

ESTUDO DO PROCESSO DA GERAÇÃO DE AMÔNIA A PARTIR DE RESÍDUOS AVÍCOLAS VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Nayara dos Santos Egute*, Alcídio Abrão e Fátima Maria Sequeira de Carvalho
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
 *nayara.egute@usp.br

RESUMO

O hidrogênio, utilizado nas células a combustível pode ser classificado em verde ou negro. A amônia como fonte de hidrogênio possui a grande vantagem de não conter carbono. Uma das fontes de amônia são os sistemas produtivos de frango de corte e ovos. Nesses sistemas a amônia é gerada a partir da decomposição do ácido úrico encontrado na excreta das aves. Dentre os fatores que influenciam a volatilização da amônia estão o pH, e o teor de nitrogênio. A cama de frango e a excreta isolada também foram analisadas. A adição de carbonato de sódio, com elevação do valor de pH aumentou a quantidade de amônia volatilizada. A excreta contendo maior teor de nitrogênio apresentou maior volatilização de amônia. Na comparação da cama de frango com a excreta, a excreta foi considerada mais adequada aos objetivos do trabalho, pois a concentração de amônia determinada nos experimentos foi maior nesse material.

Descritores: Amônia, Hidrogênio, Sistemas Produtivos de Frango e Ovos.

ABSTRACT

The hydrogen, used in fuel cells can be classified as green or black hydrogen. Ammonia as a hydrogen source has the great advantage of being carbon-free. One of the sources of ammonia is poultry and egg production systems. In these systems the ammonia is produced from the decomposition of uric acid present in the excreta of birds. Among the factors which influence the ammonia volatilization, are the pH and the nitrogen content. Poultry litter and excreta isolated, were also analyzed. The addition of

sodium carbonate, with the rise of pH promoted an increase in the levels of ammonia volatilization. The high nitrogen excreta presented higher ammonia volatilization than the other one. The excreta was considered more appropriate than poultry litter for the objectives of this work due to the higher ammonia concentrations determined in this material.

Keywords: Ammonia, Hydrogen, Poultry and Egg Production systems.

INTRODUÇÃO

As células a combustível convertem energia química diretamente em energia elétrica com alta eficiência e baixa emissão de poluentes [1]. As células variam em tamanho, temperatura, combustível, eletrólito e aplicações [2].

O hidrogênio, utilizado como combustível nas células a combustível, não é classificado como uma fonte de energia limpa e renovável em todos os casos. Dependendo da fonte, pode ser classificado em verde ou negro. Se o hidrogênio for obtido de fonte renovável é denominado verde ou *green hydrogen*, se a fonte é fóssil tem-se o hidrogênio negro ou *black hydrogen* [3].

A amônia possui a grande vantagem de não conter carbono, evitando, assim, o contaminante CO e o diluente CO₂, no produto da reforma [3]. Os produtos da reforma da amônia são o hidrogênio e o nitrogênio sem outros gases perniciosos [4].

Traços residuais de amônia provenientes da reforma podem ser removidos através de uma simples adsorção. Alternativamente, as células a combustível

alcalina toleram impurezas de caráter básico [5].

Vyjayanthi e colaboradores, 2010 [6] realizaram a decomposição da amônia sintética gasosa para a produção de hidrogênio. Linardi, 2010 [3] cita outras fontes de amônia, como o esgoto urbano e os subprodutos de processos industriais.

A flexibilidade em relação à obtenção de hidrogênio permite que cada país escolha a melhor maneira de produzi-lo de acordo com suas próprias disponibilidades [3]. A fonte de amônia estudada no presente trabalho foi a gerada a partir de resíduos avícolas.

Nos processos de produção de frango de corte e de ovos a amônia é formada a partir da decomposição do ácido úrico eliminado pelas aves junto com suas excretas, essa decomposição é realizada por bactérias [7].

