

Estudo da Obtenção de Hidrogênio a Partir de Amônia Gerada em Sistemas Produtivos de Frango de Corte

Nayara dos Santos Egute^{1*}, Alcídio Abrão¹, Fátima Maria Sequeira de Carvalho¹, Flávio Soares de Oliveira¹, João Coutinho Ferreira¹, Jose Oscar William Vega Bustillo¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN *nayara.egute@usp.br

Resumo--O hidrogênio tem sido considerado o vetor energético do século XXI e pode ser obtido a partir de compostos intermediários como a amônia. Em Sistemas Produtivos de Frango de Corte a amônia é formada a partir da decomposição microbiana do ácido úrico eliminado pelas aves e tem sua emissão incrementada pelos aumentos da temperatura e pH da cama de frango, do tipo de material usado e seu manejo. O ensaio exploratório foi conduzido com o objetivo de avaliar o efeito da adição de carbonato de sódio na cama com o conseqüente aumento do pH. Utilizaram-se cinco concentrações diferentes do carbonato. A cama foi incubada durante 24 horas e a solução fixadora de ácido bórico titulada com soluções padrão de hidróxido de sódio e de ácido sulfúrico. Os resultados demonstraram que a elevação do pH da cama aumentou a volatilização de amônia.

Palavras-chave: Amônia, Cama de Frango, Energia, Obtenção de Hidrogênio, Sistemas Produtivos de Frango de Corte.

Abstract--The hydrogen has been considered as an energy vector in the 21st century and can be obtained from a variety of intermediate chemicals, between them, the ammonia. At poultry-rearing farms the ammonia is produced from the microbial decomposition of uric acid (nitrogenous compound) eliminated by the birds and increased with rise in temperature and pH of the broiler litter, type of material used and handling. An exploratory essay was conducted to determine the effects of the addition of sodium carbonate on the broiler litter with the rise of pH. Five different concentrations of sodium carbonate were tested. Samples of broiler litter were incubated during 24 hours and the boric acid solution titrated against sodium hydroxide and sulfuric acid standard solution. The results showed that the rise of pH promoted an increase in the levels of ammonia volatilization.

Key words: Ammonia, Broiler Litter, Energy, Hydrogen obtainment, Poultry-rearing farms.

I. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das áreas urbanas, provocado pelo acelerado crescimento populacional e industrial nos últimos anos, vem aumentando a demanda por energia assim como a complexidade e a quantidade dos resíduos tóxicos lançados ao meio ambiente [1, 2].

Devido aos impactos ambientais e ao fato das fontes de

combustíveis fósseis serem limitadas, se faz importante a busca por energias alternativas e sustentáveis.

Uma invenção ocorrida em 1839 [3] foi a da célula a combustível. Estas células servem para produzir eletricidade de uma maneira ambientalmente mais correta e eficiente. As células a combustível são, em princípio, baterias que produzem corrente contínua pela reação eletroquímica, a frio, a partir de um combustível gasoso, geralmente o hidrogênio [4].

O hidrogênio está sendo considerado, em todo o mundo, como o vetor energético chave no século 21 [5]. Cientistas e tecnólogos o consideram interessante devido ao seu baixo impacto ambiental, pois o produto gerado pela sua utilização é a água pura. Além do seu alto conteúdo energético (kJ/kg), da possibilidade de transporte e do seu uso em diferentes aplicações, o hidrogênio pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes primárias de energia, como os combustíveis fósseis (carvão, óleo e gás natural). Ele também pode ser obtido de uma variedade de químicos intermediários (produtos de refinaria, amônia e metano) e de fontes alternativas como a biomassa, o biogás e de resíduos [3].

O gás amônia como matéria-prima para produção de H₂ tem sido utilizado devido ao seu grande conteúdo energético e de hidrogênio, pela sua facilidade de decomposição, elevada disponibilidade, baixo custo, pelas baixas pressões de armazenamento e por serem seus subprodutos de processamento considerados ambientalmente corretos. Além disso, as tecnologias de estocagem, manuseio e transportes já estão estabelecidas [6].

