INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

REMOÇÃO DE AMÔNIA GERADA EM GRANJAS AVÍCOLAS E SUA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS À COMBUSTÍVEL E USO COMO FERTILIZANTE

JOÃO COUTINHO FERREIRA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador: Dr. Alcídio Abrão

SÃO PAULO

2010

A minha esposa Vera Lucia, pelo incentivo, apoio, compreensão e sonhos realizados.

Aos meus filhos, Kelvin e Nayara, pois são eles os motivadores da minha vida.

Ao meu pai e minha mãe, que se orgulham dos meus atos e a quem devo minha educação.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão, pela orientação no desenvolvimento desta Tese de Doutorado, pelo apoio, ensinamentos e, sobretudo pela calorosa manifestação de humildade e paciência.

Ao Dr. Sergio e ao Sr Nelson, por ceder a Granja Bom Jardim, localizada em Bragança Paulista, sem este apoio esta tese não poderia ser realizada.

A Dra. Fátima Maria Sequeira, pelas lições e orientações oferecidas para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Oscar V. Bustillos pela colaboração e orientação nas analises realizadas neste trabalho.

A Dra Ruth Luquese Camilo, pelo apoio, amizade, compreensão e pelos momentos na qual teve que aquentar minhas chatices.

Ao amigo e empresário Jonny Ross, pelo apoio, pelos equipamentos e pela oportunidade de ampliar os conhecimentos interagindo com a pesquisa e desenvolvimento.

Ao Dr Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti, pelo constante incentivo, pelo apoio inestimável, pela confiança e por sua ajuda e por suas idéias valiosas.

A Josiane Zini, pelo companherismo e apoio diante dos estudos na pós-graduação.

Aos Pesquisadores e amigos Elaine Arantes, José Antonio Seneda, Hélio Ferreto, Antonio Freitas, Claudia Felinto, Sergio Moura, pela colaboração e incentivo.

Ao Dr. Vanderlei, agradeço pela atenção e préstimos e pelo verdadeiro companheirismo e ensinamentos.

Aos colegas, Ricardo Cavalleiro, Eleosmar Gasparin, João Batista, Edson Takeshi, José da Silva Sousa, Pedro Vicente, Renato Giordano, pela confiança, apoio e auxilio na realização da parte experimental deste trabalho.

A amiga inesquecível, Maria Aparecida Alves, que Deus a acompanhe na vida pós morte, obrigado por todo apoio e amizade.

Aos Amigos Jorge Santana, Janete, Diógenes Coutinho, Valter Pereira, pelo fundamental apoio, amizade respeito e confiança, o meu profundo reconhecimento e carinho.

Ao representante do Centro de Química e Meio Ambiente Dr Maria Aparecida Faustino Pires e a Chefe do departamento Marycel Contrim pelo apoio, meus agradecimentos.

Agradeço imensamente sem esquecer o oportuno favor, gesto e préstimos ao representante da Célula a Combustível, Marcelo Linardi, pela colaboração para a realização deste trabalho.

Aos colegas da Célula a Combustível, Nayara, Flávio e Beatriz da qual me ajudaram e me apoiaram nas pesquisas da Reforma da Amônia.

Expresso ainda meus agradecimentos aos colegas do CQMA – IPEN – CNEN / SP, e aos professores e funcionários da Escola Buonaduce, pelo companheirismo, estimulo e colaboração direta e indiretamente no sucesso deste trabalho tecnicamente ou com incentivo.

A “Deus” por tudo que somos e vivemos neste mundo, pelo milagre da vida que através de meus pais tenho a oportunidade de viver e amar”.

Aprendendo a viver

Aprendi que se aprende errando.
Que crescer não significa fazer aniversário.
Que o silêncio é a melhor resposta, quando se ouve uma bobagem.
Que trabalhar significa não só ganhar dinheiro.
Que amigos a gente conquista mostrando o que somos.
Que os verdadeiros amigos sempre ficam com você até o fim.
Que a maldade se esconde atrás de uma bela face.
Que não se espera a felicidade chegar, mas se procura por ela
Que quando penso saber de tudo ainda não aprendi nada
Que a Natureza é a coisa mais bela na Vida.
Que amar significa se dar por inteiro
Que um só dia pode ser mais importante que muitos anos.
Que se pode conversar com estrelas
Que se pode confessar com a Lua
Que se pode viajar além do infinito
Que ouvir uma palavra de carinho faz bem à saúde.
Que dar um carinho também faz...
Que sonhar é preciso
Que se deve ser criança a vida toda
Que nosso ser é livre
Que Deus não proíbe nada em nome do amor.
Que o julgamento alheio não é importante
Que o que realmente importa é a Paz interior.
"Não podemos viver apenas para nós mesmos.
Mil fibras nos conectam com outras pessoas;
e por essas fibras nossas ações vão como causas
e voltam pra nós como efeitos."

(Herman Melville)

REMOÇÃO DE AMÔNIA GERADA EM GRANJAS AVÍCOLAS E SUA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E USO COMO FERTILIZANTE

João Coutinho Ferreira

RESUMO

A amônia presente em galpões fechados de criação de frangos afeta a saúde tanto dos animais como dos tratadores, além de ser um grave problema ambiental.

O processo aqui recomendado faz uso de um material com grande capacidade de retenção tanto da amônia gasosa como na forma de seu hidróxido, NH_4OH. Este absorvedor, um trocador catiônico sólido, preparado para a retenção seletiva da amônia, é inodoro, insípido e atóxico.

Uma vez saturado com amônia, passa por um tratamento químico para a remoção deste composto, podendo ser reutilizado muitas vezes sem perda de sua capacidade retentora, tornando o processo mais econômico.

A remoção deste material pode-se dar na forma de um sal de amônio que poderá ser utilizado como fertilizante. Ressalta-se ainda que a amônia recuperada nestes galpões avícolas, quando submetida a uma decomposição térmica catalítica, gera hidrogênio para uso em células a combustível, podendo fornecer energia elétrica no próprio local do trabalho.

REMOVAL OF AMMONIA GENERATED FROM FARM POULTRY AND THEIR USE IN THE FUEL CELLS AND As FERTILIZER

João Coutinho Ferreira

ABSTRACT

The process here stressed uses a cátion exchange material. The aim of the present work has been to prepare a suitable cation exchanger material with excepecinally high selectivity for ammonia, as the cation NH_4^+ or as aqueous ammonia solution containing NH_4OH hyroxide as well.

Aliquots of the abovementioned exchangers were set up inside an chiken farm production near São Paulo city. Periodically the exchanger was removed to the laboratory and eluted with a convenient acid to regenerate the exchanger for the new cicle.

The ammonia retention was quite high and presents no dificulty for its elution. The selected exchanger is a solid material, non toxic, without smell and have good physical properties. The first results encouraged us and our plants to do large experiments that in progress.

This process is a contribution to remediation of the avicola local, removing the ammonia gas and suppressing grettly its smell and bad effect to the animals and even to workers

SUMÁRIO

RESUMO..... V

ABSTRACT..... VI

LISTA DE TABELAS..... XI

LISTA DE FIGURAS..... XIII

APÊNDICE..... XV

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

1.1 Considerações Gerais..... 01

1.2 Objetivo..... 06

CAPÍTULO II – Revisão da Literatura

2.1 Introdução ao ciclo do nitrogênio..... 08

2.1.1 Química do nitrogênio..... 10

2.1.2 Aspectos históricos..... 11

2.2 Síntese da amônia..... 16

2.2.1 Armazenamento da amônia..... 19

2.3 Estrutura química da molécula da amônia..... 20

2.4 Propriedades e características da amônia..... 21

2.5 Efeito da amônia na saúde e meio Ambiente..... 22

2.5.1 Riscos da amônia para a saúde e para o ambiente 22

2.6 A amônia gerada nos aviários..... 24

2.6.1 Meio ambiente..... 24

2.6.2 Saúde animal..... 27

2.6.3 Saúde humana..... 28

2.7 Fisiologia das aves e a química do acido úrico..... 30

2.8 O Aviário e a cadeia de produção avícola..... 36

2.8.1 Características do trabalho em aviário 39

2.8.2 A cama de frango..... 41

2.8.3 Uso da cama de frango..... 44

2.8.4 Preparo da cama de frango..... 47

2.8.5 Utilização cama de frango na alimentação animal..... 47

2.8.6 Preocupações ligadas à saúde humana e animal.. 48

2.8.7 Proibição do uso da cama de frango como ração bovina..... 50

2.8.8 Uso da cama de frango na produção de Biogás..... 50

2.8.9 Utilização da cama de frango como biofertilizante 53

2.9 Absorção e análise da amônia na atmosfera nos aviários..... 55

2.10 Células a Combustível..... 56

2.11 O Hidrogênio como combustível..... 62

CAPÍTULO III – Metodologia

3.1 A granja produtora de aves de corte..... 69

3.1.1 Preparação dos sistemas de absorção..... 70

3.1.2 Absorção da amônia..... 70

3.1.3 Posicionamento dos equipamentos utilizados no Aviário..... 71

3.2 Remoção do NH_3 absorvido..... 71

3.2.1 Reagentes utilizados..... 71

3.3 Caracterização..... 72

3.3.1 Análise por titulação..... 72

3.3.2 Análise por cromatografia a gás..... 72

3.3.3 Detector de gás amônia..... 73

3.4 Reforma da amônia..... 73

3.4.1 Análise por cromatografia a gás..... 72

3.5 Resumo dos experimentos..... 75

CAPÍTULO IV – Resultados e Discussão

4.1 Detecção da presença de amônia nos galpões..... 77

4.2 Amostragem e análise da Atmosfera Dentro do Ambiente da Granja..... 78

4.3 Experimentos realizados com o absorvedor..... 80

4.3.1 Testes de absorção da amônia em laboratório..... 80

4.3.2 Experimentos utilizando sistema de fluxo contínuo..... 80

4.3.3 Tratamento do absorvedor para recolhimento da amônia..... 82

4.3.4 Experimento com o sistema de fluxo contínuo sem o absorvedor..... 84

4.4 Experimentos utilizando bandejas..... 85

4.5 Experimentos utilizando quadros na estação outono..... 88

4.6 Experimento utilizando quadros nos locais considerados mais adequados na estação inverno..... 90

4.7 Experimento utilizando Quadros com especificações na estação primavera..... 93

4.8 Experimento utilizando quadros com especificações na estação verão..... 96

4.8.1 Analise da cama de frango..... 97

4.8.2 Analise da amônia dos quadros contendo absorvedores..... 98

4.9 Uso da amônia como gerador de hidrogênio..... 99

CAPITULO V CONCLUSÃO

5.1 Conclusões..... 101

APÊNDICE..... 105

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 109

LISTAS DAS TABELAS

Tabela 1: Métodos de obtenção da amônia..... 18

Tabela 2: Propriedades da amônia..... 21

Tabela 3: Concentração média de Nitrogênio (N), Fósforo (P_2O_5) e Potássio (K_2O) e teor de Matéria Seca (MS) em camas com vários níveis de reutilização..... 46