A cadeia produtiva de ovos no Brasil se caracteriza pela produção de ovos para consumo tanto "in natura", quanto industrializados. A produção é feita predominantemente no sistema de criação em gaiolas, com as granjas de cria e recria separadas das granjas de produção de ovos. A ave não tem contato direto com as excretas, e essas não são misturadas a qualquer substrato. A maioria das granjas é composta por produtores independentes de pequeno e médio porte, que preparam a própria ração na propriedade e trabalham com galpões abertos, tradicionais. Existe, por outro lado, grandes produtores que estão partindo para a adequação climática e automação das instalações [8].

A produção de frangos de corte é a forma mais eficiente e barata de se produzir proteína animal para alimentação humana no mundo. Os frangos são os animais mais eficientes para transformar grãos em proteína animal em curto espaço de tempo, com utilização de pequenas áreas, pouco consumo de água e energia. Além disso, é possível utilizar o animal inteiro após o abate [9].

O sistema produtivo de frango de corte baseia-se no confinamento da ave por aproximadamente 49 dias. O animal é criado sobre um material utilizado como piso, ou cama.

Um material para cama eficaz deve ser absorvente, de peso leve, barato, não tóxico, com alta absorção de umidade e

propriedades capazes de minimizar a formação de placas na cama [10]. Muitos produtos têm sido utilizados como piso. A qualidade e a quantidade do material utilizado como cama pode variar muito de região para região [10].

As altas concentrações de amônia no interior dos galpões afetam o desempenho das aves, uma vez que os impactos da qualidade do ar interno são importantes na produtividade. A emissão de amônia será a primeira preocupação dos sistemas produtivos de frango de corte para estar em conformidade com as normas de controle [11].

O processo de emissão de amônia da cama de frango é essencialmente o transporte da fase aquosa ou fase sólida da amônia para a fase gasosa na atmosfera [11].

Os fatores interferentes na volatilização da amônia se influenciam mutuamente, alguns deles serão abordados separadamente. Os fatores relacionados à cama de frango aplicam-se aos sistemas produtivos de frango de corte, os demais se aplicam também aos sistemas de produção de ovos (criação de galinhas poedeiras).

Os fatores que influenciam a volatilização da amônia são:

- Fontes de materiais de cama [12];
- Teor de nitrogênio [13];
- Sexo das aves [14];
- Densidade populacional [15];
- Tempo de criação e idade das aves [16];
- Espessura da cama de frango [17];
- Tipos de microorganismos [18];
- Temperatura [11];
- Taxa de troca de ar e velocidade [11];
- pH [11], [18];
- Teor de umidade [10];
- Reuso da cama [19].

O pH é influenciado pelo balanço entre ácidos voláteis e a amônia formados durante a decomposição do excremento e pode variar dependendo das práticas de manejo [18]. O valor do pH do excremento é um dos fatores mais importantes, pois determina a concentração de amônia na fase aquosa ou gasosa, influenciando a sua liberação [11]. A liberação de amônia começa quando o pH está próximo a 7 e aumenta significativamente acima de pH 8 [11].

O teor de nitrogênio da cama é diretamente relacionado com a emissão de amônia. Um aumento no nível de proteína na alimentação eleva significativamente o teor de nitrogênio da cama e, por conseguinte, a taxa de emissão da amônia. Sims e Wolf reportaram que mais de 50% do nitrogênio da cama de frango pode ser volatilizado na forma de amônia [13].

Outro aspecto relevante é a diferença na concentração de amônia volatilizada dos materiais em estudo. O que difere os materiais, excreta e cama de frango, é o fato de a cama de frango ser constituída por um material para absorver a umidade, além da excreta das aves, de restos de alimentos e penas.

A demanda por alimentos de fontes protéicas como a carne de frango e os ovos, aumentam a quantidade produzida e conseqüentemente o resíduo gerado por esses sistemas.

