas concentrações de 1,5 % (SFS, 2000) e 0,9 % (Ministero dell ambiente, 1998), respectivamente, para os resíduos utilizados com fins energéticos.

³ Valores-limite de emissão expressos em concentrações ponderais para amostras não filtradas para concentrações de sólidos totais, desde que a licença preveja que 95 % dos valores medidos não ultrapassem 30 mg/L de SST e nenhum deles ultrapasse 45 mg/L de SST.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa insere-se no projeto aprovado pela FINEP intitulado: “Biocombustíveis derivados de processos de tratamento de efluentes em indústrias frigoríficas”, sendo uma parceria entre a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e a empresa Engenho 9 Engenharia Ambiental Ltda., localizada em Ribeirão das Neves, Minas Gerais. A coleta do material foi realizada em um matadouro frigorífico na cidade de Governador Valadares, Minas Gerais.

Este trabalho foi dividido em três etapas. A primeira corresponde a uma avaliação da unidade frigorífica, compreendendo a caracterização do conteúdo ruminal gerado e o monitoramento da prensa instalada nas dependências do frigorífico. A segunda parte do projeto está relacionada com os testes de queima do material desidratado (prensado), com o intuito de se encontrar a melhor condição de queima do resíduo e a verificação de possíveis problemas relacionados com as emissões atmosféricas, com destaque para a geração de dioxinas e furanos. Em uma terceira etapa foi previsto o cálculo dos créditos de carbono que seriam gerados caso o material estudado fosse energeticamente aproveitado como fonte de biomassa na caldeira da própria unidade frigorífica, deixando de ser enviado ao aterro sanitário municipal.

4.1 Unidade frigorífica

4.1.1 Local da realização das coletas

A unidade frigorífica onde foram realizadas as coletas e o monitoramento da geração do conteúdo ruminal possui como razão social o nome de Mafrial Matadouro e Frigorífico. Esta unidade localiza-se à rua Sinval Rodrigues Coelho, nº 120 no bairro Santa Inês, em uma das margens do rio Doce, na cidade de Governador Valadares - MG. Na figura 4.1 é apresentada uma foto aérea do matadouro frigorífico.



Figura 4.1: Foto aérea do matadouro frigorífico monitorado

4.1.2 Geração de energia térmica na unidade

No frigorífico a geração de energia térmica ocorre em uma caldeira (Figura 4.2) alimentada por lenha (eucalipto). A caldeira tem por finalidade produzir vapor para o aquecimento de água visando o consumo interno na unidade, salientando-se que o frigorífico não possui a unidade de graxaria (unidade de processamento de subprodutos do abate), a qual demanda um acréscimo na geração de energia térmica. A caldeira possui sistema de tratamento de gases antes do lançamento na atmosfera. Na figura 4.3 é ilustrado o pátio onde a madeira é estocada antes de ser utilizada como combustível na caldeira.

De acordo com informações provenientes de medições realizadas pelo próprio frigorífico, o dado de referência quanto ao consumo de eucalipto é da ordem de 6 kg lenha/ bovino abatido, sendo a taxa média de alimentação na caldeira de 1,5 m³/hora.



Figura 4.2: Caldeira utilizada para geração de energia térmica



Figura 4.3: Estoque de lenha para o consumo na caldeira

4.1.2 Caracterização e amostragem do conteúdo ruminal

O conteúdo ruminal foi coletado em quatro pontos distintos dentro da unidade frigorífica, as coletas aconteceram nos dias 28/03/08 e 04/04/09. De forma sintética, o primeiro ponto é proveniente do interior da unidade, enquanto que os outros três pontos de coleta se localizam na unidade de tratamento de efluentes, mais especificamente no tratamento primário.

4.1.2.1. Coleta e caracterização das amostras

Nas dependências da sala de bucharia onde é realizada a abertura do rúmen bovino e a retirada do conteúdo ruminal, realizou-se a amostragem a cada uma hora do material ruminal. O procedimento utilizado foi da coleta do material ruminal proveniente de três rumens escolhidos de forma seqüencial e aleatória ao longo da esteira. O material antes de ser coletado passava por uma ducha de água para a lavagem do rúmen havendo em seguida a

coleta de uma porção pelo operador (Figura 4.5), sendo o material acondicionado em saco plástico transparente. No primeiro dia de coleta, a cada hora, o material coletado foi pesado e verificou-se uma média de 5 kg para cada amostragem.

O material coletado de forma composta foi então armazenado em um tambor plástico previamente limpo e esterilizado com água fervente e guardado a temperatura ambiente nas dependências do frigorífico. No final da coleta composta, que em média teve duração de 8 horas, o resíduo era homogeneizado (Figura 4.4), retirando-se após esse procedimento uma amostra em torno de 3 kg de material, sendo então posteriormente caracterizado em laboratório como uma amostra representativa do conteúdo ruminal *in natura* deste dia de operação.



Figura 4.4: Homogeneização do conteúdo ruminal proveniente da sala de bucharia

Na mesma frequência horária, a amostragem nos demais pontos foi realizada na unidade de tratamento de efluentes do frigorífico na forma de coleta composta. Fez-se o devido armazenamento em embalagem plástica do material e a preservação da amostra em isopor com gelo.

O segundo ponto de coleta foi a saída da peneira rotativa (Figura 4.6), a qual possui frequência de rotação de 17 rpm. Esta unidade foi projetada para desaguar toda a linha verde do frigorífico (sala de bucharia e currais), tendo como objetivo a redução dos níveis de umidade e a separação sólido-líquido. Vale salientar que para o primeiro dia de coleta não houve contribuição na linha verde dos efluentes dos currais.

O terceiro ponto onde se realizou a coleta foi na entrada da prensa (Figura 4.7). O material que alimenta o equipamento é transportado da saída da peneira rotativa por uma rosca sem fim. Esta rampa permite a retirada por gravidade de uma fração de água agregada ao material sólido. O resíduo introduzido no equipamento é prensado, sendo retirado na outra

extremidade, caracterizando o quarto ponto de amostragem (Figura 4.8). Na figura 4.9 é representado um fluxograma com os pontos amostrados na unidade frigorífica.



Figura 4.5: Coleta do conteúdo ruminal na sala de bucharia



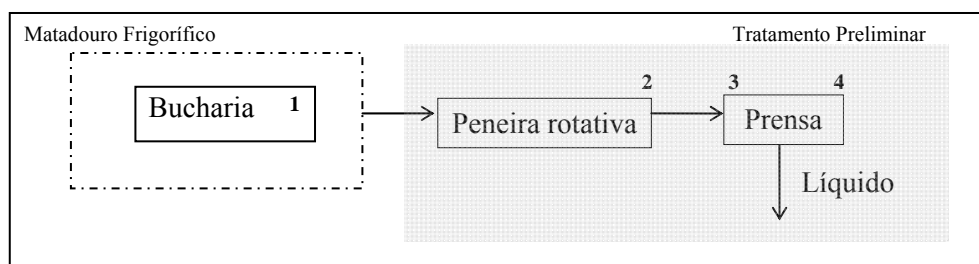
Figura 4.6: Saída da peneira rotativa



Figura 4.7: Entrada da prensa



Figura 4.8: Saída da prensa



(1) sala de bucharia, (2) saída da peneira rotativa, (3) entrada da prensa, (4) saída da prensa

Figura 4.9: Pontos avaliados nas dependências da unidade de Matadouro-Frigorífico

A prensa instalada na unidade opera com uma pressão nominal de 20 kgf/cm² e pressão máxima de 50 kgf/cm². Com o início de um dia de operação, o material é encaminhado à prensa, onde uma rosca compacta o material contra uma tampa acoplada à sua extremidade. Com o acúmulo de material prensado, tal tampa é elevada, estando o material acumulado na saída da unidade (Figura 4.10). Na parte inferior, o líquido proveniente da prensagem é extraído (Figura 4.11), canalizado e destinado ao sistema de tratamento de efluentes do matadouro.

Adotando uma frequência horária, o líquido em extração foi coletado na base do equipamento e o efluente distribuído entre dois recipientes, um para a análise de DBO e o outro, com solução preservante, para a determinação da DQO. Em adição, a vazão gerada pela extração do líquido na prensa foi quantificada na tubulação de coleta do líquido (Figura 4.12).



Figura 4.10: Material prensado



Figura 4.11: Líquido extraído da prensa



Figura 4.12: Tubulação para o líquido extraído

No final do dia de abate na unidade frigorífica, os trabalhos foram finalizados antes da redução gradual da unidade de tratamento primário; no caso de variações muito bruscas na constituição do conteúdo ruminal, caso houvesse a presença de sangue, a coleta era interrompida até a normalização da operação. O material sólido proveniente dos quatro pontos era então armazenado em isopor contendo gelo, realizando-se o mesmo procedimento para os frascos do efluente retirado da prensa.

Em Belo Horizonte o material foi armazenado e refrigerado nas dependências do laboratório do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA). As análises do material coletado foram processadas no laboratório (DESA), por uma empresa de consultoria ambiental, na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) e no laboratório de nutrição animal, nas dependências da escola de Veterinária da UFMG.

Na tabela 4.1 são apresentadas as análises realizadas para cada um dos pontos acima descritos.

Tabela 4.1: Análises previstas para a caracterização do conteúdo ruminal

Ponto de coleta	Análises
Ponto 1 Sala de bucharia	umidade, composição imediata, cloreto.
Ponto 2 Saída da Peneira rotativa	umidade, composição imediata, cloreto.
Prensa (líquido extraído)	cloreto, DBO, DQO e volume extraído com a prensagem do conteúdo ruminal
Ponto 3 Entrada da Prensa	umidade, composição imediata, cloreto.
Ponto 4 Saída da Prensa	umidade, composição imediata, cloreto, cloro total, FDN, FDA, lignina, celulose e hemicelulose, PCS, PCI, composição elementar

FDN (fibra de detergente neutro), FDA (fibra de detergente ácido), PCS (poder calorífico superior), PCI (poder calorífico inferior)

4.1.2.2. Determinação do conteúdo ruminal por animal

Para se determinar a quantidade de conteúdo ruminal gerada por animal foram avaliados seis dias do processo de abate no frigorífico, com informações referentes à quantidade e o sexo dos animais abatidos. A prensa é instalada em uma plataforma; após a prensagem, o material é coletado por um caminhão (Figura 4.13) estacionado abaixo do aparato. A estimativa da massa média de conteúdo ruminal por animal é dada pela equação 4.1.

$$Massa\ média = \frac{(Peso_f\ caminhão - Peso_i\ caminhão)}{n^\circ\ bovinos\ abatidos\ no\ dia} \quad (Eq. 4.1)$$

Onde:

Peso_f do caminhão = Peso final do caminhão após a coleta do conteúdo ruminal prensado;

Peso_i do caminhão = Peso inicial do caminhão antes do início da coleta.



Figura 4.13: Coleta de conteúdo ruminal após a prensagem

4.1.3. Análises Laboratoriais

Para a determinação da composição imediata, houve um tratamento prévio das amostras secas no Laboratório de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, sendo trituradas em um moinho de bolas e em seguida peneiradas em granulometria adequada a cada teste. A metodologia utilizada para a determinação da umidade e da composição imediata foi a NBR 8.112 sobre métodos de ensaio de carvão vegetal, com as análises realizadas nas dependências do DESA. Os testes de umidade e da composição imediata foram realizados em quadruplicata.

As análises de cloretos em solução, DBO, DQO seguem as prescrições do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA / AWWA / WEF, 1998). A determinação de PCI, PCS e composição elementar foram realizadas pelo CETEC, em Belo Horizonte – MG. Para o poder calorífico fez-se uso de um calorímetro adiabático, modelo 1241 (Par Instrument Company) e a metodologia ASTM 2015 – 00. A composição elementar foi realizada em um analisador CHNS, modelo 2400 (Série II. Perkin Elmer). As fibras e a composição celulósica do conteúdo ruminal foram realizadas no laboratório de nutrição animal da escola de veterinária da UFMG.

4.1.3.1 Teor de Umidade

A determinação da fração de água na amostra sólida foi realizada utilizando o seguinte procedimento:

(i) pesagem de aproximadamente 500 g de amostra homogeneizada e coletada de uma superfície plana, sendo disposta em recipiente de metal previamente seco e tarado; (ii) inserção do recipiente em uma estufa previamente aquecida a 105 °C; (iii) retirada da amostra após peso constante da amostra; (iv) determinação do teor de umidade até peso constante. O teor de umidade é determinado pela equação 4.2:

$$TU(\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde:

TU = teor de umidade (%);

m_0 = massa inicial da amostra (g);

m_1 = massa final da amostra (g).

4.1.3.2. Teor de cinza

A fração mineral do resíduo foi obtida seguindo as seguintes etapas: (i) pesagem de aproximadamente 1,0 g de material triturado e peneirado em peneira com granulometria inferior a 0,210 mm; (ii) introdução do cadinho sem tampa em mufla previamente aquecida a $(700 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C})$; (iii) retirada do cadinho da mufla após 6 horas; (iv) determinação após 30 min do peso final do cadinho.

O teor de cinzas foi, então, calculado de acordo com a equação 4.3.

$$CZ = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100}{m} \quad \text{(Eq. 4.3)}$$

Onde:

CZ = teor de cinzas (%);

m_0 = massa do cadinho (g);

m_1 = massa do cadinho + resíduo (g);

m = massa da amostra (g).

4.1.3.3. Teor de materiais voláteis

Para esta determinação foram cumpridas as seguintes etapas: (i) pesagem de aproximadamente 1,0 g de material com granulometria inferior a 0,210 mm e superior a 0,150 mm; (ii) colocação do cadinho com tampa na porta da mufla pré-aquecida a temperatura $(900 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C})$ por 3 min; (iii) colocação do cadinho no interior da mufla durante 7 min; (iv) retirada da amostra da mufla e pesagem do cadinho após 30 min.

O teor de material volátil foi determinado pela equação 4.4.

$$MV = \frac{(m_2 - m_3)}{m} \cdot 100 \quad \text{(Eq. 4.4)}$$

Onde:

MV: teor de materiais voláteis (%);

m_2 : massa inicial do cadinho + amostra (g);

m_3 : massa final do cadinho + amostra (g);

m : massa da amostra (g).