Tabela 4: Resultados da análise do hidróxido de amônio extraído do absorvedor por titulação com HCl 0,1 mols L^{-1}..... 83

Tabela 5: Resultados da análise direta do hidróxido de amônio por titulação com HCl 0,1 mol L^{-1}..... 84

Tabela 6: Experimento utilizando bandejas com os absorvedores..... 87

Tabela 7: Resultados dos experimentos realizados na estação outono..... 89

Tabela 8: Resultados dos experimentos realizados na estação inverno..... 92

Tabela 9: Resultados dos experimentos com as telas na estação primavera..... 95

Tabela 10: Resultados dos experimentos realizados com a cama de frango..... 97

Tabela 11: Resultados dos experimentos realizados na estação verão..... 98

LISTA DAS FIGURAS

Figura 1: Galpão fechado para a criação de frangos..... 03

Figura 2: Ventiladores tipo “túnel” instalados em granja avícola na região de Cabreúva – São Paulo..... 04

Figura 3: O ciclo do nitrogênio..... 09

Figura 4: Esquema do aparelho de Haber e Le Roussigmol para síntese da amônia a 200 atm (20Mpa) a partir de nitrogênio e hidrogênio na proporção de 1:3, respectivamente..... 15

Figura 5: Produção de gases..... 17

Figura 6: Conversor dos gases..... 17

Figura 7: Absorção de CO e CO_2..... 18

Figura 8: Formação da amônia..... 18

Figura 9: Síntese da amônia liquefeita a partir do N_2 do ar..... 19

Figura 10: Estrutura de uma molécula de amônia..... 20

Figura 11: Estrutura química do ácido úrico..... 31

Figura 12: Estrutura química da uréia..... 35

Figura 13: Ciclo da produção de biogás, a partir da cama de frango..... 52

Figura 14: Reator para reforma de amônia..... 67

Figura 17: Papel indicador de presença alcalina no ar de instalações fechadas de criação de frangos..... 77

Figura 18: Absorção da atmosfera no galpão..... 78

Figura 19: Cromatograma do ar de galinheiro, coletado no início da criação..... 79

Figura 20: Cromatograma do ar de galinheiro, próximo ao abate das aves..... 79

Figura 21: Montagem dos sistemas com absorvedores..... 81

Figura 22: Sistema de fluxo contínuo..... 82

Figura 23: Sistema de roto-evaporação para destilação de amônia..... 80

Figura 24: Avaliação da extração de amônia utilizando os três sistemas de fluxo continuo..... 83

Figura 25: Bandeja com o absorvedor..... 84

Figura 26: Quantidade de sulfato de amônio produzida pela remoção da amônia pelos absorvedores expostos em bandejas..... 85

Figura 27: Quadros com o absorvedor..... 85

Figura 28: Quantidade de amônia absorvida pelas telas na estação outono..... 88

Figura 29: Quadro colocado a 1,5 metros da cama de frango..... 89

Figura 30: Quantidade de amônia absorvida pelas telas na estação Inverno.. 90

Figura 31: Quadros em exposição com os absorvedores..... 91

Figura 32: Quantidade de amônia absorvida pelas telas na estação primavera..... 93

Figura 33: Esquema do posicionamento dos quadros na granja..... 94

Figura 34: Quantidade de amônia absorvida pelas telas na estação verão..... 96

Figura 35: Cromatograma da reforma do hidróxido de amônio..... 100

LISTA DAS FIGURAS DO APÊNDICE

Figura A.1: Tratamento de águas residuárias da Granja Mantiqueira..... 106

Figura A. 2: Galpão de Galinhas poedeiras da Granja Mantiqueira..... 106

Figura A. 3: Recolhimento dos resíduos para compostagem..... 107

Figura A. 4: Misturas dos resíduos das galinhas, lodo das águas residuárias e outros compostos para obtenção de adubo..... 107

Figura A. 5: Compostagem e transporte do produto usado como adubos..... 108

Figura A. 6: Experimento utilizando quadros com absorvedores nas maquinas de revolvimento dos resíduos orgânicos..... 108

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das áreas urbanas, provocado pelo acelerado crescimento populacional e industrial nos últimos anos, vem aumentando a complexidade e a quantidade de compostos tóxicos lançados ao meio ambiente. Torna-se necessário, então, o desenvolvimento de programas sustentáveis com relação às atividades de emissão destes compostos, tendo-se a percepção para desenvolver processos de recuperação e tratamento destes poluentes que possibilitem vantagens econômicas, que envolvam menores gastos de energia, custos e um efetivo controle do meio ambiente.

Dentre estes poluentes se encontra a amônia, composto nitrogenado, formado por um átomo de nitrogênio e três de hidrogênio (NH_3), em estado gasoso, que quando emitido sofre diversas reações resultando em graves problemas para a natureza. É liberada para a atmosfera por diversas fontes, incluindo volatilização de resíduos animais e fertilizantes sintéticos, queima de biomassa, perda natural pela vegetação, excrementos humanos, processos industriais e emissões decorrentes da combustão de combustíveis fósseis [1-3].

Possui odor forte, é incolor e não apresenta sensibilidade à luz. A exposição de pessoas e animais a altas concentrações de gás amônia causa irritação, cegueira temporária e severos danos aos olhos. Caso seja ingerida provoca ação corrosiva na boca, esôfago e estomago. O efeito danoso sobre a saúde depende da concentração de gás e da duração à exposição. É utilizada como matéria-prima em processamentos químicos, incluindo os fertilizantes; para fins de refrigeração e para a geração de ambientes redutores em metalurgia [4].

Nas granjas avícolas, o principal gás produzido é a amônia e a alta concentração deste gás pode causar diversos danos à saúde dos animais e seres humanos, bem como prejuízos ao sistema produtivo, como o rendimento zootécnico dos lotes e, possivelmente, a qualidade do produto obtido: carcaça e carnes.

A elevação da concentração de amônia no ambiente, provocada pelo acúmulo de dejeções é extremamente prejudicial para o bem-estar animal, sendo importante a adoção de medidas mitigadoras de impactos ambientais e um estudo para uma remediação efetiva.

Nestes sistemas produtivos de frango de corte a amônia é formada a partir da decomposição microbiana do ácido úrico (composto nitrogenado) eliminado pelas aves [(5)] e tem sua emissão incrementada pelo aumento da temperatura, pH e umidade da cama [(6)], do tipo de material usado como cama e seu manejo [(7)]. Entende-se por cama de frango o produto resultante da acumulação do esterco avícola, penas e alimento desperdiçado sobre o 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 [(8)], tipo ou composição da ração, temperatura do ambiente e utilização de equipamentos de resfriamento [(9)]. A produção anual da cama de frango no Brasil pode ser estimada em 3 milhões de toneladas, considerando-se que um frango de corte produza 1,5 kg de esterco durante o período de criação (49 dias) e adicionando-se ainda o peso do material utilizado como piso [(8)].

A amônia que se desprende da cama de frango afeta a saúde animal como irritante das mucosas dos olhos e das vias respiratórias, comprometendo o funcionamento do sistema mucociliar das vias respiratórias, o que predispõe a entrada de diversos agentes de doença que levam a um quadro comum, a aerossaculite [7-10]. Altos níveis de amônia podem ser observados no inicio da criação em galpões que reutilizam a cama [11].

Esta poluição ambiental aumenta ao longo do tempo, estando associada a graves problemas de saúde dos trabalhadores. A exposição a 50 ppm (parte por milhão) reduz o desempenho; a 100 ppm provoca espirros e perda de apetite e quando superior a 300 ppm, pode levar a convulsões [12].

A CIGR, *Commission Internationale du Génie Rural* [13], baseada em estudos específicos, recomenda a concentração máxima de 20 ppm para animais. No Brasil, a NR15 – 1978 [14] regula exposições de trabalhadores a agentes agressivos especificando que a concentração média de NH_3 durante a jornada de trabalho diária de 8 horas deve ser no máximo de 20 ppm (partes por milhão), não devendo exceder 30 ppm.

Uma criação típica de frangos aloja de 16 a 20 frangos por metro quadrado, visando um rendimento produtivo superior a 30 kg de carne por metro quadrado, o que possibilita uma melhor relação custo/benefício para o produtor. Na Figura 1 apresenta-se um típico galpão fechado para criação de frangos, nas primeiras semanas de vida do animal e já próximo ao abate.

a) Primeiras semanas de vida das aves; b) Aves próximas ao abate

Figura 1 – Galpão fechado para a criação de frangos

Este alto número de aves eleva a temperatura ambiente gerando estresse calórico caso a instalação não seja corretamente aclimatizada. Para tanto, mecanismos auxiliares como sistema de ventilação tipo “túnel”, mostrado na Figura 2, são comumente utilizados levando os gases gerados nos galpões ao meio ambiente, comprometendo a qualidade do ar próximo a estas instalações, pela interação dos efeitos dos diversos poluentes presentes (gases, poeiras, endotoxinas), sendo a amônia encontrada freqüentemente em altas concentrações [6].

Figura 2 – Ventiladores tipo “túnel” instalados em granja avícola na região de Cabreúva – São Paulo

A remediação ambiental do local torna-se, portanto, um procedimento necessário e urgente. Além disso, há também um grande interesse industrial, pois devido às suas diversas propriedades a amônia apresenta vasta aplicação, dentre as quais se podem destacar seu uso como fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes, como agente neutralizador na indústria do petróleo e como gás de refrigeração em sistemas industriais, pois seu alto poder refrigerante e baixo potencial de destruição do ozônio estratosférico tornam este gás adequado para ser usado em grandes máquinas de refrigeração industrial, evitando assim os usuais compostos orgânicos clorofluorcarbonos [15].