O estudo da geração de amônia e a manipulação dos parâmetros que incrementam essa geração, a reforma catalítica e a obtenção de hidrogênio para o uso em células a combustível podem contribuir em questões técnicas e ambientais. Os resíduos avícolas podem ser destinados adequadamente e a obtenção de hidrogênio a partir desses resíduos pode contribuir para o setor energético.

O objetivo desse trabalho é apresentar a influência dos parâmetros pH, teor de nitrogênio e a diferença entre a cama de frango e a excreta em relação a emissão de amônia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN - CNEN/SP. Dois tipos de materiais foram testados para avaliação das emissões de amônia, a cama de frango e a excreta de galinhas poedeiras. A cama de frango utilizada no experimento foi coletada em uma granja localizada no município de Bragança Paulista no estado de São Paulo. As excretas foram coletadas na Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da Universidade de

São Paulo – FMVZ-USP, Departamento de Clínica Médica.

No biotério da FMVZ-USP a limpeza é realizada semanalmente. A coleta da excreta foi realizada no sexto dia devido ao maior acúmulo de resíduos até esse dia.

A metodologia para determinar a amônia liberada foi uma adaptação do método utilizado por Hernandez e Cazetta [17]. Frascos com capacidade de 1,3 L foram utilizados como câmaras incubadoras. A quantidade de 100 gramas de cama de frango ou excreta foram adicionadas aos frascos. Como solução fixadora de amônia foram utilizados 25 mL de solução de ácido bórico, contido em frascos tipo béquer com capacidade de 100 mL. A determinação da quantidade de amônia (mol.L⁻¹) fixada na solução de ácido bórico foi realizada por titulação com solução padrão de H₂SO₄. Como indicador foi utilizado fenolftaleína.

Influência do pH e os diferentes tipos de materiais. Experimentos com os diferentes materiais, cama de frango e excreta, nas mesmas condições de teste, foram realizados para comparar a emissão de amônia desses materiais.

Diferentes aditivos químicos têm sido testados objetivando minimizar as altas concentrações de amônia observadas na reutilização da cama de frango [7], entre eles o carbonato de sódio, o qual foi testado por Medeiros et al. [20].

Diferentes quantidades de carbonato de sódio foram adicionadas a 100 g de cama de frango e a 100 g de excreta de galinhas poedeiras de forma a obterem-se concentrações de 9, 19 e 29% de carbonato de sódio. A coleta da cama de frango foi realizada no 34º dia de criação e a coleta da excreta foi realizada no sexto dia de acúmulo no biotério da FMVZ-USP.

A leitura foi realizada após 24 horas de incubação e as soluções de ácido bórico tituladas com solução padrão de ácido sulfúrico.

Influência do teor de nitrogênio. Para a alimentação das galinhas poedeiras do biotério da veterinária uma ração comercial é oferecida. Outra ração com um maior teor de proteínas está sendo testada. Os experimentos foram conduzidos para avaliar a volatilização da amônia em relação às

diferentes rações utilizadas na alimentação das aves. Com isso, a quantidade de amônia volatilizada pode ser relacionada com a quantidade de nitrogênio presente na alimentação.

A coleta da excreta foi realizada no sexto dia de acúmulo no biotério da FMVZ/USP. O teor de proteína bruta da ração comercial é 17,00% e o da ração em teste é de 18,09%. Dividindo-se o valor do teor de proteína bruta por 6,25 (o teor de proteína bruta é igual ao N total x 6,25), os valores de

2,72% de nitrogênio para a ração comercial e 2,89% de nitrogênio para a ração teste foram obtidos. O tempo de incubação foi de 8 dias e a solução de ácido bórico foi titulada com solução padrão de ácido sulfúrico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da influência do pH e dos diferentes materiais na volatilização da amônia.

Tabela 1: Concentrações de carbonato de sódio e concentrações de amônia fixada durante 24 horas de incubação para a cama de frango e para a excreta.