4.1.3.4. Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo é uma medida indireta, sendo calculado de acordo com a equação 4.5:

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Onde:

CF = teor de carbono fixo (%);

CZ = teor de cinzas (%);

MV = teor de materiais voláteis (%).

4.1.3.4. Teor de cloro total no resíduo

O teor de cloro total no conteúdo ruminal (biocombustível) foi obtido através da norma de referência ECS/TS 15289/2006 utilizada pela União Européia intitulada: “*Solid biofuels - Determination of total content of sulphur and chlorine*”. Essa normatização descreve os procedimentos para a digestão, assim como as diferentes técnicas analíticas para a quantificação dos elementos (Cl e S) na solução de digestão.

Para a digestão da amostra a norma propõe o uso de um dos seguintes métodos: (i) combustão em bomba de oxigênio e absorção dos componentes do gás ácido; (ii) digestão em microondas. Este último foi utilizado nesta pesquisa devido à sua maior simplicidade.

A amostra do ponto 4 (conteúdo ruminal prensado), previamente seca, foi triturada em um moinho de panela para a redução do material a um tamanho de partícula recomendado menor que 1 mm. Na sequência, o resíduo triturado foi submetido ao equipamento de microondas para a digestão da amostra, duas repetições foram utilizadas para os reagentes (branco) e nos seis frascos restantes adicionou-se o conteúdo ruminal moído e os reagentes para a digestão. Essa etapa de preparação para a digestão pode ser descrita por: (i) pesagem de 0,5 g de amostra; (ii) adição de 2,5 mL de NaOH (0,5 mol/L); (iii) colocação do carrossel com os oito frascos (Figura 4.14) no microondas com uma potência de 200 W durante um intervalo de 5 min; (iv) resfriamento em água; (v) adição de 4,0 mL de H₂O₂ (30% m/m); (vi) potência de 200 W durante um intervalo de 5 min.

Uma vez concluída a digestão, as amostras foram avolumadas para um balão de 100 mL fazendo-se uso de água deionizada para a lavagem dos frascos. Os balões (Figura 4.15) foram armazenados em geladeira até a centrifugação e determinação do teor de cloro total pela técnica de cromatografia iônica. Toda a vidraria utilizada nesta análise foi submetida ao

ultrasom visando remoção de contaminantes, em especial, os teores naturais de cloro presentes na água.



Figura 4.14: Carrossel com os frascos utilizados para a digestão das amostras



Figura 4.15: Amostras de conteúdo ruminal

4.1.3.5. Teor de cloreto no resíduo

Para a determinação da fração de cloro inorgânico (cloreto) no conteúdo ruminal, tendo como principal fonte o sal utilizado (NaCl) para a suplementação de nutrição animal, fez-se uso do mesmo material preparado para a determinação de cloro total (moído e seco).

O objetivo desse procedimento foi comparar o comportamento da extração de cloro inorgânico no resíduo para diferentes massas, buscando-se apurar a partir de qual concentração verifica-se a completa solubilização de cloreto do material. Toda a vidraria utilizada nesta análise foi passada pelo equipamento de ultrasom visando a remoção de interferentes, em especial o cloro presente na água de abastecimento.

O procedimento consistiu em (i) pesagem do material em três diferentes quantidades (0,1 g, 0,3 g e 0,5 g) em erlenmeyers de 100 mL (Figura 4.16), com quatro repetições para cada massa; (ii) adição de 50 mL de água ultrapura; (iii) colocação dos 14 erlenmeyers (12 com amostra e 2 somente com água pura – branco) no agitador com agitação de 169 rpm e temperatura de 37 °C durante 24 horas (Figura 4.17); (iv) retirada dos erlenmeyer, seguida de transferência e avolumação das amostras para balões de 100 mL; (v) determinação de cloreto por titulometria.



Figura 4.16: Amostras para a determinação de cloretos



Figura 4.17: Agitação das amostras no agitador para a solubilização de cloretos

4.2 Testes de queima

O conteúdo ruminal prensado foi transportado da unidade frigorífica para a empresa Engenho 9 sendo acondicionado nas dependências da empresa. A coleta e o transporte desse material ocorreram por duas vezes; a primeira realizada em agosto/08 (Figura 4.18) e a segunda ocorrida em junho/09. No primeiro dia foi realizado o teste para a determinação da proporção ideal da mistura entre o conteúdo ruminal e um material complementar (cavaco), visando a redução da umidade do combustível final e favorecimento do processo de queima.

Na segunda coleta realizou-se o monitoramento das emissões atmosféricas, com especial destaque, para os níveis de dioxinas e furanos, fazendo uso da proporção mais adequada verificada no primeiro teste. Os resultados do teste de queima foram avaliados à luz da legislação brasileira e da europeia, esta última tida como base em virtude da relevância do uso de resíduos como combustível no bloco europeu.



Figura 4.18: Estocagem do conteúdo ruminal prensado para o teste de queima

4.2.1. Proporção de mistura para o biocombustível

Com o objetivo de determinar a melhor proporção de mistura das parcelas de conteúdo ruminal prensado com cavado de madeira, foi realizado um teste de queima visando observar qual proporção do biocombustível obteria, operacionalmente, melhores condições de queima.

O cavaco de madeira utilizado (Figura 4.19) é um combustível sólido proveniente de podas de árvores da cidade de Belo Horizonte - MG. Esta matéria-prima recebe um processamento termomecânico, com o objetivo de se eliminar problemas associados à umidade e à desuniformidade das matérias-primas, assim como a inconstância térmica e o excesso de fuligem nos gases de exaustão.



Figura 4.19: Cavado de madeira termoprocessado

As proporções trabalhadas, em massa, foram de 1:1, 2:1, 3:1 (conteúdo ruminal : cavaco). De um estoque de conteúdo ruminal já prensado e locado no galpão da empresa parceira do projeto foram preparados 60 kg de cada proporção, dispostos em 3 sacos (Figura 4.20). Para a caracterização das misturas, retirou-se em torno de 5 kg de cada saco fazendo-se a mistura e o quarteamento do material (Figura 4.21), restando no final desta etapa em torno de 3 kg destinado às análises de laboratório (umidade e análise imediata).



Figura 4.20: Material utilizado no teste de queima



Figura 4.21: Quarteamento do material para análises em laboratório

A composição elementar dos materiais coletados e o poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), foram estimados para os dois testes de queima, utilizando-se a correlação proposta por Parikh *et al.* (2007) e Parikh *et al.*(2005), respectivamente, tendo como referência a composição imediata, determinada em laboratório.

Os testes de queima foram realizados nas dependências da empresa Engenho 9. O aparato utilizado consta de um combustor com as unidades apresentadas na Figura 4.22. O combustível é conduzido do silo até a câmara de combustão por uma rosca sem fim, essa programada para fazer a alimentação do biocombustível no intervalo de 1 minuto, acionada durante 3 segundos em cada alimentação. O compressor de ar garante a fonte de oxigênio para a combustão. Para este dia, a queima do material foi induzida com álcool. Na figura 4.23 é apresentado o teste de queima para a proporção 3:1.

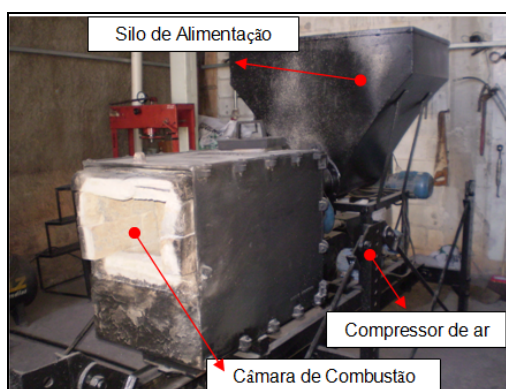


Figura 4.22: Combustor utilizado no teste de queima



Figura 4.23: Teste de queima para a proporção 3:1

A escolha da melhor proporção de queima foi dada em função da facilidade de combustão da mistura e manutenção da chama, não sendo fruto dos resultados de composição imediata e estimativas do PCS e PCI.

4.2.2. Monitoramento das emissões atmosféricas

Para o monitoramento das emissões, 480 kg de conteúdo ruminal foram transportados da unidade frigorífica de Governador Valadares – MG para o pátio da empresa Engenho 9 Ltda. O material foi homogeneizado com o cavaco de madeira na proporção considerada mais adequada a partir dos resultados do primeiro teste de queima e disposto para secagem em condições ambientes durante 4 dias (Figura 4.24), vale ressaltar que houve uma preocupação com as condições de condicionamento do material, não havendo exposição a eventos de chuva.

A amostragem dos poluentes emitidos pela chaminé foi realizada de forma ininterrupta por um intervalo de 12 horas e 40 minutos, ao longo deste período foram queimados 528,3 kg da mistura, com uma média de queima de 41,7 kg do biocombustível a cada hora.



Figura 4.24: Secagem da mistura do biocombustível antes do teste de queima

O objetivo desse teste compreendeu o monitoramento de nove poluentes atmosféricos. No quadro 4.1 são apresentados os parâmetros avaliados e a metodologia utilizada para a sua determinação. As análises foram feitas em triplicata.

Quadro 4.1: Metodologias e parâmetros determinados no teste de queima

Parâmetro	Metodologia
Material Particulado	ABNT (MB 3355/90, NBR 12019, NBR 12827); USEPA* (Method 5)
Dióxido de Enxofre	ABNT (MB 3357/90, NBR 12021);
Óxido de Nitrogênio	USEPA* (Method 7); CETESB** (L-9.229)
Metais (Fe, Cu, Mg)	USEPA* (Method 29)
COV	USEPA* (Method 18, Method 30); CETESB** (L-9.232)
Ácido Clorídrico,	USEPA* (Method 26)
Cloro Livre	CETESB** (L-9.231)
Fluoreto	USEPA* (Method 13B); CETESB** (L-9.213)
Dioxinas e Furanos	USEPA* (Method 23)

*USEPA (2009) **CETESB (2009)

Dentre outras metodologias utilizadas para a realização deste teste podem-se destacar ainda: ABNT (NBR 10701) - Determinação de pontos de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias; ABNT (MB 3080) - Efluentes gasosos em dutos e chaminé de fontes estacionárias: determinação da velocidade e vazão e ABNT (MB 3081) - Efluentes gasosos em dutos e chaminé de fontes estacionárias: determinação da umidade

Na chaminé foram instaladas quatro sondas em dois pontos distintos (Figura 4.25), ocorrendo a coleta dos gases de acordo com amostragem isocinética. Em adição, pela queima combinada da mistura de conteúdo ruminal e cavaco, a fonte de cloro foi considerada como sendo apenas do sal utilizado na alimentação bovina.



Figura 4.25: Sondas instaladas na chaminé para o monitoramento dos poluentes durante o teste de queima do biocombustível

A queima do material foi iniciada fazendo uso apenas do cavaco, sendo utilizadas brasas para dar início ao processo de combustão. O silo de alimentação fornecia combustível para a câmara de combustão em intervalos de 1,5 minutos, com duração na alimentação de 3 segundos. Nas figuras 4.26 e 4.27 são apresentadas a alimentação do silo com a mistura e a coleta de dados pela empresa de monitoramento ambiental SEGMA Ltda, responsável pela amostragem.



Figura 4.26: Alimentação do combustor com a mistura



Figura 4.27: Monitoramento dos amostradores

Houve a coleta da mistura proveniente de uma leira de material, de acordo com a ABNT (NBR 10.007), sendo encaminhados para análises laboratoriais cerca de 4 kg de material. Após quartearamento, a mistura foi dividida ao meio; uma parcela foi separada manualmente nas constituições de cavaco e conteúdo ruminal e a outra parcela manteve-se na condição inicial (Figura 4.28). No quadro 4.2, as análises previstas para cada parcela são apresentadas.



Figura 4.28: Separação manual da mistura coletada no teste de queima

Quadro 4.2: Análises previstas para cada parcela provenientes do teste de queima

Parcelas	Análises
Homogênea	umidade, composição imediata e elementar, PCI, PCS.
Heterogênea	umidade, composição imediata.
Conteúdo ruminal	umidade, composição imediata, massa.
Cavaco	umidade, composição imediata, massa.

4.3. Estimativa do potencial de combustão do conteúdo ruminal e a redução de emissão de GEE.

Com o objetivo de quantificar a redução das emissões de GEE's ao ambiente, decorrente do uso do resíduo gerado pela unidade frigorífica, fez-se uso de metodologias previstas e incorporadas ao UNFCCC. Dentro deste contexto a metodologia mais adequada foi a de geração de metano evitado pelo decaimento da biomassa através de processos de combustão, gaseificação e tratamento mecânico/térmico, incorporada dentro do escopo setorial de gerenciamento e disposição de resíduos, pertencente ao comitê executivo do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) e apresentada no anexo 1.

4.3.1. O aterro sanitário

Nesta etapa do projeto foi previsto o cálculo dos GEE's que deixariam de serem lançado no ambiente em função do uso do conteúdo ruminal como biocombustível. Até o momento, a unidade frigorífica faz o envio deste resíduo, após desidratado na prensa, para um aterro sanitário, localizado a uma distância de 5 km. Nas figuras 4.29 e 4.30 são apresentadas fotos do aterro municipal da cidade de Governador Valadares - MG e do resíduo prensado sendo disposto no local.



Figura 4.29: Aterro sanitário municipal de Governador Valadares



Figura 4.30: Descarregamento de conteúdo ruminal no aterro

Com um novo cenário proposto, o material passaria a ser destinado a caldeira e utilizado como fonte de energia, caracterizando com isso a atividade de projeto, através da queima combinada do conteúdo ruminal e da lenha. Como consequência, o resíduo deixaria de ser enviado ao aterro sanitário e os GEE's, em especial o metano, gerados pelo processo anaeróbio de degradação deixariam de ser emitidos ao ambiente.

4.3.2. Geração de metano evitado pelo decaimento da biomassa através de processos de combustão, gaseificação e tratamento mecânico/térmico

4.3.2.1 Tecnologias previstas

O uso dessa metodologia é prevista diante de algumas condições que devem ser observadas no projeto, sendo as mais relevantes:

- Aplicável a projetos que evitem emissões de GEE's, que fariam, na ausência do projeto, a destinação dos resíduos para aterros sanitários e teriam a degradação da matéria orgânica dada através do processo anaeróbio, não havendo a recuperação do metano gerado no aterro;
- As reduções da geração de GEE's devem ocorrer através de projetos que façam uso da combustão, gaseificação e tratamento mecânico/térmico;
- Conhecimento da localização e características do aterro sanitário que recebem os resíduos com vistas à estimativa das emissões de metano;
- Somente aplicável para projetos que tenham uma redução efetiva de emissões de GEE's menor ou igual a 60 k tCO₂e ano.