De extraordinária importância também é o uso da amônia para a geração de hidrogênio. A decomposição térmica da amônia com auxilio de um catalisador gera somente hidrogênio e nitrogênio o que permite a produção de hidrogênio de maneira limpa, sem subprodutos a serem tratados. O hidrogênio é hoje um combustível procurado no mundo todo. Pois pode ser utilizado em uma célula a combustível que é, fundamentalmente, uma forma alternativa de produzir energia. Sua característica básica é a alta eficiência na conversão de energia, transformando energia química de um combustível diretamente para energia elétrica, sem a conversão da energia térmica intermediária. Comparada com métodos convencionais de geração de energia, a célula a combustível oferece várias vantagens, como maior eficiência de conversão, construção modular, menor espaço ocupado e, principalmente, menor produção de poluentes. Um dos maiores usos de célula a combustível é na geração de energia elétrica distribuída.

O processo utilizado neste trabalho usa um material com grande capacidade de retenção da amônia, tanto na forma de gás NH_3 como na forma de seu hidróxido NH_4OH em solução aquosa. Esse material é inodoro, insípido e atóxico, mesmo depois de estar carregado com a amônia retirada do meio ambiente. O material é sólido e pode ser reutilizado muitas vezes, sem perda de sua capacidade retentora. Uma vez usado e saturado com amônia, o absorvedor passa por um tratamento químico para a remoção e aproveitamento da amônia, podendo ser novamente condicionado para um novo ciclo.

No tratamento químico, após saturação com o gás, a amônia é removida como seu hidróxido ou na forma de um sal de amônio. Este pode ser escolhido e selecionado de acordo com a conveniência. Propõe-se aqui o uso de um sal que poderá ser usado como fertilizante, sendo dissolvido em água e aplicado diretamente na agricultura. Apresenta-se também um processo para a geração de hidrogênio de modo econômico e limpo, sem comprometimento do meio ambiente, adequado para utilização em uma célula a combustível.

1.2 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um processo de remoção de amônia do interior de galpões de sistemas produtivos de aves de corte, visando à remediação do meio ambiente. Pretende-se também o aproveitamento deste gás na produção de um fertilizante, na forma de nitrato ou sulfato de amônio, ambos bastante usados na agricultura, agregando valor ao processo.

Como alternativa propõe-se um estudo para a obtenção de hidrogênio para uso em células a combustível para a geração de energia elétrica distribuída, a partir da reforma da amônia.

CAPITULO II

REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução ao ciclo do nitrogênio

A atmosfera terrestre possui cerca de 78% de nitrogênio livre, não podendo ser absorvido pelos vegetais e animais. Seu aproveitamento só é possível através da fixação biológica, onde é transformado em amônia (NH_3). O nitrogênio (N) ou azoto é um elemento essencial à vida. Este nutriente está presente nas células vivas fazendo parte de moléculas como proteínas, enzimas e ácidos nucléicos [16].

Embora o nitrogênio seja um componente majoritário da atmosfera terrestre ele está presente apenas na forma gasosa (N_2), incapaz de ser aproveitada diretamente pela imensa maioria dos seres vivos. Por isso, estes se tornam dependentes da atividade de organismos como algumas espécies de bactérias capazes de capturar o N_2 atmosférico e fixá-lo em compostos químicos utilizáveis pelos seres vivos.

Apenas algumas espécies de bactérias, incluindo as cianobactérias, são capazes de utilizar o gás como fonte de nitrogênio. O processo pela qual elas convertem o gás nitrogênio em amônia é chamado de fixação do nitrogênio. Essa fixação é realizada por dois tipos de microrganismos: os de vida livre e os simbióticos [17].

A amonificação, realizada por estas bactérias e fungos, consiste na liberação de amônia no processo de decomposição microbiana, a qual resulta na quebra hidrolítica de proteínas em aminoácidos. No processo de desanimação os grupamentos amina dos aminoácidos são removidos e convertidos em amônia [18].

A liberação de enzimas proteolíticas extracelulares que decompõem as proteínas ocorre através do crescimento microbiano, os micróbios participam de mais este importante processo do ciclo do nitrogênio, do qual resultam os aminoácidos que são transportados para as células microbianas, onde a amonificação ocorre [18].

Para que o nitrogênio retorne ao ambiente são necessários os processos da decomposição e da desnitrificação. As bactérias e fungos presentes no solo decompõem aminoácidos de organismos mortos transformando-os em amônia [17]. As bactérias desnitrifícantes liberam o nitrogênio da amônia, dos nitrítos e dos nitratos, devolvendo-o para a atmosfera como mostra a Figura 3.

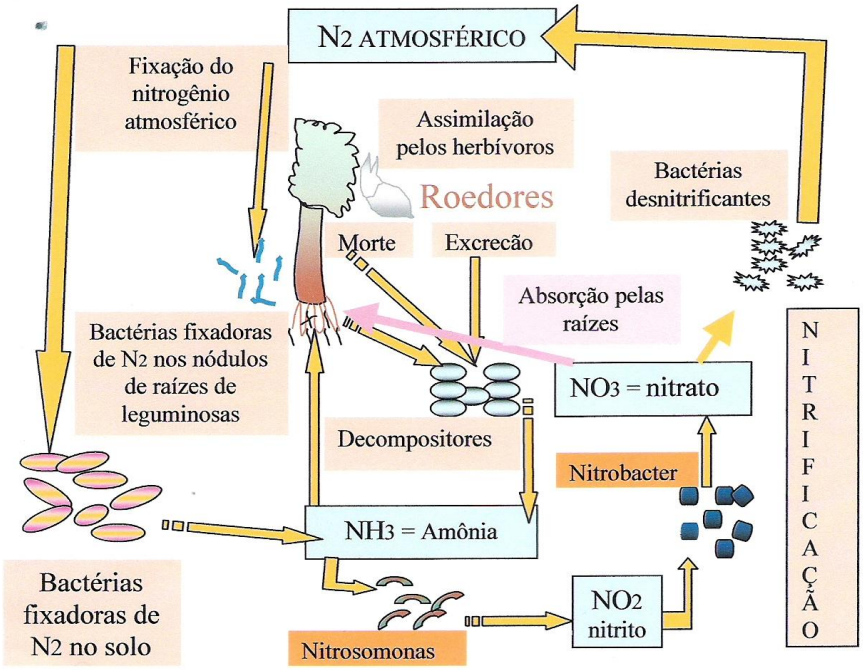


Figura 3 – O ciclo do nitrogênio

Um dos gases que são formados no processo de desnitrificação é o óxido nitroso (N_2O). Esse gás, ao atingir a estratosfera, que é a porção da atmosfera situada acima de 15 km de altitude, sob a ação da radiação solar sofre oxidação transformando-se em óxido nítrico (NO). Este, por sua vez, reage com o ozônio (O_3) da estratosfera produzindo o gás dióxido de nitrogênio como mostra a reação (1) abaixo [16]:

$$NO_{(g)} + O_{3(g)} \longrightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad (1)$$

O ciclo do nitrogênio (ou o ciclo de nitrificação) é um processo biológico complexo, no qual liberta amônia (NH_3), ou a sua forma ionizada, amônio (NH_4^+), para a atmosfera.

2.1.1 A química do nitrogênio

O nitrogênio é um ametal do grupo V-A da tabela periódica, de símbolo químico N de número atômico 7 e massa molecular relativa 14,007. É o principal componente de nossa atmosfera, porém encontra-se em quantidades menores na litosfera e na hidrosfera. Apresenta dois isótopos estáveis e forma o gás nitrogênio (N_2) [19].

O N_2 é um gás inerte, incolor, inodoro e insípido, constituindo aproximadamente 4/5 partes da composição do ar atmosférico, não participando da combustão e nem da respiração. Tem uma elevada eletronegatividade (3 na escala de Pauling) e 5 elétrons no nível mais externo (camada de valência), comportando-se como trivalente na maioria dos compostos que forma. Condensa a 77 K, solidifica a 63 K e é usado, comumente em aplicações criogênicas [19].

Por sua alta energia de ligação, o nitrogênio molecular não reage facilmente com outras substâncias e, sob condições normais, é relativamente inerte à maioria dos reagentes.

Entre os elementos, o nitrogênio é o sexto em abundância no universo. Constitui cerca de 78% do volume atmosférico. Encontra-se nitrogênio livre em muitos meteoritos, nos gases de vulcões, minas e em algumas fontes minerais, no sol, em estrelas e nebulosas.

Em combinação com outros elementos, ocorre nas proteínas, no salitre-do-chile (nitrato de sódio, $NaNO_3$), muito usado como fertilizante, na atmosfera, na chuva, no solo e no guano (adubo natural formado a partir da decomposição dos excrementos e cadáveres de aves marinhas), sob a forma de amônia e sais de amônio, e na água do mar, como íons de amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) [19]. Neste caso, os ânions, em meio aquoso, são mais estáveis, porém são facilmente assimilados e metabolizados por seres vivos (bactérias ou plantas). Assim também as espécies reduzidas, inclusive o NH_3(g) que facilmente se dissolvem na água [20].

A molécula do dinitrogênio apresenta uma tripla ligação muito forte. Para sua cisão são necessários 945,4 kJ/mol nas condições ambientes [21]. Reações do dinitrogênio vão requerer entalpias de ativação desta ordem de grandeza, ou seja, valores de energia elevados para romper a tripla ligação, daí a dificuldade de se transformar esta espécie nas outras [21].

2.1.2 Aspectos históricos

Em épocas remotas da história, quando havia relativamente poucas bocas a alimentar, o homem fertilizava o solo com excrementos e organismos em decomposição, que devolviam ao solo o nitrogênio retirado. O aumento da população humana nos últimos séculos exigiu que fosse praticada em larga escala uma agricultura muito diversificada e com a maior eficiência possível. Tornou-se imperiosa a utilização de grandes quantidades de fertilizantes que restituíssem ao solo os nutrientes, pois os adubos tradicionais tornaram-se insuficientes.

No início do século XX, a Europa encontrava-se política e economicamente convulsionada. O modelo econômico então vigente exigia dos países europeus ampliação de territórios e grandes mercados consumidores para seus produtos. A disputa por territórios tanto dentro da Europa como nas colônias (principalmente na África), entre outros interesses conflitantes das potências da época, gerava perigosas tensões no Velho Continente [22].