Concentração de carbonato de Sódio (%)	Concentração de amônia fixada (mol.L-1)	
	Cama de Frango	Excreta
9	0,37	0,44
19	0,38	0,47
29	0,39	0,53

Em relação à adição de carbonato de sódio é possível observar um aumento na concentração de amônia fixada tanto na cama de frango como na excreta conforme se aumentava a quantidade de carbonato de sódio adicionada. Pode-se explicar este comportamento, pois a adição do carbonato de sódio ocasiona um aumento do pH favorecendo a decomposição do ácido úrico.

A concentração de amônia fixada em 24 horas foi maior na excreta em todas as concentrações de carbonato de sódio testadas quando comparada com as concentrações obtidas da cama de frango. A cama de frango é constituída por material que

tem como função absorver umidade, sendo neste marvalha de madeira. Das 100 g de material utilizado no experimento, a quantidade de excreta da cama de frango é menor do que a contida em 100 g de excreta sem qualquer material, conseqüentemente a quantidade de ácido úrico é maior na excreta justificando a maior emissão de amônia desse material.

A emissão de amônia proveniente da excreta das aves alimentadas com a ração teste e da excreta das aves alimentadas com a ração comercial foi comparada. Esses resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação entre os diferentes tipos de ração (com diferentes teores de nitrogênio) e concentração de amônia fixada durante 8 dias de incubação.

Diferentes tipos de ração	Concentração de amônia fixada (mol.L-1)
Ração comercial	0,46
Ração em Teste	0,57

A excreta das aves alimentadas com a ração teste, com maior teor de proteína bruta e nitrogênio, apresentou maior concentração de amônia fixada.

Parte do nitrogênio contido na ração é

absorvido pelo organismo e parte é excretado pela ave. Desse nitrogênio contido nas excretas até 50% pode ser volatilizado na forma de amônia pela ação das bactérias [13].

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos experimentos com a cama de frango e com a excreta permitem concluir que o aumento do pH com a adição de carbonato de sódio aumentou as concentrações de amônia fixada da cama de frango e da excreta. As excretas das aves alimentadas com ração contendo maior teor de nitrogênio apresentaram maior volatilização de amônia. Entre a cama de frango e a excreta, a excreta apresentou-se mais adequada aos objetivos do trabalho, pois a concentração de amônia determinada nos experimentos foi maior nesse material.

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da Universidade de São Paulo, na pessoa do Prof. Dr. Cássio Xavier de Mendonça Junior.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN - CNEN/SP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, v.114, 2001.
- [2] NETO, E. H. G. Hidrogênio, Evoluir Sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível. Curitiba: Brasil H2 Fuel Cell Energy, 2005.
- [3] LINARDI, M. Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível. São Paulo: Artliber Editora, 2010.
- [4] ABRÃO, A.; ALVARINHO, S. B.; SOUZA, H. R.; NUCCI, O. Processo para obtenção de hidrogênio por decomposição termocatalítica da amônia em reator de membrana, para aplicação em célula a combustível. Encontro sobre a Célula a Combustível, São Paulo, 2003.
- [5] SØRENSEN, R. Z.; NIELSEN, L. J. E.; JENSEN, S.; HANSEN, O.; JOHANNESSEN, T.; QUADE, U.; CHRISTENSEN, C. H. Catalytic ammonia decomposition: miniaturized production of Cox-free hydrogen for fuel cells. *Catalysis Communications* 6 (2005) 229-232.
- [6] VYJAYANTHI, A.; PALANKI, S.; WEST, K. N. Analysis of ammonia decomposition reactor to generate hydrogen for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 829-833.
- [7] OLIVEIRA, M. C.; ALMEIDA C. V.; ANDRADE D. O. Teor de matéria seca, pH e amônia volatilizada da cama de frango tratada ou não com diferentes aditivos. *Rev. Bras. Zootec.*, v. 32, p. 951-954, 2003.
- [8] DONATO, D. C. Z.; GANDRA, E. R. S.; GARCIA, P. D. S. R.; REIS, C. B. M.; GAMEIRO, A. H. A questão da qualidade no sistema agroindustrial do ovo. Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural SOBER 47º Congresso. 2009.
- [9] OVIEDO-RONDÓN, E. O. Tecnologias para mitigar o impacto ambiental da produção de frangos de corte. *R. Bras. Zootec.*, v. 37, suplemento especial p.239-252, 2008.
- [10] RITZ, C. W., FAIRCHILD, B. D., LACY, M. P. Litter Quality and Broiler Performance. Cooperative Extension Service/The University of Georgia College of Agricultural and Environmental Sciences, Bulletin 1267 April, 2005.
- [11] LIU, Z.; WANG, L.; BEASLEY, D. B. A review of emission models of ammonia released from broiler houses. American Society of Agricultural and Biological Engineers ASABE. Paper No 064101. 2006.
- [12] AVILA, V. S.; OLIVEIRA, U.; FIGUEIREDO, E. A. P.; COSTA, C. A. F.; ABREU, V. M. N.; ROSA, P. S. Avaliação de materiais alternativos em substituição a maravalha como cama de aviário. *R. Bras. Zootec.*, v. 37, n.2, p.273-277, 2008.
- [13] SIMS, J. T., WOLF, D. C. Poultry manure management: Agricultural and environmental issues. *Adv. Agron.*