4.3.2.2. Fronteiras do projeto

As fronteiras do projeto correspondem ao local físico e geográfico onde ocorram o:

- Aproveitamento energético dos resíduos: câmara de combustão;
- Deposição do resíduo final gerado pela combustão;
- Destinação final dos resíduos ao aterro na ausência do projeto (linha de base);
- Itinerários entre a unidade de combustão e deposição.

4.3.2.3. Emissões provenientes da atividade de projeto

Nesse caso específico, a atividade de projeto compreende a queima combinada da lenha e do conteúdo ruminal na caldeira, entretanto, devem ser consideradas eventuais emissões de GEE's provenientes dessa atividade, podendo ser:

- Emissões de CO₂ relacionadas com a combustão e gaseificação de resíduos que contenham carbono gerado a partir de resíduos não biogênicos, como plástico, borracha e outros derivados de petróleo, além de combustíveis fósseis usados para a combustão, gaseificação ou tratamento mecânico/térmico;
- Emissões de CO₂ devido ao uso adicional de combustíveis fósseis para o transporte do resíduo para a nova unidade de tratamento, e dessa até a área de disposição;
- Emissões de CO₂ relativas ao consumo de eletricidade e/ou combustíveis fósseis pela atividade de projeto, incluindo equipamentos exigidos por lei para o controle ambiental da poluição.

A geração das emissões de CO₂ da atividade de projeto é calculada de acordo com a equação 4.6.

$$PE_y = PE_{y,combust\tilde{a}o} + PE_{y,combust\tilde{i}vel} + PE_{y,transporte} + PE_{y,energia} \quad \text{(Eq. 4.6)}$$

Onde:

PE_y = Emissões devido à atividade de projeto para o ano y (tCO₂);

$PE_{y,combust\tilde{a}o}$ = Emissões provenientes da combustão e gaseificação de material não biogênico, em t CO₂. Com o aproveitamento energético do conteúdo ruminal, não se utilizará nenhum material não biogênico, sendo esta emissão, portanto igual a zero;

$PE_{y,combustível}$ = Emissões oriundas do consumo adicional de combustível para a operação da nova atividade de projeto, em t CO₂. Na unidade de combustão não é prevista para a atividade de projeto consumo adicional de combustível fóssil, sendo o valor adotado igual a zero;

$PE_{y,transporte}$ = Emissões relativas ao uso de combustível para o transporte do resíduo desde o local de geração, tratamento até o local de disposição do resíduo, em t CO₂. O valor, de modo conservador, adotado é zero, devido ao fato de que o resíduo deixaria de ser transportado até o aterro sanitário, passando a ser tratado no próprio frigorífico, havendo, com isso, economia de combustível;

$PE_{y,energia}$ = Emissões geradas pelo incremento do consumo de energia elétrica ou diesel, em t CO₂. Na planta de combustão, não é previsto o consumo adicional de energia para a implantação da atividade de projeto, o valor adotado é igual a zero. Observa-se que a prensa consome energia, mas a prensa seria utilizada em ambos os cenários: o da linha de case (envio ao aterro) e o de projeto (uso do biocombustível).

4.3.2.4. Linha de base

A linha de base corresponde a um cenário já existente, onde há a geração do resíduo e o mesmo é disposto em aterro sanitário, havendo, pelo processo anaeróbio, a degradação da matéria orgânica e a geração de subprodutos, como o gás metano. Esse cenário é o que ocorreria na ausência da atividade de projeto.

As emissões para a linha de base em um aterro sanitário utilizam o modelo de degradação da matéria orgânica de primeira ordem compreendida na metodologia AMS III.G – *Landfill methane recovery* apresentada no anexo 2, fazendo uso da ferramenta denominada “*Tool to determine methane emissions avoided from dumping waste at a solid waste disposal site*”, aprovada pela UNFCCC e apresentada no anexo 3 que permite o cálculo acumulado da quantidade de CO₂ e. que seria gerado com a disposição de um determinado resíduo em um aterro sanitário, ao longo de um determinado período.

O cálculo da quantidade de metano gerado em condições de ausência do projeto será realizado para um período de 21 anos, visto que os projetos MDL aprovados para geração de créditos de carbono podem ser validados por um prazo de sete anos, renovados no máximo por mais duas vezes. Na equação 4.7 é apresentado o cálculo das emissões de CO₂e para a linha de base em um ano “y” durante a vigência do projeto:

$$BE_y = BE_{CH_4,SWDS,y} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Onde:

BE_y = Geração de metano para a linha de base no ano “y” (t CO₂e.);

$BE_{CH_4,SWDS,y}$ = Potencial anual de geração de metano pelos resíduos aterrados, desde o início do projeto até o ano “y”.

A quantidade de metano que seria gerado na ausência do projeto, tendo como disposição final o aterro sanitário ($BE_{CH_4,SWDS,y}$) é calculado através de um modelo multi-fase, onde o decaimento considerado para a matéria orgânica é de primeira ordem. O modelo proposto faz a diferenciação dos diferentes tipos de resíduos (j), com as suas respectivas taxas de decaimento (k_j) e diferentes frações de degradação da matéria orgânica (DOC_j). O modelo calcula a quantidade de metano gerado em cada ano “y” ao longo de todo o período proposto para o projeto MDL, considerando-se a geração deste gás para cada ano, nas células do aterro, para as quantidades de resíduos que teriam sido acumuladas nos anos anteriores.

De acordo com a ferramenta proposta, a geração de metano ($BE_{CH_4,SWDS,y}$) no aterro sanitário é dado pela equação 4.8. Os valores dos coeficientes foram adotados de acordo com tabelas apresentadas no anexo 3.

$$BE_{CH_4,SWDS,y} = \varphi \cdot (1 - f) \cdot GWP_{CH_4} \cdot (1 - OX) \cdot \frac{16}{12} \cdot F \cdot DOC_f \cdot MCF \cdot \sum_{x=1}^y \sum_j W_{j,x} \cdot DOC_j \cdot e^{-k_j(y-x)} \cdot (1 - e^{-k_j}) \quad (\text{Eq. 4.8})$$

Onde:

$BE_{CH_4,SWDS,y}$ = Emissão de metano evitado no ano “y” (t CO₂e.);

φ = Fator de correção do modelo que busca contabilizar as incertezas. O valor adotado é de 1,0 sendo sugerido pela própria metodologia;

f = Fração do metano capturado no aterro sanitário queimado ou utilizado de outras formas. O valor adotado é zero (0), pois o aterro sanitário avaliado não faz aproveitamento dos gases gerados;

GWP_{CH_4} = Potencial de aquecimento global do metano (*Global warming potencial*). Valor adotado de 21, de acordo com a definição adotada para os projetos MDL;

OX = Fator de oxidação que reflete a quantidade de metano que é oxidado pelo solo ou outra camada de cobertura no aterro sanitário. Neste específico caso, considerou-se ausência de oxidação pela parcela de cobertura, sendo essa variável avaliada com valor igual a zero;

F = Concentração do metano, em volume, em relação ao gás total gerado no aterro sanitário. O valor default recomendado por IPCC (2006) é de 50%;

DOC_f = Fração da matéria orgânica degradável (*degradable organic carbon*) passível de decomposição, presente no resíduo. O valor default recomendado por IPCC (2006) é de 0,5;

MCF = Fator de correção do metano (*methane correction factor*). Descreve o grau de anaerobiose do aterro. O valor adotado é de 0,8, dado em função da profundidade da disposição do material e das condições de gerenciamento do aterro;

W_{j,x} = Quantidade de material orgânico presente no resíduo tipo *j* que seria disposto no aterro sanitário em um dado ano “x”, desde o início do projeto. No caso avaliado, considerou-se apenas um tipo de resíduo gerado (o conteúdo ruminal) e o valor adotado, com base nos dados de geração média anual do frigorífico;

DOC_j = Fração de carbono orgânico degradável, em peso, presente no resíduo tipo *j*. O valor adotado (20%) foi extraído dos valores do IPCC (2006), sendo o conteúdo ruminal considerado comparável ao resíduo de jardinagem;

k_j = Taxa de decaimento para o resíduo tipo *j*. Essa variável é dada em função da precipitação média anual no aterro sanitário e do potencial de degradabilidade do resíduo. De acordo com os valores propostos por IPCC (2006), frente a um clima tropical e índice de pluviosidade médio para Governador Valadares abaixo de 1.000 mm, o valor da taxa de decaimento mais adequado corresponde a 0,065;

j = Índice do tipo de resíduo: no caso, o resíduo foi considerado homogêneo (apenas conteúdo ruminal);

x = Ano durante o período de projeto, variando de (*x*=1), início do projeto, até (*x*=*y*);

y = Cada um dos anos durante o projeto onde ocorreriam as emissões calculadas pelo modelo.

4.3.2.5. Vazamento

Esta parcela é considerada quando há a transferência dos equipamentos da tecnologia de combustão, gaseificação ou tratamento térmico/mecânico para outro local, ocorrendo efeitos em outros locais fora das fronteiras consideradas. Para este caso específico, não foi considerada esta parcela, em virtude da localização fixa da planta de combustão dentro da unidade frigorífica, e pelo fato da mesma não ter sido transferida de outro local.

4.3.3. Redução nas emissões com a atividade de projeto

A redução das emissões para cada um dos 21 anos propostos de projeto podem ser estimadas de acordo com a equação 4.9, sendo as emissões reduzidas (evitadas) pela atividade de projeto dadas em função da diferença entre as emissões da linha de base e a soma das emissões do projeto e de vazamento.

$$ER_y = BE_y - (PE_y + Vazamento_y) \quad (\text{Eq. 4.9})$$

Caso o projeto venha a ser registrado perante a UNFCCC, a quantidade anual de resíduo utilizado como biocombustível será monitorada, e as emissões de GEE's reduzidas pelo projeto, calculadas para que os créditos de carbono possam ser emitidos na forma de certificados, podem ser comercializados no mercado, na forma de ações, trazendo benefícios financeiros ao empreendedor que possui a atividade de projeto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do conteúdo ruminal

A estimativa da massa de conteúdo ruminal gerada por animal abatido após a prensa teve como critério a consideração da massa de material gerada e o número de bovinos abatidos para o período avaliado. Na tabela 5.1 são apresentados os dados para os seis dias de amostragem, verifica-se a predominância do abate de animais machos.

Para a caracterização quantitativa do conteúdo ruminal prensado obteve-se um valor médio de 24,7 kg de conteúdo ruminal/animal abatido. Esta geração está abaixo do encontrado por Pacheco (2006), 26 kg por animal abatido e acima da quantidade preconizada deste resíduo *in natura* para cinco grandes frigoríficos na região metropolitana de Belo Horizonte, com o valor de 23 kg de material (SCGRS, 2002). De posse da geração média de conteúdo ruminal após a prensa, estimou-se a quantidade de resíduo ao longo de 1 ano (jan/08 a dez/08) (Tabela 5.2).

Tabela 5.1: Abate de bovinos e determinação do conteúdo ruminal (kg) por animal abatido

Data	Animais abatidos	n° Fêmeas	n° Machos	Massa C.R (kg)	C.R (kg) por animal
18/ago	507	203	304	12.010	23,7
19/ago	262	0	262	6.490	24,8
20/ago	362	20	342	8.610	23,8
11/mar	720	338	382		
12/mar	246	136	110	42.043	26,6
13/mar	615	229	386		
				Média	24,7

Tabela 5.2: Estimativa da massa de conteúdo ruminal (C.R) gerado para o ano de 2008

Período	n° bovinos abatidos	C.R (t)
Jan	9.244	228
Fev	11.464	283
Mar	12.412	307
Abr	16.322	403
Mai	15.501	383
Jun	16.454	406
Jul	11.939	295
Ago	8.774	217
Set	8.538	211
Out	8.819	218
Nov	8.043	199
Dez	8.516	210
Total	110.648	3.360

A escolha do período anual é justificada pela redução das variações da taxa de abate para épocas específicas do ano. O valor anual médio calculado corresponde a 3.360 t de conteúdo ruminal ou 280 t/mês.

A caracterização do conteúdo ruminal no matadouro monitorado neste trabalho ocorreu nos dias 28/03/08 e 04/04/09. Como já descrito na metodologia, as principais análises realizadas foram referentes à composição imediata, umidade e o cloro nas formas total e inorgânica no conteúdo ruminal.

Na tabela 5.3 são apresentados os resultados para o primeiro dia de coleta do material, para os quatro pontos já descritos. A umidade do material *in natura* é de 90,6 % e após a prensa o resíduo passa a ter uma umidade de 85,0 %. Quanto à composição imediata verifica-se um teor de 5,3 % de cinzas. Avaliando os quatro pontos indicados, o conteúdo ruminal aparenta ter composição imediata mais favorável para a queima, em decorrência do maior teor de sólidos fixos, embora se saiba que a umidade elevada seja um fator limitante para tal fim.

Tabela 5.3: Resultado das análises com o desvio padrão para o primeiro dia de coleta nos quatro pontos avaliados

Ponto	Composição imediata (%)			Umidade (%)	Análise Elementar (%) *		
	Voláteis	Cinzas	Fixos		C	H	O
1	70,0 (0,2)	5,4 (0,2)	24,6 (0,3)	90,6 (3,4)	47,53	5,62	40,81
2	77,1 (1,8)	6,0 (0,3)	16,9 (1,6)	90,7 (2,4)	45,82	5,66	41,83
3	77,2(0,6)	6,6 (0,5)	16,2 (0,7)	85,3 (0,5)	45,45	5,59	41,41
4	78,4 (0,5)	5,3 (0,2)	16,2 (0,4)	85,0 (0,0)	46,04	5,73	42,12

* calculado de acordo com método sugerido por Parikh *et al.* (2007)

Considerando-se um valor médio de resíduo gerado no ponto 4 (após a prensa) de 280 t/mês, a distribuição de massa seca e umidade (água) é apresentada na figura 5.1. De acordo com os dados apresentados estima-se que 42 t de material seco por mês foram processados na etapa de prensagem tendo-se como base o primeiro dia de coleta. Nesta análise houve a redução de massa líquida de 243,7 t de líquido para 238,0 t após a prensa, frente a isto, conclui-se que foram removidos 2,3 % da massa líquida presente no resíduo prensado.