O pouco espaço agrícola na Europa exigia que as plantações rendessem o máximo possível. Muito salitre era importado de sua principal fonte, as minas do Chile. Entretanto, para as potências européias era de vital importância livrar-se da dependência dessa fonte externa, pois em caso de guerra o abastecimento poderia ser interrompido. O interesse em se descobrir fontes alternativas de nitratos atingia seu ponto máximo [22].

Desde meados do século XIX se sabia que a destilação do carvão mineral fornecia vários subprodutos, entre eles a amônia (NH_3). Inicialmente esse subproduto era considerado indesejável e desprezado. Após o reconhecimento de sua importância para a produção de fertilizantes, passou a ser um dos produtos mais valorizados da destilação do carvão [22,23].

Tal fato levantou um problema, um simples cálculo mostrava que o consumo mundial de fertilizantes nitrogenados elevar-se-ia rapidamente para milhões de tonelada anuais devido ao aumento da população. Só existiria uma fonte capaz de fornecer um suprimento praticamente inesgotável do elemento nitrogênio: a atmosfera. Assim, os cientistas concentraram os seus esforços no sentido de criar um processo que permitisse transformar, a baixo custo e em larga escala, o gás nitrogênio do ar em nitratos ou amônia assimiláveis pelas plantas [22].

Um dos primeiros processos foi desenvolvido no final do século XIX por Margueritte e Sourdeval. A partir da barita cáustica (hidróxido de bário), $Ba(OH)_2$, carvão e gás nitrogênio, sob altas temperaturas, produziu-se o cianeto de bário, $Ba(CN)_2$. Este, reagindo com vapor de água a temperaturas muito mais baixas, fornecia a amônia e o hidróxido de bário era recuperado [24].

Os químicos Adolph Frank e Nicoden Caro começaram a produzir o fertilizante cianamida cálcica, $CaCN_2$, em 1898. Partindo de calcário e carvão, submetidos à ação de um arco voltaico (faísca elétrica), produzia-se o carbeto de cálcio, CaC_2. A seguir, realizava-se a reação do gás nitrogênio com carbeto de cálcio, obtendo-se a cianamida cálcica. Esta podia ser adicionada diretamente ao solo como fertilizante, pois uma de suas características é interagir facilmente com água produzindo amônia [22].

Este processo "indireto" de produção de amônia (indireto porque envolve a síntese de substância intermediária, a cianamida cálcica) foi bastante utilizado, mas os cientistas continuaram perseguindo um método "direto" que utilizasse as matérias-primas mais abundantes, condição decisiva para baratear o processo [22].

Com esse objetivo, no início do século XX, químicos e engenheiros tentaram obter, em larga escala, a reação de N_2 com O_2. Esses gases estão misturados na atmosfera sem reagir, exceto durante as tempestades, quando a energia de um relâmpago atuando sobre eles produz óxidos de nitrogênio. A partir dessa observação da natureza, os pesquisadores tentaram fazer o mesmo em laboratório e em escala industrial. Assim, em 1905, foi implantada a primeira fábrica operando o processo criado por Kristian Birkeland e Samuel Eyde. Nesse processo, o ar era passado através de um arco voltaico à temperatura acima de 3000^0C, gerando óxido nítrico (monóxido de mononitrogênio, NO), que, ao interagir com o gás oxigênio, formava o dióxido de mononitrogênio (NO_2). Este, ao ser absorvido em água, forma uma mistura dos ácidos nitroso (HNO_2) e nítrico (HNO_3). Este último é importante fonte de íons nitrato (NO_3^-) [22 –24].

Outros pesquisadores vinham investigando a reação de N_2 com H_2. Já em 1795, o químico Georg F. Hildebrandt tentara sintetizar amônia a partir desses gases, mas à pressão e temperatura ambiente essa reação praticamente não ocorria. Provocar a reação com faísca elétrica consumia muita energia para um rendimento decepcionante. O estudo do conteúdo de energia das partículas de N_2, H_2 e NH_3 dava aos químicos, porém, a certeza de que essa reação, de algum modo, poderia ser feita em extensão apreciável [24].

Sabia-se que o aumento da temperatura podia tornar as transformações químicas mais rápidas. Elevando-se a temperatura a aproximadamente 1000^0C era possível formar amônia, mas em proporção muito pequena: apenas cerca de 0,01% do volume total. Concluiu-se que, se por um lado as elevadas temperaturas poderiam tornar a reação mais rápida, por outro elas favoreciam a decomposição da amônia [25].

Os estudos realizados com gases no século XVIII, geralmente denominados de Química Pneumática, levaram, independentemente, Joseph Priestley (1733-1804) e Jan Ingenhousz (1730-1799) a descreverem a fotossíntese das plantas verdes, retirando o “ar fixo” (dióxido de carbono) da atmosfera e produzindo “ar desflogisticado” (oxigênio) e o crescimento do vegetal. Os químicos franceses Louis Bernard G. de Morveau (1737-1816), Antoine L. Lavoisier (1743-1794), Claude-Louis Berthollet (1748- 1822) e Antoine-François de Fourcroy (1755-1809) ao publicarem a nova nomenclatura química em 1787, denominaram o “ar mefítico” de *azoto*, que quer dizer “impróprio à vida”. Já em 1790, Berthollet afirmava que todas as substâncias animais têm o elemento azoto. Mais de cem anos depois, Ramsay e Rayleigh provaram que os 79% em volume do azoto de Lavoisier consistiam de 78% em volume do gás gerador do nitro e Jean Claude Chaptal (1756-1832) propôs o nome *nitrogênio*, para este mesmo elemento. Em 1804, Nicholas T. Saussure (1767-1845) mostrou que as plantas não absorvem o nitrogênio atmosférico e todos os nutrientes são transportados pela água (inclusive o nitrogênio) e absorvidos pela raiz [25-27].

Na primeira metade do séc. XIX havia grande interesse em se estabelecer o balanço material da nutrição de plantas e animais e, neste trabalho, destacaram-se Jean-Baptiste Boussingault (1802-1887) e Justus Liebig (1803-1873), que determinaram o teor de N em muitos materiais orgânicos (tecidos vegetais e animais, fezes, esterco etc.) [28]. Dentre esses compostos, destaca-se a amônia, formada por um átomo de nitrogênio e três de hidrogênio. Essa molécula pode ser transformada em nitritos e nitratos, essenciais para a produção tanto dos fertilizantes nitrogenados quanto de explosivos e armamentos [25].

Há cem anos, em 13 de outubro de 1908, o químico alemão Fritz Haber (1868-1934) deu um grande passo para solucionar o problema da fixação do N_2 atmosférico em amônia sem precisar da ação de outros organismos. Em grandes linhas, Haber criou uma forma de reagir o N_2 com hidrogênio na presença de ferro em temperaturas e pressões elevadas [29]. A equação (2) que representa o processo é:

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \leftrightarrow 2\ NH_{3(g)} \qquad \Delta H = -92{,}22\ \text{kj} \qquad (2)$$

Em 2 de julho de 1909, Fritz Haber (1868-1934) e seu assistente Robert Le Rossignol (1884-1976), em um laboratório da Universidade Técnica de Karlsruhe, demonstraram a Alwin Mittasch (1869-1953) e Julius Kranz, ambos da BASF (Badische Anilin und Soda-Fabrik), seu processo de produzir amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio, utilizando ósmio como catalisador [28].

A Figura 4 mostra um esquema do primeiro aparelho utilizado por Haber para a produção da amônia. A peça principal, o reator, era um tubo vertical, de 75 cm de comprimento e 13 cm de diâmetro [28]. Haber e Le Rossignol utilizaram outros catalisadores de maior eficiência: ósmio e urânio. Neste mesmo ano Haber solicitou uma patente para este aparelho e outra para o catalisador de ósmio [30-32].

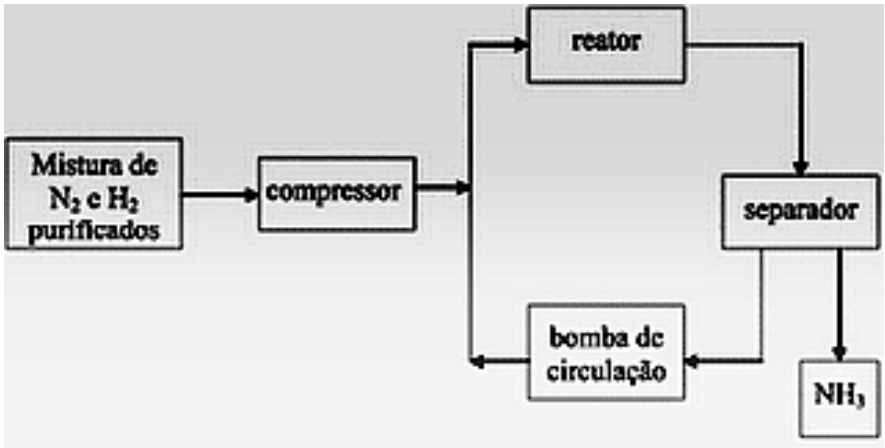


Figura 4 - Esquema do aparelho de Haber e Le Roussigmol para síntese da amônia a 200 atm (20Mpa) a partir de nitrogênio e hidrogênio na proporção de 1:3, respectivamente

Estas descobertas renderam a Fritz Haber o Prêmio Nobel de Química no ano de 1918 e a Carl Bosch o Prêmio Nobel de Química em 1931. Haber deu uma contribuição valiosa para a Alemanha durante a Primeira Guerra Mundial, pois através de seus estudos sobre a aplicação da amônia para produzir a pólvora foi possível reduzir os custos na obtenção de explosivos usados em grande escala nas batalhas [31].

2.2 Síntese da amônia

O processo utilizado mundialmente na síntese do NH_3 é o processo de Haber, nome do químico alemão que descobriu o catalisador capaz de fazer reagir diretamente o N_2 com o H_2 por um processo economicamente rentável e permanece, desde então, da mesma maneira embora possa variar a fonte de hidrogênio.

Usa-se um catalisador finamente dividido de modo a que os gases possam encontrar-se numa grande área para reagirem. Infelizmente isto também significa que as impurezas nos gases podem envenená-los. [33]:

O principal método industrial para obtenção da amônia é o Haber-Bosch, que foi o primeiro a produzir amônia em escala industrial em 1913 na Alemanha. Os métodos Casale e Claude partem do mesmo fundamento do método Haber-Bosch variando apenas dois parâmetros: temperatura e pressão [34].