Em Sistemas Produtivos de Frango de Corte a amônia é formada a partir da decomposição microbiana do ácido úrico (composto nitrogenado) eliminado pelas aves [7] e tem sua emissão incrementada pelos aumentos da temperatura, pH e umidade da cama [8], do tipo de material usado como cama e seu manejo [9].

Entende-se por cama de frango o produto resultante da acumulação do esterco avícola, penas e alimento desperdiçado sobre um material usado como piso (cascas de arroz ou amendoim, sabugo de milho, maravalha de madeira, papel etc.). A cama de frango é uma fonte de nitrogênio não protéico de baixo custo e disponível em grande quantidade no Estado de São Paulo.

A composição químico-bromatológica da cama de frango varia de acordo com o tipo de material utilizado para piso,

tempo de criação, número de lotes criados no mesmo piso, número de aves por metro quadrado, tempo de estocagem [10], tipo ou composição da ração, temperatura do ambiente e utilização de equipamentos de resfriamento [11]. A produção anual da cama de frango no Brasil pode ser estimada em 3 milhões de toneladas, considerando que um frango de corte produza 1,5 kg de esterco durante o período de criação (49 dias), adicionando-se ainda o peso do material utilizado como piso [10]. Na Fig. 1 apresenta-se uma imagem de frangos criados sobre o material utilizado como piso.



Fig. 1. Imagem de frangos criados sobre o material utilizado como piso (cama de frango composta de maravalha de madeira)

A amônia que se desprende da cama de frango afeta a saúde animal como irritante de mucosas dos olhos e das vias respiratórias, comprometendo o funcionamento do sistema mucociliar das vias levam a um quadro comum a aerossaculite [8]. Altos níveis de amônia podem ser observados no início da criação, em galpões que reutilizam a cama [12]. Isto se torna um agravante devido à alta população de aves encontradas em um sistema produtivo de frango de corte, como apresentado na Fig. 2.



Fig. 2. Imagem de um sistema produtivo de frango de corte.

Diferentes aditivos químicos têm sido testados objetivando minimizar as altas concentrações de amônia observadas na reutilização da cama de frango [7]. O carbonato de sódio foi testado como aditivo químico por Medeiros et. al. [13]. Os resultados apresentaram um aumento na volatilização de amônia, sendo explicado pelo aumento do pH. Alguns estudos têm reportado que o pH ideal para que a enzima uricase degrade o ácido úrico está em torno de 9,5 [14, 15].

O estudo do aproveitamento de amônia gerada pelas bactérias presentes na cama de frango, além de trazer benefícios ao meio ambiente e aos animais criados, poderá trazer uma contribuição ao setor energético nacional com a obtenção de hidrogênio, por meio da reforma da amônia, para uso posterior em células a combustível.

II. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório do Centro de Célula à Combustível e Hidrogênio do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN - CNEN/SP. A cama de frango utilizada no experimento foi coletada em uma granja localizada no município de Bragança Paulista no estado de São Paulo. O tempo de confinamento dos animais foi de 20 dias no primeiro ciclo de criação, a composição da cama de frango foi maravalha de madeira e a temperatura ambiente de 26°C.

A metodologia para determinar a amônia liberada pela cama de frango foi uma adaptação do método utilizado por Hernandez e Cazetta, 2001 [16]. Frascos de vidro com capacidade de 1000 mL foram utilizados como câmaras incubadoras. À quantidade de 100 g de cama aviária foram adicionadas diferentes quantidades de carbonato de sódio, de forma a se terem as concentrações de 1%, 3%, 5%, 7% e 9%. Como recipiente para a solução fixadora de amônia foram utilizados béqueres com capacidade de 100 mL contendo 25 mL de solução de ácido bórico 0,3 mol.L⁻¹. O período de incubação foi de 24 horas. A determinação da quantidade de amônia (mol/L) fixada na solução de ácido bórico foi realizada por titulação com solução padrão de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ nas três primeiras concentrações, e com solução padrão de H₂SO₄ 0,025 mol.L⁻¹ nas duas últimas concentrações e como indicador a fenolftaleína.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Titularam-se 10 mL da solução fixadora de ácido bórico mantida no interior do frasco utilizado como câmara incubadora. Na adição do indicador fenolftaleína as três primeiras concentrações (1%, 3% e 5%) não apresentaram alteração de cor, permaneceram incolores indicando que a quantidade de amônia gerada não foi suficiente para neutralizar o montante de ácido. Já as duas últimas concentrações testadas (7% e 9%) alteraram as características da solução mudando seu aspecto de incolor para rosa claro, mostrando o seu caráter básico devido à fixação de amônia (excesso de amônia). Os resultados das titulações das soluções fixadoras de ácido bórico incubadas durante 24 horas com a