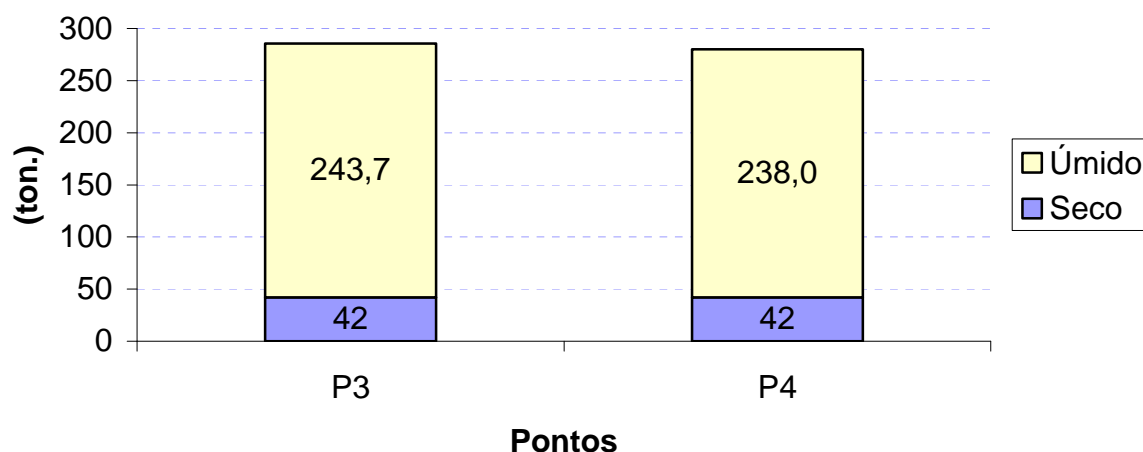


Figura 5.1: Distribuição de massa seca e umidade para os pontos 3 e 4 – 1° coleta

A tabela 5.4 apresenta os resultados das análises para o segundo dia de coleta, para este dia foi avaliado ainda o teor de cloro inorgânico (cloretos), em base seca, presente no conteúdo ruminal coletado nos quatro pontos. Observa-se uma redução no teor de cloretos no material entre o ponto 1 e o ponto 4, embora que para a prensa os resultados da análise realizada em duplicata não possam fornecer maiores esclarecimentos sobre a remoção deste elemento. Com o intuito de se determinar de forma mais apurada a porcentagem de cloretos (base seca) no material foi desenvolvido o estudo descrito no item 4.1.3.5. na metodologia.

A figura 5.2 representa a distribuição das massas, seca e água, para o segundo dia de coleta. Quanto à eficiência da prensa, nota-se uma remoção de 17,6 % da massa de líquido presente no conteúdo ruminal prensado, resultando em uma redução de umidade de 86,6 % para 84,3 %. A prensa reduziu a massa do resíduo em 15,3 %. Pela especificação do fabricante (66 % de remoção de massa líquida), o esperado é que obtivesse um material prensado na quantidade de 127 t/mês com 66 % de umidade, ao invés de 280 t/mês com 84,3 % de umidade conforme medição realizada.

Tabela 5.4: Resultado das análises com o desvio padrão para o segundo dia de coleta nos quatro pontos avaliados

Ponto	Composição imediata (%)			Umidade (%)	Cloretos (%)	Análise Elementar (%) *		
	Voláteis	Cinzas	Fixos			C	H	O
1	74,8 (0,3)	8,0 (0,1)	17,1 (0,3)	88,6 (0,0)	0,55	44,97	5,53	40,83
2	79,3 (0,0)	6,0 (0,0)	14,7 (0,0)	89,6 (0,0)	0,23	45,46	5,68	42,23
3	79,6 (0,3)	4,8 (0,4)	15,6 (0,2)	86,7 (0,0)	0,19	46,18	5,74	42,54
4	78,5 (0,5)	5,4 (0,0)	16,1 (0,5)	84,3 (0,0)	0,21	46,00	5,68	42,38

calculado de acordo com método sugerido por Parikh *et al.* (2007)

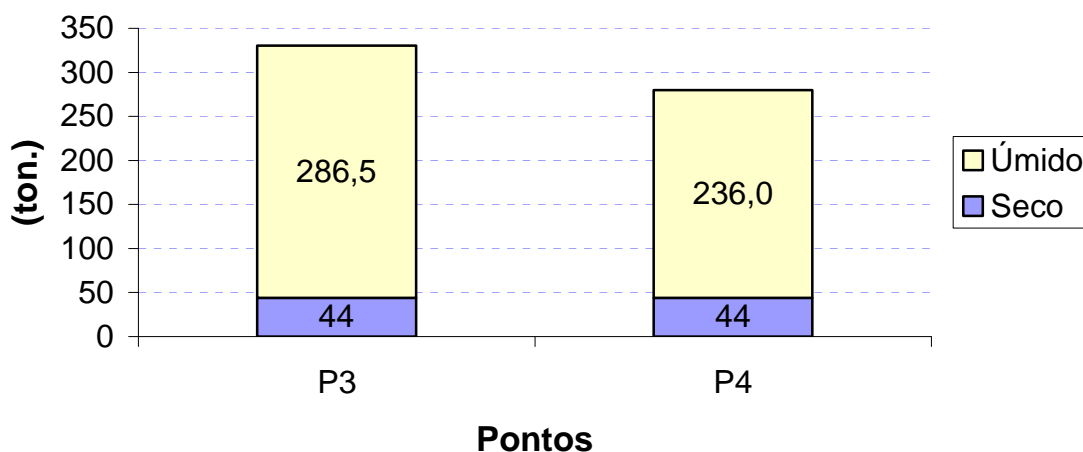


Figura 5.2: Distribuição de massa seca e umidade para os pontos 3 e 4 – 2° coleta

Embora se observe um maior teor de cinzas e menor teor de sólidos fixos para o conteúdo ruminal *in natura* quando comparado com o primeiro dia de coleta, a característica do conteúdo ruminal após a prensa é bastante semelhante para os dois dias de coleta.

Para este dia de coleta foi realizado ainda em laboratório a caracterização do poder calorífico e da composição elementar do conteúdo ruminal no ponto 4 (pós-prensa), em base seca. O poder calorífico superior (PCS) foi de 17,97 MJ/kg e o inferior de 16,67 MJ/kg, para a composição elementar tem-se: teor de carbono (41,26 %), teor de hidrogênio (5,41 %) e teor de nitrogênio (1,65 %). Em adição, a constituição para a matéria seca foi de 77,61 % (FDN), 44,33 % (FDA), 7,62 % (Lignina), 23,77 % (Hemicelulose) e 29,28 % (celulose).

A variação observada entre o PCS e PCI foi de 7 %, valor este um pouco abaixo da faixa sugerida por (NOGUEIRA & LORA, 2003) como sendo o esperado para combustíveis (10 a 20 %). Comparando-se o conteúdo ruminal com outros combustíveis provenientes de atividades agropecuárias, todos expressos em base seca, observa-se um maior PCI que o esterco (13,6 MJ/kg), capim elefante (15,1 MJ/kg) e equivalência com a casca de coco (16,7 MJ/kg). Nota-se, portanto, um potencial energético a ser explorado no conteúdo ruminal, embora seja evidente a análise de outras variáveis limitantes, tais como a umidade do material produzido e os teores de cloro presentes, como será discutido posteriormente.

Como avaliado, os resultados para composição imediata e umidade para os dois dias de coleta não possuem grandes variações, com isso pôde-se considerar uma média entre estes dados (Tabela 5.5). Com os dados apresentados verifica-se que a instalação da prensa contribuiu

com a redução de umidade do material de 86,1 % para 84,5 %, além da redução no teor de cinza e aumento dos teores de sólidos fixos.

Tabela 5.5: Composição imediata e umidade para a média dos dois dias de coleta

Ponto	Composição imediata (%)			Umidade (%)
	Voláteis	Cinzas	Fixos	
1	72,1	6,5	21,4	89,3
2	78,1	6,0	15,9	89,9
3	78,4	5,7	15,9	86,1
4	78,5	5,3	16,2	84,5

A figura 5.3 apresenta a distribuição média da composição imediata para os dois dias de coleta. Na figura 5.4 demonstra-se a distribuição, em massa, para os dois dias para os quatro pontos de coleta já especificados.

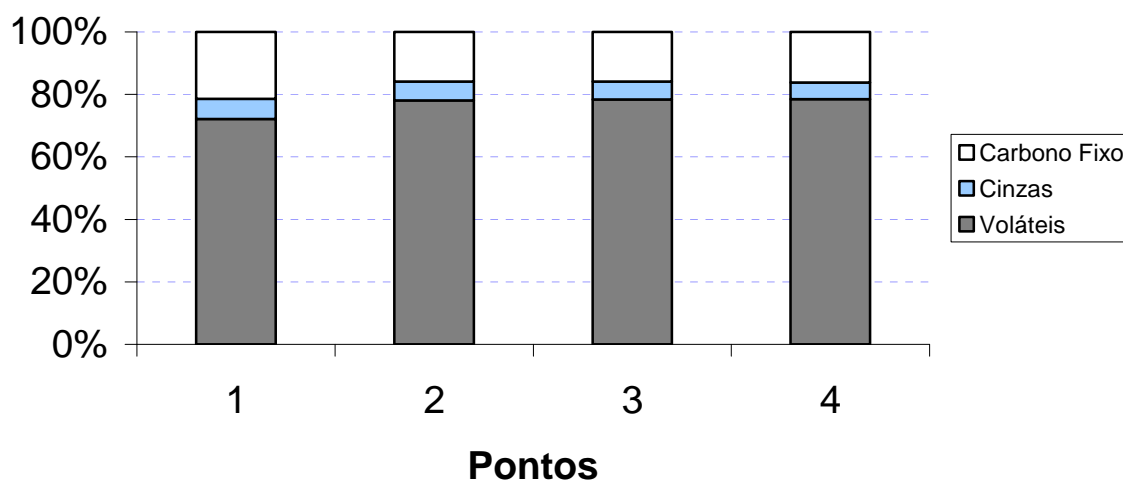


Figura 5.3: Composição imediata média para o C.R. nos quatro pontos de coleta

De acordo com caracterização de Pinheiro *et al.* (2005) para a composição imediata de sete tipos de biomassa proveniente de resíduos vegetais observou-se o teor de sólidos variando de 75 a 85 %, teor de cinzas de 0 a 5 % e carbono fixo de 15 a 25 %. Para os resultados médios dos dois dias de monitoramento no matadouro, os valores da composição imediata para o conteúdo ruminal foram coerentes com os especificados em literatura. Apesar do elevado teor de cinzas para a biomassa raramente ultrapassar o valor de 2 % (WANDER, 2001).

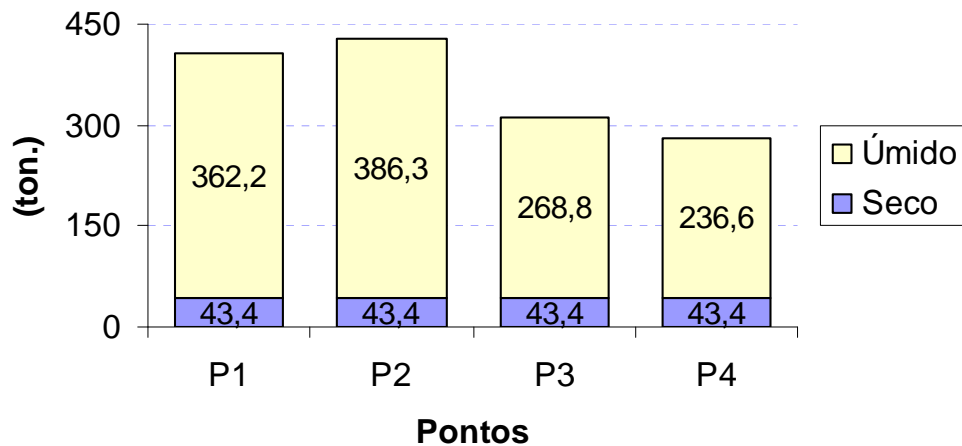


Figura 5.4: Distribuição de massas em P3 e P4 para a média das duas coletas

De acordo com a caracterização dos quatro pontos monitorados na unidade frigorífica, observa-se que o ponto 2 possui um maior teor de umidade em virtude da contribuição de água descartada na linha verde, como em processos de lavagem dentro do frigorífico e da limpeza dos currais. Avaliando as condições de umidade para as unidades que compõem o tratamento preliminar, conclui-se para a média dos dois dias avaliados que a rosca sem fim (entre os pontos 2 e 3) e a prensa (entre os pontos 3 e 4) removeram 30,4 % e 11,9 %, respectivamente de massa líquida.

5.1.1. Avaliação da operação do conjunto rosca+prensa

A instalação da prensa teve como principal objetivo contribuir com a redução da umidade do material a fim de facilitar o transporte do conteúdo ruminal até o aterro municipal, assim como reduzir o volume do resíduo a ser disposto. De acordo com dados fornecidos pelo fabricante, a prensa trabalharia com uma eficiência média de remoção da massa líquida de 66 %.

Comparando-se os dias de coleta para a remoção de massa líquida, a prensa operou com uma eficiência de 2,3 % e 17,6 %, para o primeiro e segundo dia, respectivamente. Para a eficiência relativa para as duas coletas a prensa contribuiu com a redução de 11,9 % em massa de líquido presente no conteúdo ruminal, a eficiência de remoção para a rosca sem fim foi de 30,4 %, para o conjunto rosca sem fim e prensa a remoção foi de 38,8 %. Frente a esses resultados avalia-se que a prensa opera muito aquém das condições informadas pelo fabricante, embora se observe uma efetiva remoção de líquido do material.

Adotando a umidade proveniente da média entre os dois dias de coleta e a geração anual de 3.360 t ano de conteúdo ruminal verifica-se para a rosca sem fim (entre os pontos 2 e 3) a remoção de 1.416 m³/ano de líquido. Para a prensa, a retirada pelo processo de prensagem equivale a uma extração de 386,4 m³/ano de líquido. As concentrações de DBO e DQO no líquido extraído para o segundo dia de coleta foram de 1.947 mg/L e 4.778 mg/L, respectivamente.