Para a síntese da amônia o nitrogênio é obtido do ar atmosférico conforme a reação abaixo (3), enquanto o hidrogênio pode ser obtido de várias fontes como gás natural, gás de síntese e petróleo.

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \leftrightarrow 2\ NH_{3(g)} \qquad (3)$$

O método representado pelos fluxogramas nas Figuras de 5 a 8 utiliza gás de água (Mistura de monóxido de carbono com hidrogênio), produzido quando passamos vapor de água super aquecido sobre o carvão e usado para fazer gás combustível e gás de gerador para produzir gás de síntese. O método é caracterizado por quatro etapas [35]. Na primeira há produção de gases: gás de água e de gerador, como mostra a Figura 5.

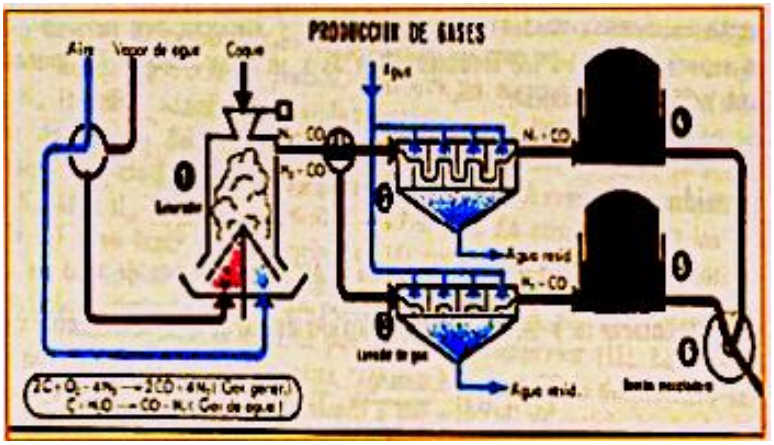


Figura 5 – Produção de gases

O gerador indicado na figura 6 (também chamado gasógeno) é caracterizado pela distinção de 4 zonas principais onde ocorrem uma combustão, redução, desgaseificação e desidratação para a formação final dos dois gases. Numa segunda etapa os gases da água e de gerador são convertidos em gás de síntese, apresentado na figura 6 [35].

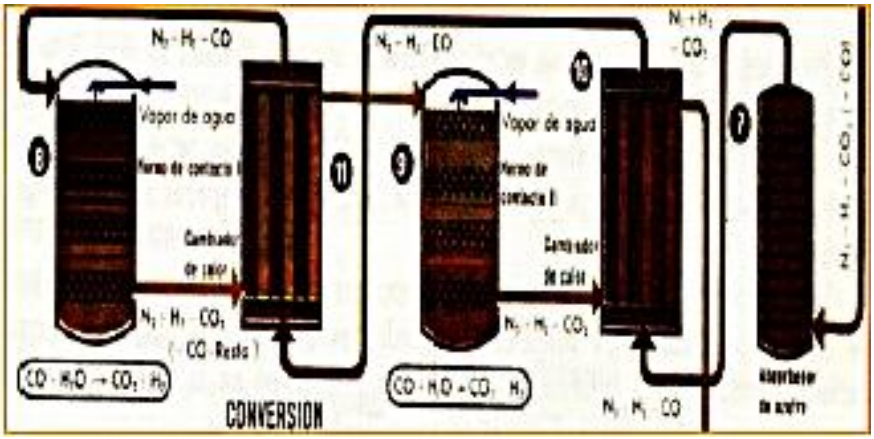


Figura 6 – Conversor dos gases

Após a formação do gás de síntese segue-se para a terceira etapa onde os gases CO e CO_2, formados na etapa anterior, são absorvidos, visto que eles não são necessários para a síntese final [35]. A figura 7 mostra o processo.

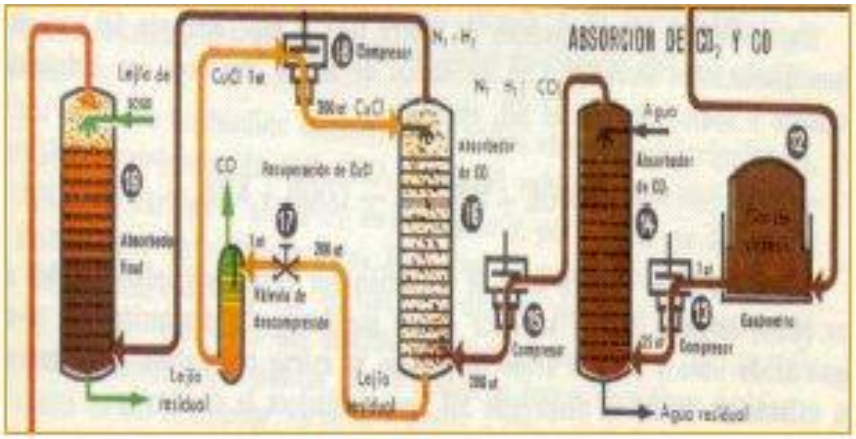


Figura 7 – Absorção de CO e CO_2

Finalmente a última etapa se dá com a formação da amônia após passagem pelo forno de síntese à 500 ^{o}C, como mostra a Figura 8.

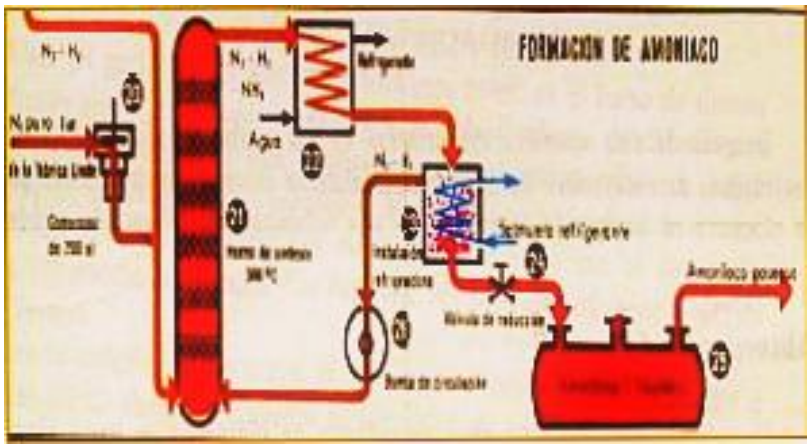


Figura 8 – Formação da amônia

O método Claude pode utilizar como matéria-prima para a obtenção de hidrogênio o hidrogênio de eletrólise, o reformado de metano ou os gases residuais da petroquímica. É um método de alta pressão (1000atm). Por outro lado o método Casale é de média pressão (500-600atm). A tabela 1 resume os principais métodos de obtenção de amônia e suas características [(35)].

Tabela 1- Métodos de obtenção da amônia

Métodos	Pressão (atm)	Temperatura (ºC)	Catalisadores
Haber-Bosch	200 – 300	550	Fe_2O_3, Al^0
Claude	1000	450 – 550	Fe, Mo e Al_2O_3
Casale	500 – 600	500	Fe_2O_3, Al^0

A amônia líquida é formada a partir do nitrogênio do ar. Na Figura 9 apresenta-se o esquema para obtenção da amônia liqüefeita.

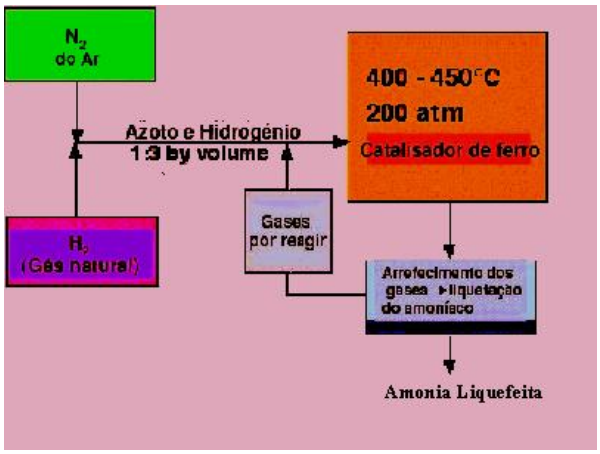


Figura 9 – Síntese da amônia liquefeita a partir do N_2 do ar

Outros processos para a síntese da amônia são descritos na literatura, cujas invenções estão em processo de patentes, como a Purificação do hidrocarboneto por remoção do enxofre e reforma de hidrocarbonetos usando Ni como catalisador; Processo de Conversão para a síntese da amônia a partir de um sistema conversor de amônia [(36)]; Processo contínuo de síntese da amônia usando um leito catalítico para promover uma formação de amônia de forma exotérmica [(37)]; Processo para preparar um catalisador adequado à produção de amônia, e, para produzir amônia [(38)].

2.2.1 Armazenamento da amônia

A amônia deve ser devidamente armazenada até o seu destino final. Dentre os recipientes adequados para o seu armazenamento estão garrafas de aço, vasilhas feitas de materiais específicos como alumínio, cromo (para amônia líquida), teflon, PVC e ferro (exceto para amônia a altas temperaturas). Além desses também pode ser estocada em recipientes feitos de ligas metálicas como cromo-níquel e aço-cromo [35].

É de extrema importância para a indústria o conhecimento de materiais inadequados para armazenar amônia como o cobre e o zinco. O problema está no fato de que ambos reagem com o O_2 do ar formando óxidos que reagem com a amônia [35].

2.3 Estrutura química da molécula da amônia

A molécula da amônia não é plana, apresenta geometria piramidal.. Esta geometria ocorre devido à formação de orbitais híbridos sp^3. Em solução aquosa se comporta como uma base transformando-se no íon amônio, NH_4^+, com um átomo de hidrogênio em cada vértice do tetraedro [39]. Na Figura 10 apresenta-se a estrutura química do gás amônia.