cama de frango, com diferentes concentrações de carbonato de sódio, estão apresentados nas Figs. 3 e 4.

Duas titulações diferentes foram realizadas. As soluções fixadoras de ácido bórico das três primeiras concentrações de carbonato de sódio, foram tituladas com solução padrão de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e as duas últimas, que mostraram terem captado excesso de amônia, com solução padrão de H₂SO₄ 0,025 mol.L⁻¹. Os gráficos das Figs. 3 e 4 apresentam, respectivamente, estes resultados.

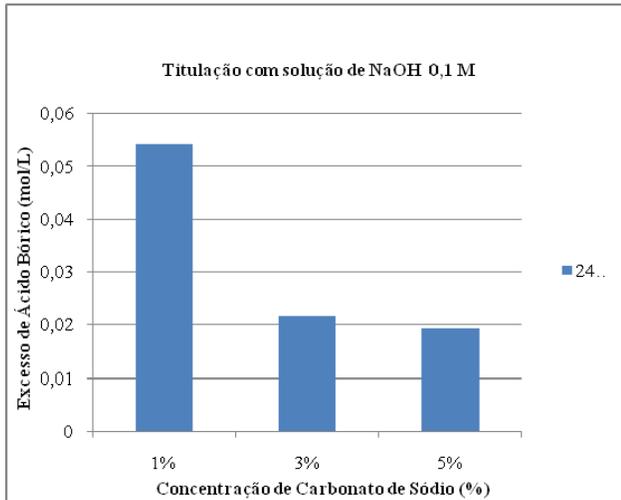


Fig. 3. Titulação do ácido bórico com NaOH 0,1 mol.L⁻¹

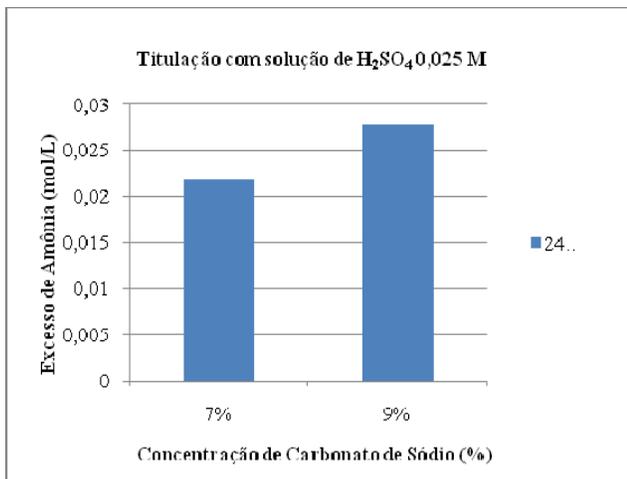


Fig. 4. Titulação da amônia com H₂SO₄ 0,025 mol.L⁻¹

De acordo com a Fig. 3, nas três primeiras variações das concentrações de carbonato de sódio (1%, 3% e 5%) houve um decréscimo do volume de ácido bórico a ser neutralizado pela solução padrão de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, mostrando um crescimento na formação de base com o aumento da concentração de carbonato de sódio, ou seja, da amônia fixada.