Caso a prensa operasse de acordo com o que garante o fabricante, tendo-se como base a média para os dois dias, a extração de líquido da unidade passaria de 384,4 m³/ano para 1.940,4 m³/ano, um aumento de 405 % na extração.

5.1.2. Aproveitamento energético do conteúdo ruminal

De acordo com os dados fornecidos pelo frigorífico, para os meses de jan/09 a abr/09, o abate bovino foi de 40.137 animais (média de 10.034 animais/mês) com um gasto de 6 kg lenha/bovino, frente um consumo de 1,5 m³ lenha/h, 100 bovinos abatidos/h e uma densidade do eucalipto considerada de 400 kg/m³. Em adição, o frigorífico passou a utilizar uma nova caldeira no início de jan/09, sendo necessário o cálculo da equivalência energética da lenha e do conteúdo ruminal para esta condição.

A partir dos dados apresentados, conclui-se que o consumo mensal de lenha foi da ordem de 60.206 kg e a geração de conteúdo ruminal de 247.840 kg, tendo como referência uma geração média de 24,7 kg/animal abatido.

Sabendo-se que os valores de PCI variam de acordo com a umidade, a estimativa da porcentagem de lenha que poderia ser substituída pelo uso do conteúdo ruminal para as condições naturais de umidade pode ser ajustada por uma relação de conversão do PCS (base seca) para o PCI (base de trabalho), como segue o modelo proposto por CORTEZ *et al.* (2008) (Equação 5.1):

$$PCI^t = [(PCS^s - \lambda \cdot (r + 0,09H^s)) \cdot (100 - W^t) / 100] \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Onde:

λ = calor latente da água (2,31 MJ/kg a 25 °C);

r = $W^t / (100 - W^t)$;

W^t = umidade na base de trabalho;

H^s = % de hidrogênio (base seca).

Avaliando-se o uso dos dois materiais em suas condições naturais: lenha a 30 % de umidade (W^t), PCS de 20,85 MJ/kg, em base seca, (QUIRINO *et al.*, 2004) e composição de H^s (base seca) de 5,87 % (JENKINS, 1990 *apud* CORTEZ *et al.* 2008) e conteúdo ruminal a 84,5 % de umidade (W^t), composição de H^s de 6,15 %, PCS de 17,97 MJ/kg, obtêm-se os valores de PCI de 13,04 e 0,64 MJ/kg, para lenha e conteúdo ruminal, respectivamente, para as condições naturais de umidade.

De acordo com Jenkins (1990) *apud* Cortez *et al.* (2008), o valor de PCS (base seca) para excremento de gado é de 17,36 MJ/kg, próximo ao verificado para o conteúdo ruminal 17,97 MJ/kg.

De posse dos valores já conhecidos de consumo e geração, observa-se um potencial de produção de energia de 785.413 MJ/mês (lenha) e de 158.618 MJ/mês (conteúdo ruminal), para este cenário o uso do conteúdo ruminal alcançaria o potencial de substituição em torno de 20,2 % da lenha consumida pelo frigorífico. Vale salientar que estas condições apresentadas são para uma unidade de matadouro de bovinos sem a unidade de graxaria (umidade de processamento de subprodutos do abate), a qual se caracterizaria por uma elevação na demanda de energia térmica.

De acordo com os dados, com a proposta de aproveitamento energético do conteúdo ruminal estima-se uma geração de 2,30 t de cinzas/mês tendo como referência o teor de 5,3 % de cinzas em base seca no resíduo e uma umidade do material de 84,5 %.

As cinzas geradas do processo de combustão podem ser dispostas em aterro sanitário, havendo uma redução de 99,4 % na massa de material para disposição, posto que na ausência da instalação da prensa seriam encaminhados ao aterro 375,7 t/mês de resíduo não prensado (umidade 89,3 %). Nada impede que as cinzas sejam também utilizadas em outros fins mais nobres, como, por exemplo, na aplicação no solo.

5.1.3. Determinação das formas de cloro no resíduo

5.1.3.1. Cloro Total

A determinação do cloro total se faz necessária visto que a formação de dioxinas e furanos pode estar condicionada às formas de cloro orgânico e inorgânico. Para esta determinação fez-se uso de uma amostra do ponto 4 (pós-prensa), seca e proveniente do segundo dia de coleta.

A determinação do cloro total no resíduo foi realizada através de dois brancos e de seis repetições para a mesma amostra, a metodologia para a digestão é apresentada no 4.1.3.4.

A tabela 5.6 apresenta os valores da concentração de cloro total expresso na forma de cloretos, massa de conteúdo ruminal utilizada para a digestão das amostras e a porcentagem de cloro total, em base seca, no resíduo. Os gráficos gerados pela cromatografia iônica para cada um das repetições e dos brancos pode ser visualizada na figura 5.5. De acordo com os resultados, obteve-se uma média de 0,15 % em massa de cloro total presente no resíduo, o desvio padrão para as repetições foi de 0,06.

Tabela 5.6: Resultados dos teores de cloro total no conteúdo ruminal (base seca)

Repetição	Concentração de cloretos (mg/L)	Massa de C.R (g)	% em massa de cloro total na amostra
Branco A	11,65	-	-
Branco B	14,69	-	-
A	12,90	0,5082	-
B	17,86	0,5028	0,09
C	22,14	0,5043	0,17
D	19,56	0,5068	0,12
E	19,49	0,5006	0,12
F	26,67	0,5040	0,26
		Média	0,15

O resultado de cloro para os brancos possui valores considerados elevados, isto pode ser explicado pela concentração de cloro presente na água utilizada durante o teste de cloro total. Dentre outros ânions identificados pela cromatografia iônica destacam-se o fluoreto, nitrato, sulfato e fosfato. O acetato também é verificado, embora se saiba que os filtros utilizados na filtragem das amostras têm esta substância como principal constituinte.

Frente o resultado encontrado para o cloro total no conteúdo ruminal avalia-se através do estudo de Obernberger *et al.* (2006) sobre a concentração deste elemento em biocombustíveis, que o conteúdo ruminal quando utilizado como fonte de energia apresenta o potencial de

formação de dioxinas e furanos, além de poder contribuir com a corrosão da câmara de combustão.

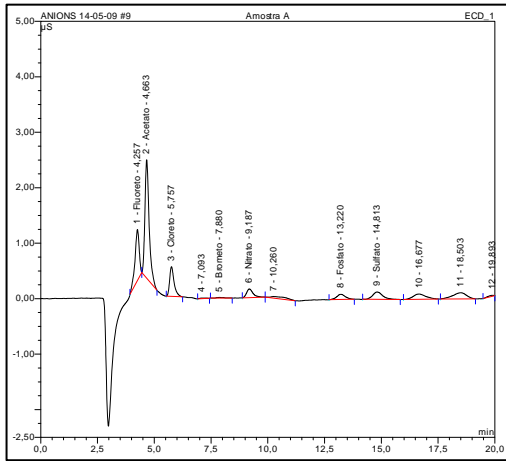
A queima do conteúdo ruminal pode ser avaliada sobre dois aspectos no que tange a presença do elemento cloro, a primeira refere-se aos limites de dioxinas e furanos emitidos após a combustão e outra com destaque para os limites de cloro presentes no material a ponto de não comprometer os padrões reguladores de emissão.

À luz da legislação brasileira, não há referência para limites máximos de cloro total em resíduos.

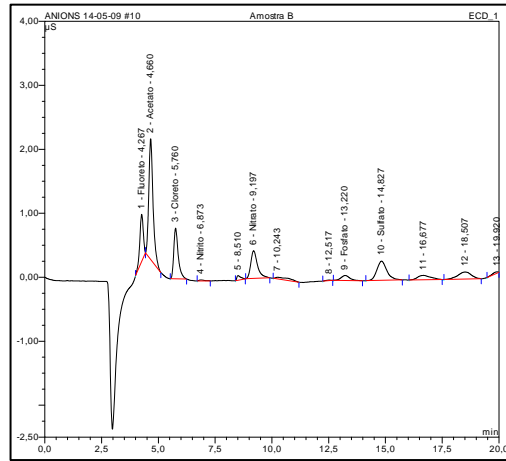
Em âmbito internacional, os países europeus encontram-se em intenso aprimoramento de tecnologias que visem o uso de resíduos para o aproveitamento energético, como é o caso dos combustíveis derivados de resíduos (RDF), embora a Comunidade Européia ainda não tenha adotado nenhum padrão máximo de cloro para os resíduos a serem energeticamente processados. Em níveis mais locais, os padrões de qualidade para o cloro nos RDF não devem ultrapassar 1,5 % para a Finlândia e 0,9 % para a Itália.

Comparando-se o resultado obtido nesta pesquisa com as propostas pelos dois países europeus conclui-se que o teor de cloro total presente no conteúdo ruminal estaria abaixo dos limites sugeridos por estas duas diretrizes. Para este caso avaliado tem-se um baixo teor de cloro total no resíduo (0,15 %), distante dos limites sugeridos tanto pela referência nacional quanto internacional, além do baixo desvio padrão das cinco amostras computadas (0,06).

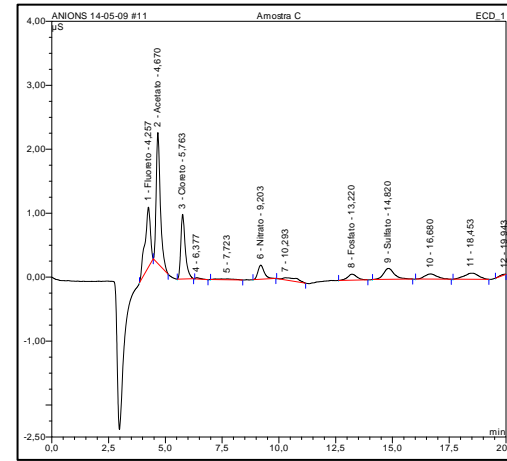
Figura 5.5: Resultados da cromatografia iônica para a determinação de cloro total no conteúdo ruminal seco (pós-prensa)



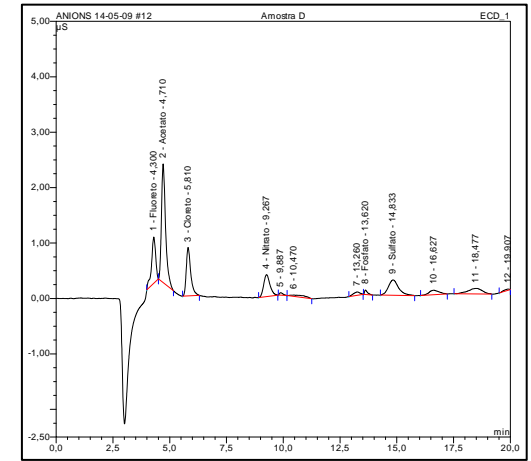
Amostra A



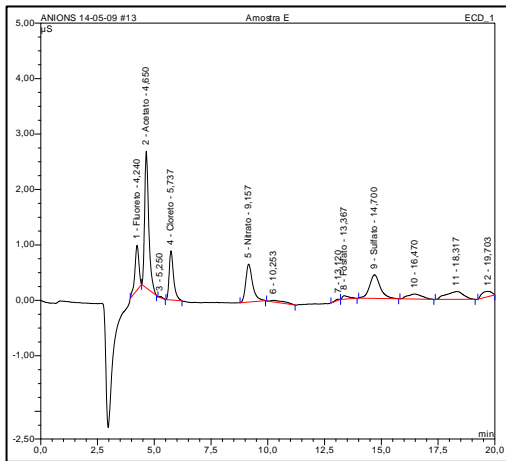
Amostra B



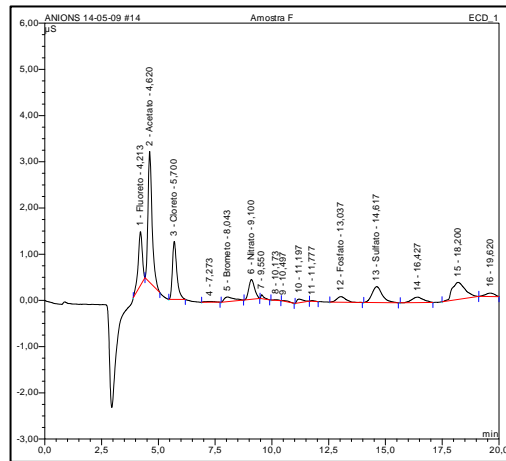
Amostra C



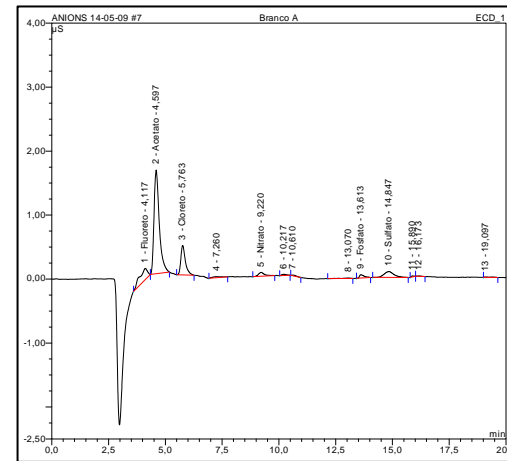
Amostra D



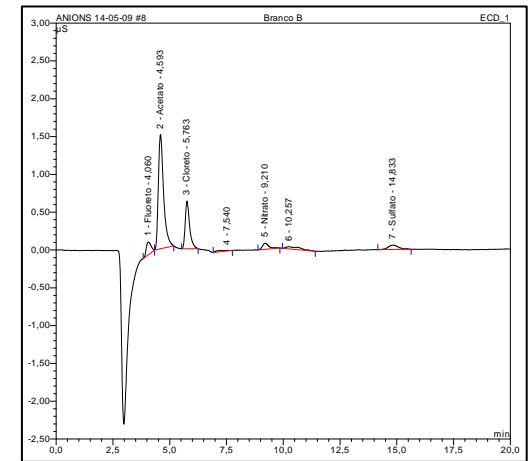
Amostra E



Amostra F



Branco A



Branco B

5.1.3.2. Cloretos

Como já discutido, a formação de dioxinas e furanos está condicionada às duas formas de cloro (orgânica e inorgânica) presentes em combustíveis, ocorrendo de forma mais expressiva com a parcela orgânica. Com isto, um outro ponto a ser verificado é o estudo da parcela de cloro inorgânico na composição total de cloro no conteúdo ruminal.