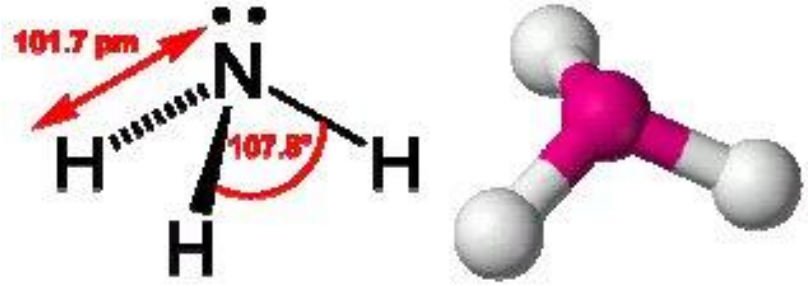


Figura 10 – Estrutura de uma molécula de amônia

O átomo de nitrogênio tem cinco elétrons de valência e, na amônia, está ligado por covalência a três átomos de hidrogênio para completar as oito posições eletrônicas na camada externa. Isto deveria resultar numa geometria tetraédrica regular com ângulos de ligação de aproximadamente 109,5º. Porém, os três átomos de H são repelidos pelo par de elétrons isolado do nitrogênio, modificando a geometria da molécula para uma forma piramidal de base triangular, o ângulo das ligações passa a ser de 107,8º, com o átomo de nitrogênio no ápice e os de hidrogênio nos vértices da base. Como os três átomos dos vértices da base são idênticos, a molécula pertence ao grupo pontual C_{3v}. Esta configuração faz com que a molécula tenha momento dipolo e afinidade por prótons devido ao par de elétrons isolado [40].

2.4 Propriedades e características da amônia

A amônia é um gás incolor e apresenta um odor penetrante. Quando respirada repentinamente produz lacrimação e, quando inalada em grandes quantidades, pode produzir sufocação em geral. O gás propriamente dito é cáustico e pode causar sérios danos à saúde. Para humanos, em particular, a exposição a concentrações muito altas de amônia gasosa pode causar danos sérios nos pulmões ou ser letal [40,41]. Nas condições normais de pressão e temperatura, a amônia é um gás, menos denso que o ar. Na Tabela 2 são resumidas algumas propriedades da amônia [40].

Tabela 2 – Propriedades da amônia

Propriedades Gerais	Fórmula Molecular	NH_3
	Massa Molar	17,0306 g/mol
	Aparência	Gás incolor com forte odor
	Densidade e Fase	0,6942 g/l, como gás.
	Solubilidade em água	89,9 g/100 ml at 0 °C.
	Ponto de fusão	-77,73 °C (195,42 K)
	Ponto de Ebulição	-33,34 °C (239,81 K)
	Acidez (pKa)	9,25
	Basicidade	4,75
Estrutura	Grupo pontual	C_{3v}
	Momento dipolo	1,42 D
	Ângulo de ligação	107,8º

À temperatura ordinária, a amônia é um gás relativamente estável, porém, começa a se decompor em seus elementos se aquecida ao rubro. Apesar disso, pode ser facilmente removida da água levando-se esta à fervura. No estado líquido, é um dos solventes que mais tem sido usado para o estudo de reações químicas, sendo encontrada comercialmente disponível em solução aquosa de 15 $mol.L^{-1}$ (28% m/v), com a denominação de amoníaco [41-45].

A amônia quando se dissolve na água possui propriedades de caráter básico, o que faz a fenolftaleína passar de incolor para róseo avermelhado, neutraliza ácidos e conduz eletricidade. Isso é devido à formação do hidróxido de amônio (NH_4OH) na solução aquosa.

Ao se neutralizar uma solução aquosa de amônia com um ácido, forma-se um sal de amônio (nome do íon NH_4^+) do ácido correspondente. O íon amônio se comporta, em geral, como se fosse um cátion da família 1A. Os sais de amônio são muito importantes; sendo em sua maioria usados como adubos, por restabelecerem a concentração de nitrogênio do solo.

2.5 Efeito da amônia na saúde

2.5.1 Riscos da amônia para a saúde e para o ambiente

A amônia é detectável pelo olfato humano a partir dos 20 a 50 ppm e causa irritação dos olhos e vias respiratórias a partir dos 100 a 200 ppm. Valores superiores a estes são susceptíveis de causar irritações graves. O Volume Limite Tolerado (VLT) de amônia em atmosferas de trabalho é de 25 ppm (18 mg/m^3) [45].

Quando atinge as vias respiratórias superiores, a amônia provoca dispnéia e tosse. Dependendo da concentração e do tempo de exposição estes sintomas podem evoluir ocasionando graves danos pulmonares. Quando atinge os olhos, os faz lacrimejar podendo provocar, por exemplo, conjuntivites, edema palpebral, úlcera da córnea, atrofia da íris e cegueira [41,46].

Em solução aquosa, pode provocar queimaduras na pele e, se for ingerida, pode causar "corrosão" imediata do tracto gastrointestinal. A gravidade das lesões provocadas está relacionada com a sua concentração e/ou tempo de exposição [46].

A amônia liberada para a atmosfera pode dar origem a nitrato e sulfato de amônio, que constituem matéria particulada. Matéria particulada é o termo genérico usado para poluentes atmosféricos que consistem em partículas sólidas ou líquidas e cujo diâmetro varia entre 0,25 e 10µm (micrômetros) dispersas na atmosfera e podem ser provenientes de fumos e cinzas, que podem ficar em suspensão por longos intervalos de tempo originando suspensões e colóides [47].

A maioria das partículas com diâmetro superior a 5 mm deposita-se no nariz, na traquéia e nos brônquios. À medida que o tamanho das partículas diminui, a sua periculosidade aumenta, podendo depositar-se nos bronquíolos e alvéolos pulmonares [48].

Os efeitos na saúde provocados por uma exposição prolongada a estas matérias particuladas são [48]:

- aumento da freqüência de cancro pulmonar;
- morte prematura;
- problemas respiratórios graves.

A amônia também pode dar origem a óxidos de nitrogênio, que são também poluentes atmosféricos. Na atmosfera, a amônia possui um tempo de residência que varia entre uma e duas semanas [49,50], podendo ser retirada desta por processos físicos de deposições seca e úmida ou por processos químicos [51-56].

A amônia encontrada na atmosfera é emitida, principalmente, pelos excrementos de gado (39%), fontes naturais (19%), adubos à base de amoníaco (17%) e pela combustão da biomassa (13%) [52].

As principais reações que levam ao consumo da amônia gasosa envolvem a oxidação com formação de NO_x e reação com espécies ácidas, formando partículas secundárias [57]. Nestas partículas, a amônia está presente como sal de amônio e dependendo das condições de umidade e temperatura, que atuam no equilíbrio químico, pode ocorrer interconversão entre essas espécies. Portanto, é mais conveniente sua representação geral como NHx [52].

Em ambientes fechados, o maior problema da amônia para o homem é causado pelo vazamento nos sistemas de refrigeração, o que pode representar perigos aos trabalhadores do local. Entretanto, um fato positivo a ser mencionado, é que a amônia, mesmo em concentrações na faixa de dezenas de ppm, produz um odor extremamente desagradável, facilitando sua detecção [58].

O valor limite de amônia a que uma pessoa pode ser exposta durante 8 h de trabalho diário sem causar danos à saúde é de 30 ppm. Como é comum a perda da sensibilidade específica do olfato após algum tempo de permanência em ambiente contaminado por amônia, torna-se indispensável além de uma boa ventilação nesses locais, sistemas de detecção química fáceis de operar, de baixo custo e resposta rápida, que permitam avaliar os níveis deste gás em uma ampla faixa de concentrações [59].

Outro problema que ocorre em ambientes fechados está relacionado com a criação extensiva de animais [60-62], que é usualmente feita confinando em um determinado espaço vários animais. Como as fezes e urina são fontes de amônia, isso pode resultar em concentrações elevadas do composto, o que vai interferir na saúde dos animais, podendo ocasionar prejuízo aos produtores.

2.6 A amônia gerada nos aviários

2.6.1 Meio ambiente

Desde a ECO 92 que se discutem parâmetros de controle ambiental. O Protocolo de Gothenburg, assinado por 31 países europeus em 1999, prevê a redução no teto de emissão de gases que causam acidificação e eutrofização.

O Protocolo de Kyoto, que visa à redução gradual de gases de efeito estufa, continua se debelando com a inércia decisória de alguns países, que se recusam a reduzir emissões, enquanto outros países já fizeram o cômputo de suas emissões inclusive na agricultura e planejam a redução destas emissões através de medidas mitigadoras específicas [63].

A Alemanha, por exemplo, objetiva reduzir o teto de produção de amônia nas cadeias produtivas de aves para 30 – 55 kt NH_3 em 2030, enquanto outros países já concordam em trazê-lo a 128 kt anuais (*1 kt = mil toneladas). Como a amônia não produz carbono, podia-se pensar que não traria problema ao ambiente, entretanto seu impacto ambiental é cerca de 300 vezes mais poluente do que os demais gases [63].

A produção animal é responsável por grande parte da emissão de amônia na atmosfera, o que correspondia a 80% na Europa em 1990 e chegou a 94% na Holanda em 2000. A degradação do ácido úrico e urina em NH_3, por bactérias presentes nas fezes (enzima urease), pode levar de horas a alguns dias após a excreção. Sua emissão ocorre em todos os pontos onde exista o resíduo, ou seja, desde a instalação, no tanque ou lagoa de tratamento, no pasto e no solo, após sua aplicação como fertilizante [63].

As referências sobre os poluentes dentro dos aviários e sua influência sobre a saúde animal, em sua grande maioria, são relacionadas à produção de frango em países de clima temperado, onde as construções são completamente fechadas e o resultado final do ambiente difere das condições brasileiras, além do fator clima a ser considerado.

O desbalanceamento de nutrientes ocasionado pela deposição descontrolada desses gases de efeito estufa afeta o ecossistema podendo, inclusive, acarretar desaparecimento de espécimes vegetal e animal [63].

As principais fontes de amônia em agrossistemas são a queima da biomassa e de combustíveis fósseis, da aplicação de fertilizantes amídico-amoniacais, da decomposição de resíduos culturais, de dejetos de animais domésticos, além da emissão pela folhagem das culturas. A amônia emitida pela queima de biomassa não é maior que 4% do conteúdo total de N [64,65].

Cerca de 40% do N excretado pelas aves são perdidos na forma de gás amônia, portanto, o controle na emissão de amônia dentro de galpões é de grande importância, principalmente naqueles onde o ambiente é totalmente fechado e controlado [66-68].

Os principais reflexos ambientais relacionados à emissão e dispersão de gases a partir das instalações de produção avícola, referem-se à deposição de ácido, aquecimento global e efeitos locais e regionais da emissão de odores. Grandes companhias produtoras em países desenvolvidos já estão hoje respondendo na justiça sobre o impacto causado por odores de gases provenientes de granjas avícolas, nas áreas de entorno de suas instalações [66].