A Fig. 4 mostra os resultados da fixação de amônia, em ácido bórico, gerada nas duas maiores concentrações de carbonato de sódio testadas (7% e 9%). Neste caso um volume maior de solução padrão de H₂SO₄ 0,025 mol.L⁻¹ foi

necessário para neutralizar a concentração de amônia fixada conforme o aumento da concentração de carbonato de sódio, uma vez que a quantidade de base gerada foi estequiometricamente superior à necessária para neutralização do ácido bórico.

Diante dos dados obtidos na titulação da solução fixadora de ácido bórico calculou-se a concentração de amônia (mol/L) fixada. Os resultados estão apresentados na Tabela I:

TABELA I

CONCENTRAÇÕES DE CARBONATO DE SÓDIO TESTADAS (%) E CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA FIXADAS (MOL/L)

Concentrações de carbonato de sódio (%)	Concentração de amônia fixada (mol/L)
1%	0,269
3%	0,302
5%	0,304
7%	0,344
9%	0,350

Pode-se notar pela tabela que a concentração de amônia aumenta conforme se aumenta a concentração de carbonato de sódio adicionado à cama de frango.

Em uma granja estima-se que, durante o período de criação (49 dias), sejam utilizadas 30 toneladas de cama de frango a qual, de acordo com os estudos realizados, poderia gerar cerca de 1,80 toneladas de amônia que corresponderiam a 315 kg de hidrogênio. Considerando que cada 3m³ de H₂ gera 1KW [17], a quantidade de energia que poderia ser obtida em uma criação seria de, aproximadamente, 1,2MW, o que é significativo dado à quantidade de granjas existentes no Brasil. Utilizando-se um processo catalítico para a reforma desta amônia, o hidrogênio obtido seria capaz de auto sustentar o sistema de criação energeticamente, utilizando-se um sistema de células a combustível.

IV. CONCLUSÃO

Os resultados dos ensaios exploratórios mostraram que a adição de carbonato de sódio na cama de frango com conseqüente elevação do pH, promoveu o aumento na volatilização de amônia. O volume de amônia fixada cresceu com o aumento das concentrações de carbonato de sódio testadas evidenciando ser sua volatilização uma função dessa concentração e, conseqüentemente, do pH da cama de frango.

Devido à grande quantidade de cama de frango, a amônia recolhida, em um sistema *geração de amônia-produção de hidrogênio-célula a combustível*, poderá produzir

eletricidade no local, reduzindo os gastos das granjas, em processos de aquecimento e ventilação, por exemplo, proporcionando auto-suficiência energética.

Pesquisas complementares continuam sendo realizadas para uma melhor avaliação do valor energético deste resíduo.

V. REFERÊNCIAS

Livros:

- [1] MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. Microbiologia Ambiental. Jaguariúna: EMBRAPA-CNPMA, 1997. 440 p.
 [2] BARBIR, F. PEM Fuel Cells: Theory and Practice. United States of America: Elsevier Academic Press, 2005.
 [3] BLOMEN, L. J. M. J.; Mugerwa, M. N. Fuel Cell System. New York: Plenum Press., 1993.

Periódicos:

- [4] Wendt, H.; Gotz, M.; Linardi, M. Tecnologia de células a combustível. Quim. Nova, Vol. 23, 2000.
 [7] OLIVEIRA, M.C.; ALMEIDA C.V.; ANDRADE D.O. et al. 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] MIRAGLIOTTA, M.Y.; NAAS, I.A.; BARACHO, M.S, ARADAS, M.E.C. Qualidade do ar de dois sistemas produtivos de frangos de corte com ventilação e densidade diferenciadas – estudo de caso. Eng. Agríc. Jaboticabal, v.22, p.1-10, 2002.
 [9] SAMPAIO, M.A.P.M.; SCHOCKEN-ITURRINO, R. P.; SAMPAIO A.A.M. et al. Estudo da população microbiana e da liberação de amônia da cama de frango tratada com gesso agrícola. Arq. Bras. Méd. Vet. Zootec., v. 51, p. 559-564, 1999.
 [10] MELOTTI, L., LUCCHI, C.S., MORGULLIS, S.C.F., et al. Degradabilidade ruminal de camas de frangos pela técnica dos sacos de náilon in situ com bovinos. Braz. J. Vet. Res. Anim. Sci. v.35, 1998.
 [11] 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.
 [12] OLIVEIRA, M.C., FERREIRA, H.A., CANCHERINI, L.C. Efeito de condicionadores químicos sobre a qualidade da cama de frango. Arq. Bras. Med. Vet. Zootec., v.56, 2004.
 [13] 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, Nov, 2008.
 [14] BONGAERTS, G.P.A., UITZETTER, J., BROUNS, R., VOGELS, G.D. Uricase of Bacillus fastidiosus properties and regulation of synthesis. Biochim. Biophys. Acta 527: 348-358, 1978. 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.
 [15] MACHIDA, Y., NAKANISHI, T., Purification and properties of uricase from Enterobacter cloacae. Agric. Biol. Chem. 44: 2811-2815, 1980. 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.
 [16] 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.

Congressos:

- [5] Perotta, J. A.; Linardi, M.; Fonseca, F. C.; Carvalho, F. M. S. Programa IPEN/CNEN-SP para a utilização de hidrogênio como vetor energético e desenvolvimento da Tecnologia de células a combustível. IV Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, Itajubá/MG, 2004.
 [6] 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.

- [17] Bernardi Júnior, P. B. Bernardi, C. V., Orsini, R. R., Carvalho, F. M. S. Avaliação da capacidade de produção de hidrogênio por meio de biomassa no estado de Alagoas – Brasil. 1º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves – RS, 2008.

VI. BIOGRAFIAS

Nayara dos Santos Egute possui graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Nove de Julho (2006). Aluna de Mestrado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, tem experiência na área ambiental (gestão ambiental e processos biológicos).

Alcídio Abrão possui graduação em Química pela Universidade de São Paulo (1951), doutorado em Química (Química Analítica) pela Universidade de São Paulo (1971) e pós-doutorado pela (1961). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Inorgânica. Atuando principalmente nos seguintes temas: Extração com Solventes, Aminas, Tiouréia.

Fátima Maria Sequeira de Carvalho possui graduação em Química pelo Instituto de Química Universidade de São Paulo (1977), mestrado em Química Analítica pelo Instituto de Química Universidade de São Paulo (1989) e doutorado em Química Analítica pelo Instituto de Química Universidade de São Paulo (1996). Atualmente é professora da Universidade de São Paulo e pesquisadora do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Tem experiência na área de Química e Engenharia Química, com ênfase em Tecnologia Química, atuando principalmente nos seguintes temas: separação e purificação de elementos, ciclo do combustível nuclear, reforma de combustíveis renováveis para obtenção de hidrogênio e célula a combustível.

Flávio Soares de Oliveira graduado em Tecnologia em Controle Ambiental pelo CEFET-RN, mestrando em Ciências e Tecnologia Nuclear pela Universidade de São Paulo, atuando na área de aproveitamento de resíduos agropecuários para obtenção de biogás.

João Coutinho Ferreira possui mestrado em Ciências pela Universidade de São Paulo (2004). Atualmente é Técnico III da Comissão Nacional de Energia Nuclear. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Analítica. Atuando principalmente no seguinte tema: Diálise.

Jose Oscar William Vega Bustillos possui graduação em Física pela Universidade de São Paulo (1977), especialização em Training Course On Chemical Warfare Agents Verific pela Verification Institute Of Finland (1997), mestrado em Tecnologia Nuclear pela Universidade de São Paulo (1981) e doutorado em Tecnologia Nuclear pela Universidade de São Paulo (1996). Atualmente é Pesquisador da Comissão Nacional de Energia Nuclear e professor titular da Universidade Bandeirante de São Paulo. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Analítica. Atuando principalmente nos seguintes temas: Análise de Gases, Caracterização Química, Espectrometria de Massa, Cromatografia Gasosa, Meio Ambiente e Metanol.