A determinação de cloreto no material após a prensa teve como objetivo confirmar o valor para a porcentagem de cloreto em massa (base seca). Para isto três diferentes massas foram avaliadas pela extração de cloreto do conteúdo ruminal a fim de se determinar a partir de qual massa o cloro inorgânico não possui mais alteração significativa na dissolução de cloreto e qual o valor aproximado de cloreto, em massa, no conteúdo ruminal prensado. A tabela 5.7 apresenta os valores de concentração de cloreto para as diferentes massas avaliadas.

Tabela 5.7: Concentração de cloreto presentes nos três tipos de massas avaliadas

Massa da amostra (g)	Repetição	Cloreto (mg/L)	Média	Desvio padrão
0,1	1	2,4	4,28	1,25
	2	4,9		
	3	4,9		
	4	4,9		
0,3	1	9,9	8,03	2,39
	2	7,4		
	3	4,9		
	4	9,9		
0,5	1	4,9	9,28	3,15
	2	12,4		
	3	9,9		
	4	9,9		

Foram utilizados testes estatísticos não paramétricos para verificação da existência de diferenças significativas entre as medianas das concentrações de cloreto para as três massas utilizadas. Os testes selecionados, em função do pequeno número de dados, foram o de Kruskal-Wallis ANOVA e o teste de medianas (Siegel & Castellan, 1988), ao nível de significância (α) de 5%. Todos os testes foram executados pelo pacote estatístico Statistica 6.1.

A figura 5.6 apresenta o gráfico tipo Box-plot para as três concentrações de cloreto. Conclui-se, para as condições já apresentadas, que os testes estatísticos não apresentaram diferença entre as concentrações de cloreto para as três massas, ao nível de significância (α) de 5%. Com isto, é verificado que a amostra de conteúdo ruminal utilizado para o teste é homogênea e representativa no que se refere à presença de cloreto no material.

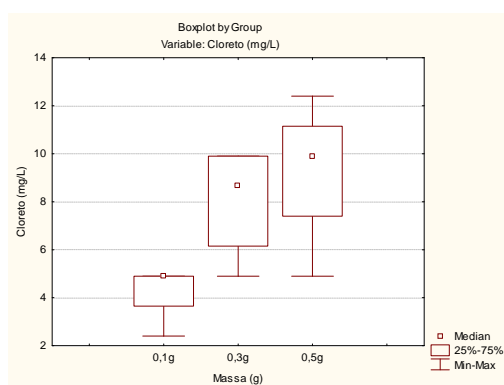


Figura 5.6: Box-plot para as concentrações de cloreto no conteúdo ruminal

A tabela 5.8 apresenta os resultados do teor de cloreto presente nas três diferentes massas da mesma amostra avaliada.

Tabela 5.8: Porcentagem de cloreto nas massas avaliadas

Massa da amostra (g)	Repetição	Cloreto* (mg)	Massa real	% cloreto	Média	Desvio padrão
0,1	1	0,23	0,1062	0,22	0,40	0,12
	2	0,48	0,1013	0,47		
	3	0,48	0,1015	0,47		
	4	0,48	0,1100	0,44		
0,3	1	0,98	0,3003	0,33	0,26	0,08
	2	0,73	0,3074	0,24		
	3	0,48	0,3023	0,16		
	4	0,98	0,3012	0,33		
0,5	1	0,48	0,5037	0,10	0,18	0,06
	2	1,23	0,5016	0,25		
	3	0,98	0,5013	0,20		
	4	0,98	0,5003	0,20		

* considerando o branco

Com os resultados apresentados, nota-se para as três diferentes massas avaliadas de uma mesma amostra que não houve diferença significativa para o nível de significância de (α) de 5% para a porcentagem de cloreto. Entende-se com os resultados apresentados que há uma considerável contribuição de cloreto na parcela total de cloro.

5.2. Teste de queima

5.2.1. Determinação da proporção do biocombustível

Objetivando-se avaliar uma forma de permitir melhores condições de queima do conteúdo ruminal retirado após a prensa, foi proposto um teste de queima com a mistura do conteúdo ruminal e o cavaco de madeira.

O teste de queima realizado no pátio da empresa indicou o uso da proporção 1 : 1 como a opção mais favorável, devido à maior facilidade na queima e ignição do material e maior intensidade da chama. Os resultados da composição imediata, umidade e a estimativa da análise elementar e do poder calorífico superior para as diferentes misturas do biocombustível são apresentados na tabela 5.9. O cavaco de madeira utilizado possui umidade em torno de 6,9 %.

Tabela 5.9: Características de diferentes proporções de biocombustível (C.R + cavaco)

Combustível	Composição imediata (%)			Umidade (%)	Análise Elementar (%) [*]			PCS ^{**} (MJ/kg)
	Voláteis	Cinzas	Fixos		C	H	O	
C.R	73,7 (0,5)	6,8 (0,3)	19,5 (0,3)	62,9 (1,9)	45,97	5,58	41,01	18,45
1:1	71,7 (0,3)	7,0 (0,2)	21,3 (0,2)	35,7 (1,6)	46,17	5,55	40,59	18,75
2:1	72,6 (0,4)	7,2 (0,1)	20,3 (0,5)	47,9 (1,3)	45,97	5,56	40,74	18,56
3:1	74,8 (0,2)	6,9 (0,1)	18,3 (0,3)	53,0 (0,6)	45,69	5,59	41,17	18,19

Valor (desvio padrão)

^{*} calculado de acordo com método sugerido por Parikh *et al.* (2007)

^{**} calculado de acordo com método sugerido por Parikh *et al.* (2005)

De acordo com os resultados, pode-se concluir que o maior teor de umidade (62,9 %) corresponde ao uso do conteúdo ruminal extraído da prensa, sem a adição de nenhum outro tipo de material adicional. O valor da umidade para o conteúdo ruminal é inferior às determinações realizadas na etapa de caracterização, visto que este material foi utilizado após um longo período de estocagem no galpão, perdendo a sua umidade natural.

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que a proporção de biocombustível mais favorável é a da equivalência em massa entre o conteúdo ruminal e o cavaco (1 : 1), sendo justificado pela menor umidade dentre as proporções e maior poder calorífico estimado. Para esta proporção específica o teor de cinzas ficou em torno de 7 %, umidade de 35,7 % e PCS estimado de 18,75 MJ/kg.

Vale ressaltar que a escolha pela proporção 1 : 1 não é vinculada aos resultados apresentados (Tabela 5.9), sendo estes apenas comprobatórios, mas sim à queima observada no dia do teste. Em linhas gerais, observa-se ainda que para maiores proporções de conteúdo ruminal na composição do biocombustível há a redução da umidade, PCS estimado e da parcela de sólidos fixos, os quais agregam potencial de queima ao material.

Uma limitação do aproveitamento energético deste tipo de resíduo é referente ao seu elevado teor de umidade, soluções como o aumento da eficiência da prensa, mistura de outro material com menor umidade ou pré secagem do material podem contribuir com a melhoria da

qualidade da queima na caldeira. Uma desvantagem da proporção considerada ideal relaciona-se com a necessidade de obtenção de material para a mistura em quantidades equivalentes ao conteúdo ruminal gerado.

5.2.2. Monitoramento das emissões atmosféricas

5.2.2.1. Caracterização do biocombustível

Em uma segunda etapa, realizou-se o teste de queima para o monitoramento das emissões atmosféricas, a proporção entre o conteúdo ruminal e o cavaco de madeira foi considerada de 1 : 1, como discutido anteriormente.

O material trazido da unidade de Governador Valadares – MG foi misturado e acondicionado no pátio da empresa parceira do projeto no dia 06/06. A tabela 5.10 apresenta a composição imediata deste material no dia (08/06) e no dia do teste realizado para as medições atmosféricas (10/06). Como já destacado na metodologia, o processo de secagem não foi comprometido por eventos de chuva.

Tabela 5.10: Caracterização do biocombustível utilizado para o teste de queima definitivo

Data	Composição imediata (%)			Umidade (%)
	Voláteis	Cinzas	Fixos	
08/06	74,7 (0,6)	8,7 (0,4)	16,6 (0,3)	38,9
10/06	74,0 (0,4)	9,4 (0,3)	16,6 (0,2)	35,1

Observou-se uma redução da ordem de 3,8 pontos percentuais de umidade para a mistura disposta no pátio da empresa entre os dias de amostragem. Quanto às características do biocombustível para a queima, houve uma redução do teor de sólido volátil e um leve incremento do teor de cinzas para o dia do teste de queima, que pode ser resultante de erro experimental. O PCS do biocombustível, em base seca, utilizado na combustão foi de 17,73 MJ/kg e de 16,58 MJ/kg para o PCI, quanto à composição elementar, obtiveram-se os teores de 41,26 % para carbono, 5,41 % de hidrogênio, 1,65 % de nitrogênio e 0,06% de enxofre.

Com a proposta de uso deste biocombustível com as suas características acima descritas, faz-se necessário o cálculo da parcela de lenha que teria o potencial de ser substituída por esta mistura.

De acordo com as mesmas condições apresentadas no item 5.1.2., tem-se um consumo mensal de lenha da ordem de 60.206 kg e a geração de conteúdo ruminal de 247.840 kg. Diante da

proporção considerada ideal (1 : 1), seriam necessários 495.680 kg/mês de biocombustível (conteúdo ruminal + cavaco). Seguindo o mesmo raciocínio do cálculo da parcela de lenha que poderia ser substituída pelo combustível alternativo, verifica-se a produção energética de 785.413 MJ/kg e 4.936.973 MJ/kg de lenha e biocombustível, respectivamente. De acordo com estes dados, conclui-se que o biocombustível sugerido, teoricamente, poderia suprir em até 6,9 vezes a energia demandada pelo frigorífico avaliado.

Vale ressaltar que esta projeção levou em consideração uma mistura com a umidade da ordem de 35 %, considerada baixa devido à presença de cavaco. Em termos práticos, faz-se necessário ainda um estudo mais detalhado dos gastos reais com a obtenção de um material para a mistura, ou a substituição deste por um outro tipo de resíduo que reduza a umidade da mistura, ou até mesmo um maior investimento em processos naturais de secagem do conteúdo ruminal pós-prensa e aumento da eficiência do processo de prensagem.

Para Brascep (1987), o uso de biomassa com umidade acima de 45 % (base úmida) é inadequada para o seu aproveitamento como biocombustível. De acordo com pesquisas realizadas por Pinheiro *et al.* (2005), constatou-se pouca influência do tipo de biomassa no poder calorífico inferior, sendo a umidade do material o fator que mais influencia na geração de energia.

O biocombustível proposto apresentou um PCI de 16,58 MJ/kg, conforme já discutido. Comparando-se este valor com outras fontes de biomassa proveniente de resíduos agrícolas ou atividades industriais, esta biomassa apresenta um PCI superior ao da casca de café (13,4 MJ/kg) e do capim elefante (15,1 MJ/kg) e pouco inferior à casca de coco (16,7 MJ/kg) e ao bagaço de cana (17,3 MJ/kg) (ONU, 1987).

No que se refere a geração de cinzas pela queima do biocombustível proposto, verifica-se que o teor de cinzas foi de 9,4 %, superior aos níveis encontrados em recursos florestais, como o pínus (0,3 %) e o eucalipto (0,8 %) e inferior a resíduos gerados em atividades agrícolas, tais como a casca de arroz (17,9 %), bagaço de cana (11,3 %) (Jenkins, 1990 *apud* Cortez *et al.*, 2008).

De forma adicional, o biocombustível foi caracterizado quanto às suas parcelas, cavaco e conteúdo ruminal. A tabela 5.11 apresenta a composição imediata e a estimativa do PCS para estas parcelas.

Tabela 5.11: Caracterização das parcelas de cavaco e C.R usados como biocombustível

Parcela	Composição imediata (%)			Umidade (%)	PCS* (MJ/kg)
	Voláteis	Cinzas	Fixos		
Cavaco	73,1 (0,3)	6,1 (0,6)	20,9 (0,6)	28,3	18,8
C.R	73,9 (0,3)	8,9 (0,1)	17,3 (0,3)	39,2	17,7

*Valor (desvio padrão)

calculado de acordo com método sugerido por Parikh *et al.* (2005)

De acordo com a tabela 5.10, a umidade da mistura entre os dois materiais foi de 35,1 %. Após a separação manual das parcelas observa-se uma umidade de 39,2 % para o conteúdo ruminal e de 28,3 % para o cavaco. Dos dois resíduos, o cavaco contribui com um maior poder calorífico e carbono fixo e menor geração de cinzas.

Para a separação e determinação das propriedades da parcela heterogênea, após quarteamento de uma amostra aleatória, fez-se uso de uma massa inicial de 487,5 g. Após a segregação dos materiais verificou-se que a massa do conteúdo ruminal foi de 240,2 g (49,3 %) e 247,2 g (50,7 %) para o cavaco, o que demonstra a manutenção da homogeneidade da mistura para a proporção 1 : 1 no teste de queima, ou seja, considera-se que não houve segregação dos dois componentes em função do manuseio.

5.2.2.2. Resultados para os parâmetros monitorados

Após o teste de queima que ocorreu no dia 10/06, tendo como biocombustível a mistura de conteúdo ruminal e cavaco na proporção 1 : 1, apresenta-se na tabela 5.12 o resultado dos parâmetros avaliados em triplicata.

Tabela 5.12: Resultado dos parâmetros monitorados para o teste de queima do dia 10/06

Parâmetro	Amostras (mg/Nm ³)			Média	Desvio Padrão	Padrão
	1	2	3			
Material Particulado	289,0	386,7	164,6	280,1	111,3	70 mg/Nm ³
Dióxido de enxofre (SO ₂)	1040,1	1028,5	1015,5	1028,0	12,3	280 mg/Nm ³
Óxido de nitrogênio (NO _x)	1,2	1,3	1,2	1,3	0,0	560 mg/Nm ³
Metais						
Ferro	0,85	0,47	0,52	0,61	0,2	N.a.
Cobre	0,02	0,02	0,02	0,02	0,0	7 mg/Nm ³
Manganês	0,18	0,07	0,10	0,12	0,1	7 mg/Nm ³
Dioxinas e furanos	0,19*	0,29*	0,19*	0,22*	0,1	0,5 ng/Nm ³
Ácido clorídrico (HCl)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	80 mg/Nm ³
Cloro livre	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	N.a.
Fluoreto	0,03	0,24	0,01	0,09	0,1	5 mg/Nm ³

N.a.: não aplicável.