A alta concentração de poluentes aéreos nas instalações de produção animal são de interesse científico por duas razões: existem evidências epidemiológicas de que a saúde dos trabalhadores possa ser afetada pela exposição diária aos diversos poluentes, e que a saúde animal pode ser comprometida pela exposição contínua a estes poluentes, com infecções potencializadas e doenças respiratórias causadas por agentes oportunistas; e segundo, porque as instalações de produção animal são os maiores produtores de amônia (NH_3), óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, contribuindo para a acidificação do solo e o aquecimento global [69].

No Brasil, é comum os agricultores recolherem, nos grandes galpões das granjas de frangos de corte, fezes para adubação de suas lavouras. A experiência popular demonstra há muitos anos que fezes de aves são melhores, como adubo, do que fezes de mamíferos. A explicação para esse fato encontra-se em particularidades anatomofisiológicas das aves [66].

2.6.2 Saúde Animal

As aves excretam seus resíduos azotados, derivados principalmente a partir da repartição das proteínas, sob a forma de ácido úrico em vez de uréia como os mamíferos fazem [66].

O ácido úrico, excretado na cama pelas aves, é o responsável pela produção direta de amônia (NH_3), sendo esta o resultado da ação de bactérias benignas que o metabolizam e decompõem [67,68].

Porém, a amônia em concentrações elevadas pode lesionar o tecido respiratório do animal, abrindo portas de entrada para diversas afecções. A produção do gás amônia é considerada o fator de maior dano às vias aéreas dos animais. O efeito da amônia sobre a saúde animal ocorre, em primeira instância como irritante de mucosas dos olhos e das vias respiratórias (efeito primário), ou seja, atinge os locais de contato direto com o gás, posteriormente, quando cai na corrente sangüínea (efeito secundário) tem efeito tóxico sobre o metabolismo fisiológico das aves – reação sistêmica [10,69].

Aves expostas constantemente a concentrações de 20 ppm de amônia apresentam problemas respiratórios predispondo-as à doença de Newcastle: (doença viral e aguda que acomete aves com sinais respiratórios como tosse, espirros e estertores, além de febre, diarréia, tremores e queda na produção de ovos), bem como concentrações de 60 e 70 ppm predispõem as aves às doenças respiratórias e reduzem em cerca de 15% a produtividade de frangos de corte [70].

Um dos sistemas de defesa natural mais importante que a ave tem contra as doenças respiratórias é o sistema mucociliar das suas vias aéreas superiores, que retém e, por movimentação contracorrente de pequenos cílios, elimina juntamente com o muco produzido, partículas de poeira, bactérias, fungos e vírus, evitando seu acesso aos pulmões e sacos aéreos [68].

Apesar de estes patógenos poderem paralisar os cílios e consequentemente, o fluxo de limpeza do muco, o agente mais comum que reduz a atividade desse importante sistema é a amônia, gás gerado da degradação do excremento das aves nas camas de criação. Com esta redução ou paralisação da motilidade ciliar, o trato aéreo superior serve como porta de entrada para diversos agentes de doença que levam a um quadro comum, a aerossaculite: inflamação e espessamento dos sacos aéreos e presença de exsudato, que na análise macroscópica aparece como material branco ou amarelado, cremoso e com bolhas. Para a ave, isso implica em dificuldade respiratória, redução de apetite e de ganho de peso, predispondo ao aparecimento concomitante de outras patologias secundárias, que podem levá-la ao óbito [68].

A ação da amônia, portanto, representa risco ao criar condições para a instalação de doenças respiratórias nas aves, principalmente se associado a outros agentes.

Quando os níveis de amônia no ambiente atingem 100 ppm provocam redução na taxa respiratória prejudicando os processos fisiológicos de trocas gasosas pelo sistema respiratório, comprometendo a perda de calor às aves [(68)]. Os efeitos negativos da amônia incluem também redução da taxa de crescimento, piora da conversão alimentar [(71)], aumento do número de bactérias nos pulmões, diminuição da resistência às doenças respiratórias e aumento na taxa de mortalidade das aves [(72)].

2.6.3 Saúde humana

Neste sentido, sabe-se que também os trabalhadores de aviários estão expostos a riscos biológicos e à amônia. Isso porque, a exemplo de todos os resíduos animais, os dejetos de aves contêm microorganismos patogênicos (bactérias, vírus e parasitas) capazes de desencadear doenças ou servirem de vetor ao desenvolvimento de insetos, vermes e roedores [(73)].

Os trabalhadores rurais de granjas de produção de aves sofrem dos mesmos sintomas agudos e crônicos que os de produção de suínos: tosse, fleuma, irritação ocular, dispnéia, dificuldade respiratória, fadiga, congestão e descarga nasal, dor de cabeça, irritação na garganta e febre. As medidas básicas de FVC (Capacidade Vital Forçada) e FEV1 (Volume de Expiração Forçada em um segundo) mostraram-se reduzidas em trabalhadores de incubatórios, granjeiros e apanhadores de frangos [(69)].

Em muitos países, o limite de concentração de amônia para trabalho de 8 h/dia é de 25 ppm e para curtos períodos de exposição, este nível aumenta para 35 ppm. Na Suécia, o nível máximo para permanência do tratador, é de 10 ppm No Brasil, a legislação permite a concentração máxima de 20 ppm no ar, dentro da indústria durante o turno de 8 h/dia de trabalho [(69)].

Para as condições brasileiras de produção de frangos de corte, ocorre a redução na capacidade respiratória em trabalhadores de granjas, com mais de 4 anos de atividade, sendo este risco potencializado em trabalhadores fumantes. É recomendado o limite máximo de permanência de 5h/dia para atividades dentro dos galpões [69].

2.7 Fisiologia das aves e a química do ácido úrico

As aves evoluíram a partir dos répteis e muitas modificações ocorreram para que elas conquistassem todo esse modo de vida. Os ovos passaram a se desenvolver fora do corpo da fêmea, houve o aparecimento de penas, os membros anteriores deram origem às asas, endotermia, separação da circulação venosa e arterial, sacos aéreos que ajudam na diminuição da densidade e dissipam calor, corpo aerodinâmico e elaboração da voz e da audição [68,74].

Os rins são evoluídos, metanéfricos, e os dois ureteres terminam na cloaca. Não possuem bexiga urinária e a excreção nitrogenada pastosa é rica em ácido úrico. Possuem o telencéfalo e o cerebelo bem desenvolvidos, e 12 pares de nervos cranianos. As aves têm grande acuidade visual, com olhos relativamente grandes, capazes de ver cores. Possuem ouvidos internos, médio e externo (conduto auditivo). Sob as pálpebras há uma fina e quase transparente membrana nictitante, protegendo os olhos durante o vôo [75].

São animais de sexos separados, todos de fecundação interna e ovíparos, sem larvas. O genital masculino possui um par de testículos e em algumas espécies há pênis (ganso, pato, avestruz). Nas fêmeas só aparece o ovário esquerdo. O ovo é rico em vitelo (Telolécito completo), com uma casca calcárea protetora [75].

Há dois grupos de aves: as ratitas (esterno sem quilha) e as carinatas (esterno com quilha), sendo que os frangos são do grupo das ratitas da ordem dos galiformes como o jacu e o mutum [75].

As aves possuem bico e língua córneos; não há dentes. As aves granívoras (que se alimentam de grãos) apresentam moela e papo, que são pouco desenvolvidos ou mesmo ausentes nas aves carnívoras e frugívoras (aqueles que se alimentam de carnes e frutas). No papo o alimento é amolecido. Daí o alimento vai para o proventrículo (estômago químico), passando a seguir para a moela (estômago mecânico), que é muito musculosa e substitui a falta de dentes nas aves [76].

Após a trituração, o alimento dirige-se para o intestino delgado, onde ocorre a absorção dos produtos úteis, sendo o restante eliminado através da cloaca. A cloaca é uma bolsa onde são lançadas as fezes, a urina e os gametas, excretando o ácido úrico, uma pasta branca que, juntamente com as fezes, possui uma coloração escura [76].

A formação de ácido úrico é importante no desenvolvimento de embriões de aves e répteis para os quais, nos ovos, o suprimento de água e o espaço interno são limitados. Por isso acumulam ácido úrico, praticamente insolúvel e pouco tóxico e pode ser excretado na forma pastosa e cristalina [77].

Assim, o embrião começa excretando amônia, depois a transforma em uréia que, por sua vez, é transformada em ácido úrico. Os embriões de mamíferos, que expelem para o sangue materno os produtos de sua excreção, eliminam a uréia [77].

O ácido úrico é um composto orgânico de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. Sua fórmula química é $C_5H_4N_4O_3$, cuja estrutura é apresentada na Figura 11 [78].

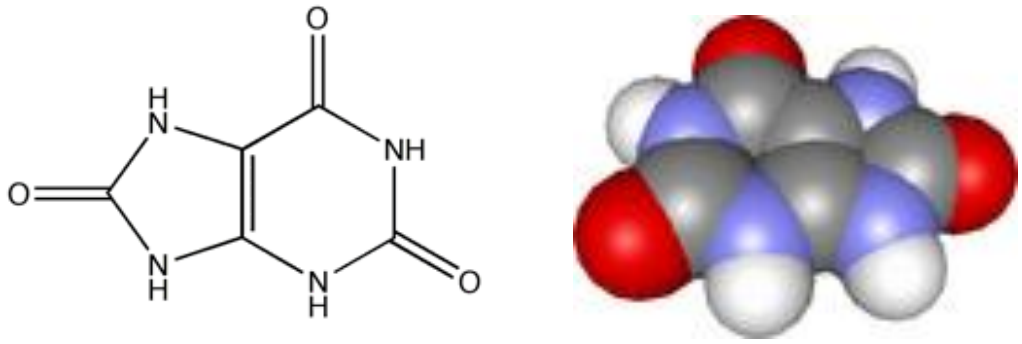


Figura 11 – Estrutura química do ácido úrico

O ácido úrico é encontrado na urina em pequenas quantidades, o produto de excreção principal é a uréia. Em alguns animais, como aves e répteis é o principal produto de eliminação, e é expulso com as fezes [78], por isto são chamados Uricotélicos [76]. O alto teor de nitrogênio no ácido úrico é a razão pelo qual o guano é tão valioso como fertilizante na agricultura [78].