- [13] 52:1-83. 1994. apud KIM, W.K., PATTERSON, P.H. Effect of minerals on activity of microbial uricase to reduce ammonia volatilization in poultry manure. Poultry Science Association, Inc., 82: 223-231, Set, 2003.
- [14] HERNANDES, R., CAZETTA, J. O., MORAES, V. M. B. Frações Nitrogenadas, Glicídicas e Amônia liberada pela cama de frangos de corte em diferentes densidades e tempos de confinamento. R. Bras. Zootec. v.31 p. 1795-1802, 2002.
- [15] CARVALHO NETO, P. M. Efeitos da criação de frangos em alta densidade sobre a ambiência do galpão, o rendimento zootécnico, e a qualidade da carne. 2005. Dissertação (Mestrado) – Unicamp, Campinas.
- [16] KUBENA, L. F.; REECE, F. N.; MAY, J. D. Nutritive properties of broiler excreta as influenced by environmental temperature, collection interval, age of broilers and diet. Poultry Science, v.52, p.1700-1703, 1973. apud HERNANDES, R., CAZETTA, J. O., MORAES, V. M. B. Frações Nitrogenadas, Glicídicas e Amônia liberada pela cama de frangos de corte em diferentes densidades e tempos de confinamento. R. Bras. Zootec. v.31 p. 1795-1802, 2002.
- [17] HERNANDES, R., CAZETTA, J. O. Método simples e acessível para determinar amônia liberada pela cama aviária. R. Bras. Zootec. v.30 p. 824-829, 2001.
- [18] LEGGETT, J. A.; LANYON, L. E.; GRAVES, R. E. Biological Manipulation of Manure: Getting What You Want from Animal Manure. College of Agricultural Sciences, U.S. Department of Agriculture, and Pennsylvania Counties Cooperating.
- [19] OLIVEIRA, M. C., FERREIRA, H. A., CANCHERINI, L. C. Efeito de condicionadores químicos sobre a qualidade da cama de frango. Arq. Bras. Méd. Vet. Zootec., v.56, 2004.
- [20] MEDEIROS, R.; SANTOS, B. J. M.; FREITAS, M.; SILVA, O. A.; ALVES, F. F.; FERREIRA, E. A adição de diferentes produtos químicos e o efeito da umidade na volatilização de amônia em cama de frango. Ciência Rural, Santa Maria, v.38, n.8, p.2321-2326.