*expresso em ng/Nm³

De acordo com os dados apresentados após o tratamento térmico da mistura de conteúdo ruminal e cavaco de madeira, verifica-se que o teor de material particulado e dióxido de enxofre ultrapassaram os limites propostos pelo CONAMA n° 316. Em contrapartida, os demais parâmetros avaliados se apresentaram abaixo dos limites cabíveis por esta mesma normatização.

➤ Material Particulado

O valor encontrado para material particulado é considerado elevado, embora se saiba que este problema pode ser contornado pela redução da concentração deste poluente pela instalação de equipamentos específicos. A presença destas unidades já é encontrada na unidade frigorífica avaliada, através de lavadores de gás após a caldeira, onde se prevê a queima do biocombustível proposto.

➤ Dióxido de enxofre (SO₂)

De acordo com o dado apresentado a emissão deste composto superou o padrão nacional e o da comunidade européia. A caracterização do biocombustível no dia do teste de queima revelou uma concentração 0,06 %, em massa, de enxofre, considerada a única fonte de enxofre no processo de queima. Os elevados teores de SO₂ não puderam ser explicados, esse dado merece ser confirmado em medições posteriores.

➤ Metais

A análise dos teores dos metais presentes no combustível é de extrema relevância para o aproveitamento energético do biocombustível proposto, visto que alguns metais, como o cobre e o ferro, podem atuar como catalisadores na formação de dioxinas e furanos. Para o processo de queima não se observou nenhuma extrapolação dos limites para os metais cobre e manganês, enquanto que para o ferro não há limite de emissão, ficando a encargo do órgão ambiental competente esta análise.

O resíduo coletado no frigorífico para o teste de queima não apresentava contaminação por sangue, caso isto tivesse ocorrido, os teores de metais, em especial o ferro, poderiam indicar problemas quanto aos padrões estabelecidos, além do favorecimento da formação de dioxinas e furanos.

➤ Ácido clorídrico e cloro livre

Para o ácido clorídrico a média para as emissões foi de $0,0028 \text{ mg/Nm}^3$, muito abaixo do valor estabelecido pela CONAMA 316 (80 mg/Nm^3). Quanto ao cloro livre, o valor médio detectado foi de $0,0028 \text{ mg/Nm}^3$, para este elemento não há limite máximo para a legislação brasileira, ficando a cargo do órgão ambiental competente a determinação e análise deste valor. A legislação europeia não define limites para o ácido clorídrico e cloro livre quando se avalia instalações de combustão de co-incineração de resíduos, embora a Directiva 2000/76/CE estabeleça valores máximos para a co-incineração de resíduos em fornos de cimento.

Os reduzidos valores para estes compostos podem ter contribuído para o não favorecimento da geração de dioxinas e furanos, visto que o ácido clorídrico (HCl) e o cloro livre (Cl_2) são produtos das reações de formação dos gases avaliados.

Em adição, esses resultados indicam que o cloreto presente no conteúdo ruminal, de origem inorgânica, não se volatilizam nem foram transferidos para a fase gasosa durante a queima, portanto, não sendo considerados precursores da formação de dioxinas e furanos.

➤ Compostos Orgânicos Voláteis

Tanto a legislação brasileira quanto a da comunidade europeia não definem padrões para estes compostos, sendo de responsabilidade do órgão ambiental esta análise. Em contrapartida, tendo-se como referência a legislação alemã (TALUFT), conclui-se que o valor limite de 100 mg/Nm^3 não foi ultrapassado em nenhuma das três coletas realizadas.

➤ Dioxinas e furanos

Após o teste de queima do biocombustível proposto houve um enquadramento tanto das três repetições, como de sua média, para as dioxinas e furanos ($0,22 \text{ ng/Nm}^3$), sendo que este valor não correspondeu nem a metade do limite utilizado pela normatização brasileira ($0,50 \text{ ng/Nm}^3$). No que se refere o limite avaliado à luz da legislação europeia para instalações de combustão de co-incineração de resíduos de biomassa, o valor apresentado está acima do preconizado pela norma europeia ($0,1 \text{ ng/Nm}^3$).

Um dos fatores relevantes para a formação de dioxinas e furanos é a temperatura na câmara de combustão e de resfriamento dos gases na zona de pós-combustão. De acordo com os dados apresentados no anexo 4, a temperatura média para a amostragem de dioxinas e furanos

na chaminé, correspondendo a uma zona de resfriamento, foi de 289 °C. Neste caso específico a amostragem poderia ter sido realizada em uma região com temperaturas inferiores, visto que a formação de dioxinas e furanos, de acordo com Shaub & Tsang (1983), ocorre na faixa de 200 e 600°C na zona de pós-combustão. Apesar disso, a baixa concentração de dioxinas e furanos pode ser evidenciada na queima conjunta do conteúdo ruminal e do cavaco termoprocessado. Caso houvesse apenas a queima do conteúdo ruminal, a concentração estimada de dioxinas e furanos, de forma teórica, seria o dobro da encontrada, devido ao uso de duas vezes mais material para o teste de queima. O resultado esperado seria da ordem de 0,44 ng/Nm³, abaixo do valor preconizado pela legislação nacional.

A reduzida geração de dioxinas e furanos poderia ser ainda associada a outros fatores que não contribuíram com o favorecimento da formação desses poluentes. Como apresentado, os níveis dos metais cobre e ferro estiveram muito abaixo das concentrações mínimas previstas, não se tendo condições favoráveis à catálise.

Outro fator a ser considerado é referente às reduzidas concentrações de fontes de cloro, como o cloro inorgânico, o qual esteve abaixo dos limites máximos preconizados em padrões internacionais, além do cloro livre e do ácido clorídrico que desempenham função relevante na geração das dioxinas e furanos em suas reações de formação.

Avaliando-se o teor de cloro total em combustíveis, Wikstrom *et al.* (1996), verificaram que para teores de cloro superiores a 1 % a formação de dioxinas e furanos se revela mais efetiva. Frente aos níveis de cloro total detectados no conteúdo ruminal, da ordem de 0,15 %, pode-se crer que o reduzido teor de cloro foi um dos fatores que contribuiu com a não geração de dioxinas e furanos em quantidades que comprometessem o uso do biocombustível com fins de aproveitamento energético.

Comparando-se o aproveitamento energético de tipos de biomassa, Hedman *et al.* (2007) com a combustão do vegetal Reed Canary Grass (RCG) obteve o valor de 0,04 ng/Nm³ (TEQ/WHO), valor este abaixo do encontrado com a queima conjunta do conteúdo ruminal e do cavaco.

5.3. Redução nas emissões de GEE's com a atividade de projeto

É previsto neste projeto a proposição do aproveitamento energético do conteúdo ruminal gerado no matadouro frigorífico, sendo este resíduo até então enviado ao aterro sanitário municipal da cidade de Governador Valadares após a redução de seu volume pelo processo de prensagem (linha de base).

Conforme já avaliado e discutido, verifica-se um potencial de uso do conteúdo ruminal como fonte de energia para o frigorífico, em virtude do elevado volume de material gerado e de seu poder calorífico, contribuindo para a cogitação da mudança de destino do resíduo. Em adição, como consequência deste processo, haveria uma redução nas emissões de GEE's visto que o material não estaria passível da degradação anaeróbia.

Um ponto positivo da alteração do destino do conteúdo ruminal pode ser apresentado pelo potencial de geração créditos de carbono à unidade frigorífica, o que pode se tornar concreto com a submissão de um projeto à UNFCCC. Conforme já apresentado, existem metodologias apropriadas para a quantificação do carbono evitado quando da aplicação do resíduo ao tratamento térmico, em detrimento de seu envio a aterros sanitários.

Para a estimativa da redução das emissões de GEE's é utilizado a equação 4.9, sendo o resultado expresso pela diferença entre as emissões da linha de base (BE_y) e a soma das emissões do projeto (PE_y) e do vazamento. De acordo com a justificativa realizada na metodologia não foram consideradas emissões provenientes da aplicação do projeto e de vazamento, sendo a redução das emissões correspondente somente à linha de base.

Caso as emissões da linha de projeto tivessem sido consideradas, haveria uma tendência que indica redução ainda maior das emissões de GEE's com o aproveitamento energético do conteúdo ruminal, visto que não haveria a necessidade do transporte do resíduo ao aterro sanitário, implicando em diminuição nas emissões de GEE's pela redução no uso de combustíveis fósseis no transporte. De acordo com caracterização da geração do conteúdo ruminal médio no frigorífico de 24,7 kg/animal abatido, tem-se para o ano de 2008 uma geração de 3.360 t de resíduo. Com o uso do modelo multi-fase, pôde-se calcular as emissões evitadas em equivalente de CO_2 para 21 anos de projeto de créditos de carbono, conforme apresentado na figura 5.7.

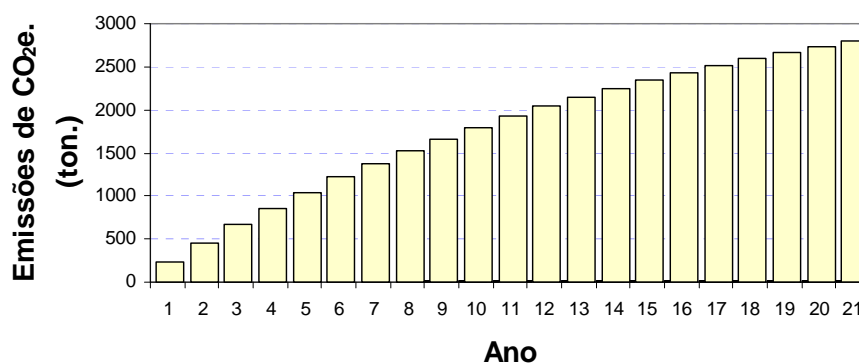


Figura 5.7: Emissões evitadas (CO₂e) durante 21 anos de projeto para o matadouro

A venda dos créditos de carbono segue a dinâmica de mercado. Até a crise mundial iniciada no final de 2008, o preço da tonelada de carbono chegou a ser comercializada a 30 €, em janeiro de 2009 a cotação despencou para valores que oscilavam em torno de 14 €. Para a estimativa do benefício econômico ao frigorífico foi considerado como base o dia 04/06/09, para essa data o preço do crédito de carbono foi de 12 €/ t CO₂e ou R\$ 33,12 (European Climate Exchange, 2009).

O projeto de venda de créditos de carbono pode ser submetido para um período base de 10 anos ou até no máximo 21 anos. Na tabela 5.13, são apresentados para cada período o montante de CO₂e evitado e o ganho obtido pela unidade frigorífica somente com as emissões evitadas de GEE's pela aplicação do projeto. Vale ressaltar que a redução na geração de GEE's é apenas validada mediante monitoramento das emissões ao longo da efetivação da atividade de projeto.

Tabela 5.13: Cálculo do CO₂e evitado e da receita gerada com a implantação da atividade de projeto no matadouro avaliado

Período avaliado	Resíduo (t)	CO ₂ e evitado (t)	Receita (R\$)
10 anos	33.600	10.850	359.360
21 anos	70.560	37.303	1.235.478

O ganho líquido para o frigorífico seria decorrente da receita, considerando-se ainda os gastos com a submissão do projeto, investimento em equipamentos para monitoramento, adaptações na planta industrial, dentre outros. Nota-se ainda que a receita por tonelada de conteúdo ruminal submetido ao aproveitamento energético é da ordem de R\$ 10,70 e R\$ 17,51 para 10 e 21 anos, respectivamente.

6. CONCLUSÃO

De acordo com a pesquisa desenvolvida de uso do conteúdo ruminal bovino como biocombustível, conclui-se que:

- O conteúdo ruminal apresenta um caráter homogêneo para as suas características químicas e físicas, além de um bom poder calorífico, favorecendo o seu uso como biocombustível.
- Apesar da grande geração de material, um fator limitante para a proposta de uso nas caldeiras refere-se ao elevado teor de umidade no material.
- A viabilização da geração de energia pela queima do conteúdo ruminal, em escala piloto, foi dada pela mistura com uma fonte de biomassa (cavaco). Para este estudo, avaliou-se que uma boa proporção para a condição de queima da mistura foi da situação de equivalência das massas (1 : 1).
- O aproveitamento energético do conteúdo ruminal considerado para o frigorífico avaliado possui o potencial de substituição de no mínimo 20 % da lenha utilizada como combustível na unidade. Situações mais favoráveis podem ainda ser consideradas, embora seja necessário o condicionamento do biocombustível final com menores teores de umidade e nesse caso o conteúdo ruminal pode vir a ser capaz de suprir, sozinho a demanda térmica do frigorífico.
- Para o teste de queima realizado com a proporção considerada mais favorável entre o conteúdo ruminal e o cavaco (1 : 1), dos nove poluentes monitorados, dois ultrapassaram os limites propostos pela resolução CONAMA 316, sendo esses: material particulado e dióxido e enxofre.
- Para a situação de aproveitamento energético, no teste de queima em escala piloto, observou o atendimento à legislação nacional quando avaliado dioxinas e furanos, embora os limites para a legislação europeia não sejam atendidos.
- O uso do conteúdo ruminal tem o potencial de trazer benefícios econômicos para o matadouro frigorífico avaliado, de acordo com os créditos de carbono gerados pelo seu aproveitamento energético.

7. SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES

A fim de se obter maiores informações e subsídios em futuras pesquisas acerca do aproveitamento do conteúdo ruminal bovino como biocombustível, recomenda-se:

- A padronização de metodologia para a amostragem e determinação do poder calorífico superior para conteúdo ruminal.
- A separação dentro da unidade frigorífica da linha verde e vermelha, a fim de garantir a não contaminação do conteúdo ruminal por sangue, o que pode favorecer dentro do processo de queima a formação de dioxinas e furanos.
- A melhoria do processo de prensagem para se melhorar economicamente o uso o aproveitamento energético do conteúdo ruminal como biocombustível, visto que nesta situação haveria a menor demanda e aquisição de cavaco ou outro material para mistura, ou ainda o favorecimento de outras possibilidades de remoção de umidade como por processos naturais de secagem.
- Apesar da consideração de cloro proveniente apenas do conteúdo ruminal, a determinação desses teores para outros combustíveis utilizados na mistura faz-se interessante.
- A necessidade de aperfeiçoamento de técnicas que promovam a redução da umidade do material a fim de torná-lo mais vantajoso para o aproveitamento energético.
- As condições de queima para o resíduo sem adição de outra biomassa devem ser aperfeiçoadas nos queimadores.
- Um maior investimento em técnicas que permitam o uso do vapor proveniente das caldeiras na secagem do conteúdo ruminal.
- A determinação das causas da elevada geração de compostos de enxofre nas emissões provenientes da queima de conteúdo ruminal.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIEC – Associação Brasileira de Indústrias Exportadoras de Carnes. *Relatório detalhado sobre as exportações de carne brasileira*. Disponível em: http://www.abiec.com.br/estatisticas_relatorios.asp. Acesso em 06 dez. 2007.
- ADDINK, R.; BAKKER, W.C.M.; OLIE, K. Influence of HCl and Cl₂ on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in a carbon/fly ash mixture. *Environmental Science and Technol.* v. 29, p. 2055-2058, 1995.
- ADDINK, R.; ALTWICKER, E.R. Formation experiments of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans with Na³⁷Cl. *Organohalogen Compounds*. v. 4, p. 69-72, 1999.
- ADDINK, R.; ALTWICKER, E.R. Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on municipal solid waste incinerator fly ash using Na³⁷Cl. *Chemosphere*. v. 44, p. 1361-1367, 2001.
- APHA / AWWA / WEF - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION / AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION / WATER ENVIRONMENT FEDERATION *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington DC, USA: APHA / AWWA / WEF, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10007 – Amostragem de resíduos: procedimentos*. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *MB 3355 – Efluentes gasosos em dutos e chaminé de fontes estacionárias – Determinação de material particulado*. Rio de Janeiro, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 12019 – Efluentes gasosos em dutos e chaminé de fontes estacionárias – Determinação de material particulado*. Rio de Janeiro, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 12827 – Efluentes gasosos com sistema filtrante no interior do duto ou chaminé de fontes estacionárias – Determinação de material particulado*. Rio de Janeiro, 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *MB 3357 – Efluentes gasosos em dutos e chaminé de fontes estacionárias – Determinação de dióxido de enxofre trióxido de enxofre e névoas de ácido sulfúrico*. Rio de Janeiro, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 12021 – Efluentes gasosos em dutos e chaminé de fontes estacionárias – Determinação de dióxido de enxofre trióxido de enxofre e névoas de ácido sulfúrico*. Rio de Janeiro, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10.701 – Determinação de pontos de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias*. Rio de Janeiro, 1989.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *MB 3080 – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – determinação da velocidade e vazão*. Rio de Janeiro, 1989.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *MB 3081 – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – determinação de umidade*. Rio de Janeiro, 1989.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 8112 - Carvão vegetal – análise imediata*. Rio de Janeiro, 1986.
- ASSUNÇÃO, J.V.; PESQUERO, C.R. Dioxinas e furanos: origens e riscos. *Revista de Saúde Pública*. v. 33, n. 5, p. 523-530, 1999.

ASTM D 2015. Gross Calorific value of solid fuel by the adiabatic bomb calorimeter. ASTM. Philadelphia, Pa. USA.

BARTELS, H. *Inspección veterinária de la carne*. Zaragoza: Acribia, 1980. 491 p.

BRASCEP ENGENHARIA LTDA. Biomassa florestal. Caracterização e Potencial, 1987. v. 1.

BRASIL. Conselho nacional do meio ambiente. Resolução nº. 357 de 17 de mar. de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em 20 out. 2008.

BRASIL. Conselho nacional do meio ambiente. Resolução nº. 316 de 29 de out. de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31602.html>. Acesso em 13 out. 2008.

BRASIL. Resolução nº. 11.097 de 13 de jan. de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm. Acesso em 13 out. 2008.

BRUCE, K.R.; BEACH, L.O.; GULLET, R.K. The role of gas-phase Cl₂ in the formation of PCDD/PCDF during waste combustion. *Waste Management*. v. 11, p. 97-102, 1991.

CARVALHO, F.A.N.; BARBOSA, F.A.; MCDOWELL, L.R. *Nutrição de bovinos a pasto*. Belo Horizonte: PapelForm, 2003. 428 p.

CE - COMISSÃO EUROPÉIA. Directives. 2009. Disponível em http://europa.eu/pol/env/index_pt.htm. Acesso em 10/08/2008.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Normas Técnicas. 2009. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/#>. Acesso em 10/08/2009.

CIEPLIK, M. K.; CARBONELL, J.P.; MUOZ, C.; BAKER, S.; KRGER, S.; LILJELIND, P.; MARKLUND, S.; LOUW, R. On dioxin formation in iron sintering. *Environmental Science and Technology*. v. 37, p. 3323-3331, 2003.

COELHO, J.C. *Biomassa, biocombustível, bioenergia*. Ministério das Minas e Energia, 1982. 100 p.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. *Biomassa para energia*. Campinas: Editora Unicamp, 2008. 732 p.

DICKSON, L.C.; KARASEK, F.W. Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins produced on municipal incinerator fly ash from reactions of chlorinated phenols. *Journal of Chromatography*. v. 389, p. 127-137, 1987.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Balço energético de 2008 (ano base 2007)*. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Paginas/default.aspx>. Acesso em 08 jan. 2009.

ESPOSITO, M.P.; TIERNAN, T.O.; DRYDENT, F.E. (1980). Dioxins. Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. Novembro, 1980. EPA-600/2-80-197.

EUROPEAN CLIMATE EXCHANGE. Products and services. 2009. Disponível em <http://www.ecx.eu/>. Acesso em 04/06/2009.

ECS – EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. ECS 15.289. *Solid biofuels - Determination of total content of sulphur and chlorine*. 2006.

- FARGIONE, J.; HILL, J.; TILMAN.; POLASKY, S.; HAWTHORNE, P. Land clearing and the biofuel carbon debt. *Science*. v. 319, p. 1235-1237, 2008.
- HEDMAN, B.; BURVALL, J.; NILSSON, C.; MARKLUND, S. PCDD/F in source-sorted waste fractions and emissions from their co-combustion with reed canary-grass. *Waste Management*. v. 27, p. 1580–1592, 2007.
- HOBSON, P.N.; STEWART, C.S. *The rumen microbial ecosystem*. London: Blackie Academic & Professional, 1997. 340 p.
- HORTA, Leonardo Telles. *Estudo do incremento protéico do conteúdo estomacal de bovinos em reatores de bancada, como uma alternativa de reciclagem do resíduo de abate frigorífico*. 2004. 132 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.
- HUANG, H.; BUEKENS, A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere*. v. 31, n. 9, p. 4099-4117, 1995.
- HUANG, H.; BIESEMANS, M.; BUEKENS, A. Characterization of the nature of de novo synthesis by ¹³C NMR. *Organohalogen Compounds*. v. 41, p. 105-108, 1999.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Censo agropecuário de 2006*. – Brasil 2006. Disponível em: <http://www.ibge.com.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/2006/default.shtm>. Acesso em 08 jan. 2008.
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change. *Synthesis Report*. 2007. Disponível em: http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf. Acesso em 16 jan. 2009.
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change: CO₂ removals in residual combustion products (charcoal). *Guidelines for national greenhouse gas inventories*. Volume 4. Appendix 1, 2p. 2006.
- JENKINS, B.M. Fuel properties for biomass materials. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATION AND MANAGEMENT OF ENERGY IN AGRICULTURE: THE ROLE OF BIOMASS, 1990, Delphi. *apud* CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. Biomassa para energia. Campinas: Editora Unicamp, 2008. 732p.
- JONES, K. Comparing air emission from landfills and WTW plants. *Solid Waste Technology*. p. 29-39, 1994.
- LEITE. V.D; LOPES, W.S.; PRASAD, S. Processo de tratamento anaeróbico de resíduos sólidos orgânicos urbanos e rurais. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 7, p. 48-57, 2002.
- LEWIS, D.; ANNISON, E.F. *Metabolism in the rumen*. 1. ed. London: Butler & Tanner Ltd Frome, 1959. 178 p.
- LIU, G.; ITAYA, Y.; YAMAZAKI, R.; MORI, S.; YAMAGUCHI, M.; KONDOH, M. Fundamental study of the behavior of chlorine during the combustion of single RDF. *Waste Management*. v. 21, p. 427-433, 2001.
- LORA, E.E.S. Conservação e racionalização de energia elétrica do meio rural. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 16., 1997. Campina Grande. *Anais...* Campina Grande – PB: UFPB, 1997. p. 97-129.
- LORA, E.E.S. *Geração de energia elétrica a partir de biomassa no Brasil: situação atual, oportunidades e desenvolvimento*. 2001. Relatório Técnico.
- LUSTENHOUWER, J. W. A.; OLIE, K.; HUTZINGER, O. Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Related Compounds in Incinerator Effluents. *Chemosphere*. v. 9, p. 501-522, 1980.

MELO, G.C.B.; FILHO, A.T.; ABREU, L.R.; DIAS, L.C.; BEIRIGO, E.A.; SCHERER, D. Resíduos Sólidos em Indústrias de Abate Frigorífico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2., 2004, Florianópolis. *Anais...* Florianópolis: 2004, v.1, p. 1-10.

Ministero dell_ambiente: Decreto Ministerale 5 febbraio 1998: Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1998, n. 22; Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, parte prima, Roma, 16 aprile 1998.

NOGUEIRA, L.A.H.; LORA, E.E.S. *Dendroenergia: fundamentos e aplicações*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 200 p.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. *Biomass and Bioenergy*. v. 30, p. 973-982, 2006.

ONU. Department of international economic and social affairs. *Energy statistics: Definition, units of measure and conversion factors, studies in methods*, Series F, n°44. United Nations, New York, 1987.

PACHECO, J. W. *Guia técnico ambiental de abates (bovino e suíno)*. São Paulo: CETESB, 2006. 98 p., il. (Série P+L).

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.A.; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. *Fuel*. v. 86, p. 1710-1719, 2007.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.A.; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*. v. 84, p. 487-494, 2005.

PINHEIRO, G.F.; RENDEIRO, G.; PINHO, J.T. Densidade energética de resíduos vegetais. *Biomassa & Energia*. v. 2, n. 2, p. 113-123, 2005.

QUIRINO, W.F. *Utilização energética de resíduos vegetais*. 2000. Relatório Técnico.

QUIRINO, W.F. VALE, A.T.; ANDRADE, A.P.A.; ABREU, V.L.S.; AZEVEDO, A.C.S. Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos. *Biomassa & Energia*. v. 1, n. 2, p. 173-182, 2004.

ROTTER, V, S.; KOST, T.; WINKLER, J.; BILITEWSKI, B. Material flow analysis of RDF-production processes. *Waste Management*. v. 24, p. 1005-1021, 2004.

SCGRS – Sistema Compartilhado de Gestão de Resíduos Sólidos para as Indústrias de Abate Frigorífico da Região Metropolitana de Belo Horizonte - 1ª e 2ª Etapa, Belo Horizonte, 2002.

SFS - Finish Standards Association, 2000. Standard SFS 5875: Solid Recovered Fuel Quality Control System.

SHAUB, W.M.; TSANG, W. Dioxin formation in incinerators. *Environmental Science and Technology*. v. 17, p. 721-730, 1983.

SIEGEL, S., CASTELLAN, N. J., Jr. *Nonparametric statistics for the behavioral sciences* (2nd ed.). New York: McGraw-Hill, 1988.

SILVA, J.F.C.; LEÃO, M.I. *Fundamentos de nutrição dos ruminantes*. Piracicaba: Livroceres, 1979. 384 p.

SOLER, P.B; LORA, E. S. *Pruebas de balance térmico calderas para bagazo*. Santiago de Cuba: Departamento de Termoenergética, Facultad de Ingeniería Mecánica, ISPJAM – Instituto Superior Politécnico Julio Antônio Mella, 1991. *apud* CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. *Biomassa para energia*. Campinas: Editora Unicamp, 2008. 732 p.

STIEGLITZ, L.; EICHBERGER, M.; BAUTZ, H.; ROTH, W.; RÖMER, J.; SCHILD, D. *Organohalogen Compound*. v. 20, p. 391-396, 1994. *apud* ADDINK R.; ALTWICKER, E.R. Formation experiments of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on municipal solid waste incinerator fly ash using Na³⁷Cl. *Chemosphere*. v. 44, p. 1361-1367, 2001.

STIEGLITZ, L.; VOGG, H.; ZWICK, G.; BECK, J.; BAUTZ, H. On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. *Chemosphere*. v. 23, p. 1255-1264, 1991.

UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change. *CDM statistics*. 2008. Disponível em: <http://cdm.unfccc.int/Statistics/index.html>. Acesso em 14 jan. 2009.

UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change. *Kyoto Protocol*. 1997. Disponível em: <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>. Acesso em 14 mar. 2008.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. *Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds National Academy Sciences (NAS)*. 2003. Disponível em <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html>. Acesso em 23/05/2008.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Technology Transfer Network. 2009. Disponível em <http://www.epa.gov/ttn/>. Acesso em 10/08/2009.

VOGG, H.; METZGER, M.; STEIGLITZ, L. Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration. *Waste Management and Research*. v. 5, n. 3, p. 285-294, 1987.

VOGG, H.; STIEGLITZ L. Thermal-behavior of PCDD/PCDF in fly-ash from municipal incinerators. *Chemosphere*. v. 15, p. 1373-1378, 1986 *apud* KULKARNI, P.S.; CRESPO, J.G.; AFONSO, C.A.M. Dioxins sources and current remediation technologies — A review. *Environment International*. v. 34, p. 139-153, 2008.

WANDER, Paulo Roberto. *Utilização de resíduos de madeira e lenha como alternativas de energias renováveis para o desenvolvimento sustentável da região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul*. 2001. 106 f. Tese (Doutorado em Energia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

WIKSTROM, E.; LOFVENIUS, G.; RAPPE, C.; MARKLUND, S. Influence of level and form of chlorine on the formation of chlorinated dioxins, dibenzofurans, and benzenes during combustion of an artificial fuel in a laboratory reactor. *Environmental Science and Technology*. v. 30, p. 1637-1644, 1996.