O ácido úrico também é produzido como conseqüência da degradação de ácidos nucléicos, os quais contêm as bases purínicas, adenina e quanina. Devido à ausência da enzima uricase, os primatas, os seres humanos além de aves e repteis, convertem as purinas em ácido úrico, que é assim excretado. No homem, a produção de ácido úrico pode acarretar deposição nas cartilagens e nas articulações, resultando num distúrbio conhecido como gota, podendo também haver cristalização nos rins e na bexiga, ocasionando os cálculos [79].

A excreção é um processo de eliminação de resíduos do metabolismo celular. As principais funções do sistema excretor são: manutenção adequada dos principais íons (homeostase), eliminação dos catabólitos (uréia, ácido úrico, amônia, dióxido de carbono, etc.) e manutenção do volume corporal adequado [80].

Os aminoácidos em excesso, provenientes da nutrição ou da degradação das proteínas na renovação das células, são oxidados produzindo um cetoácido, e amônia. O cetoácido é usado na síntese de outras moléculas ou oxidado no processo respiratório. A amônia eliminada por alguns animais é transformada em ácido úrico ou em uréia [80].

O catabolismo dos aminoácidos constitui processo dos mais importantes, pois dele são produzidas várias substâncias que exercem, de um lado, ação favorável nos processos biológicos e, de outro, proporcionam a formação de substâncias indesejáveis. Assim, se um dado aminoácido não é utilizado na síntese protéica, ele poderá sofrer dois processos; degradação ou oxidação para gerar energia. O catabolismo dos aminoácidos é constituído basicamente por grupos nitrogenados [81].

O grupo nitrogenado NH_2 sofre rompimento de sua porção nitrogenada, por hidrólise, o que constitui o primeiro processo de rompimento, que é realizado no fígado, tendo o nome de desaminação, ocorrendo formação de amônia que pode ser utilizada em vários caminhos: formação de purina, assim como outros produtos nitrogenados; conversão, no fígado, em uréia, que vai ser excretada pelo rim – nos mamíferos e nos peixes, pois nos répteis e nas aves é o ácido úrico a substância formada. Na dieta mista usual, em que todo o nitrogênio urinário (80 a 90%) é de origem uréica, diariamente 20 a 30% desse produto são assim eliminados [(81)].

A amônia pode combinar-se com vários glicídios derivados de resíduos de aminoácidos para formar outros aminoácidos não-essenciais. Esse processo é denominado transaminação, sendo realizadas por enzimas específicas, as transaminases, atuando a piridoxina como coenzima. A amônia pode ainda ser conduzida por um aminoácido para produzir outra forma de aminoácido, a forma amino, num processo chamado desaminação, como uma molécula de ácido glutâmico pode unir-se a um radical NH_3, para formar glutamina [(81)].

A glutamina, monoamida do ácido aminoglutâmico, representa o mais abundante aminoácido encontrado no espaço intercelular e, juntamente com a alanina, acha-se encarregada no transporte de mais de 50% do nitrogênio protéico da periferia para os órgãos viscerais. Sua importância na integridade da mucosa intestinal é bem conhecida, sendo absorvida pelo intestino; os enterócitos são utilizados como fonte de energia produzindo amônia, que é transportada para o fígado, onde se processa a síntese da uréia e a reincorporação pelo glutamato, formando a glutamina. O intestino metaboliza a glutamina, excretando amônia, que é levada para a veia porta. A glutamina é consumida em teor elevado pelos fibroblastos, linfócitos, células epiteliais e tumorais [(81)].

O transporte da amônia dos tecidos periféricos, onde é formada, até o fígado constitui processo que deve ser realizado de modo a não torná-la um produto tóxico. Este composto, que é intermediário não-tóxico, sofre a ação do fígado, assim como em diversas estruturas do cérebro, havendo combinação da amônia com o glutamato, produzindo glutamina que não é tóxica, atravessando as membranas celulares, indo até o fígado, onde sofre decomposição [(81)].

Os músculos esqueléticos combinam a amônia com o piruvato, formando a alanina, que sofre no fígado processamento enzimático, em que o piruvato é regenerado, indo participar da neoglicogênese. No caso de o fígado achar-se impossibilitado de transformar a amônia recebida em uréia, esta atravessa a barreira hepática, indo para a corrente sangüínea, em teor superior ao normal. A síntese da glutamina representa um meio de desintoxicação e transporte da amônia produzida nas células, sendo a reação reversível, requerendo outra enzima [(81)].

A transformação da amônia em uréia nos mamíferos acontece no fígado e excretada nos rins, através de uma série de reações químicas, chamada de o ciclo da uréia. A formação de uréia a partir da amônia gerada na deaminação, detoxifica o organismo. Este processo envolve a conversão, em vários passos – ciclo da uréia, de ornitina a arginina. Na verdade a liberação de uréia se dá no passo de regeneração da ornitina a partir da arginina [(80)].

Dois grupos amino são introduzidos no ciclo: o primeiro, derivado diretamente da amônia disponível no interior da mitocôndria, ou derivada da deaminação, ou ainda trazida do intestino - onde é produzida pela oxidação bacteriana de aminoácidos - pela via porta. Esta é empregada na síntese de carbamil fosfato junto com o HCO_3^- produzido pela respiração mitocondrial. O segundo grupo é fornecido pelo aspartato gerado na mitocôndria por transaminação e transportado para o citosol [(82)].

O grupo carbamil tem um alto potencial de transferência, por isto é utilizado na transferência do grupo amino para a ornitina, iniciando o ciclo.

Antes que o ciclo possa prosseguir, a citrulina formada deve ser transferida ao citosol, porém, não é diluída no conjunto geral de metabólitos do citosol, e sim passada diretamente para o sítio ativo de uma molécula da argininosuccinato sintetase. Isto indica que as enzimas mitocôndrias e citosólicas envolvidas no ciclo estão agregadas. Apenas a uréia é liberada na solução geral no interior citosólico [82].

A uréia é um sólido cristalino branco, de fórmula: $CO(NH_2)_2$, cuja estrutura é representada na Figura 12 [83]. É o principal produto final da excreção do nitrogênio nos mamíferos.

A uréia sintetizada industrialmente a partir de amônia e de dióxido de carbono para ser usada em resinas uréia−formaldeído e em produtos farmacêuticos, como fonte de nitrogênio não protéico para ruminantes de terrenos agrícolas e como um fertilizante nitrogenado. É solúvel em água, mas insolúvel em determinados solventes orgânicos, como clorofórmio e éter.

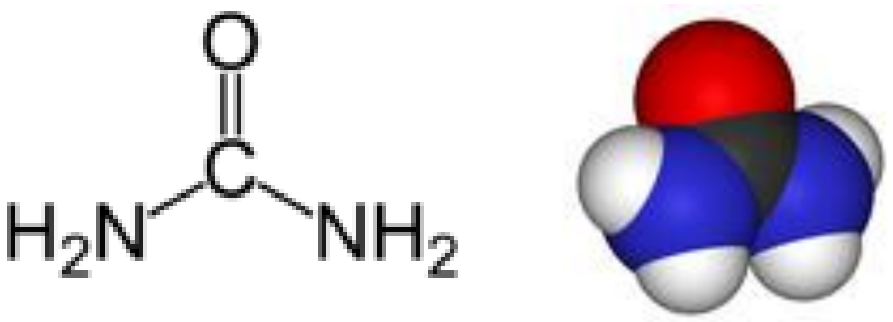


Figura 12 – Estrutura química da uréia

Sendo a uréia menos tóxica que a amônia, o gasto para sua produção é vantajoso, pois permite que esta seja excretada com menores volumes de água do que a última, poupando a perda para os animais. Apenas as espécies aquáticas podem excretar diretamente amônia, pois a disponibilidade de água do meio permite sua rápida diluição, sem qualquer efeito tóxico. Mas a uréia é inviável para aves que, devido ao vôo, não armazenam tanta água, e répteis, que convivem com a escassez de água. Para contornar o problema, estes animais convertem o nitrogênio amino em ácido úrico, relativamente insolúvel e excretado nas fezes na forma de cristais semi-sólidos [82].

Deste modo, répteis, aves e insetos transformam-na no fígado (com gasto de energia) em ácido úrico, menos tóxico e insolúvel (pelo que não tem implicações osmóticas). Este é removido do sangue pelos rins e excretado juntamente com as fezes, numa forma quase seca [80].

2.8 O Aviário e a cadeia de produção avícola

O aviário é um dos elos da cadeia produtiva da avicultura, e corresponde a uma etapa de produção que é terceirizada e caracterizada pelos contratos de integração entre os frigoríficos e proprietários rurais. É no aviário que ocorre o crescimento e a engorda dos pintainhos, que ali chegam com três dias, e ficam até a época do abate.

Os aviários estão sob a responsabilidade do proprietário, chamado de integrado, que se responsabiliza, através de contrato firmado com a empresa, a construir o aviário e fazer a instalação dos equipamentos necessários, quase sempre financiados. Ao integrado cabe também arcar com a manutenção e conservação dos galpões, das instalações dos equipamentos, mantendo-os adequados às exigências técnicas, assim como se responsabilizar com as despesas de água, luz, gás, com a maravalha (cama de frango), além das despesas com mão-de-obra e encargos previdenciários e trabalhistas [73].

O sistema integrado tem quatro objetivos básicos [73], a saber:

• Garantir ao criador rendimento definido, lote após lote, ficando livre das oscilações de mercado, em que, às vezes, o preço de vendas não cobre os custos de produção;

• Propiciar um rendimento em escala em todo o sistema, não seccionando os lucros para o segmento de pintainhos, ração ou frango;

• Melhorar o padrão de qualidade em todos os segmentos da cadeia, ou seja, criação das matrizes para as poedeiras, incubação, produção de ração, criação de frango, abate e comercialização da carne;

• Permitir a produção em escala, a fim de que a empresa possa produzir com competitividade, qualidade e volume de produção, que permitam agregar valor ao frango e competir no mercado internacional de carne de aves.

A área construída dos aviários depende da quantidade de frangos a ser alojada. Geralmente, os aviários utilizados pelas agroindústrias são estruturas retangulares que possuem uma área construída de aproximadamente 1.200 a 2.400 m^2 [68]. A concentração considerada como ideal é de 12 aves por m^2, que são abatidas ao redor de 36 a 45 dias de idade, quando atingem um peso aproximado de 2,30 kg [69].

Os equipamentos básicos existentes nos aviários são os bebedouros e comedouros (automáticos ou manuais), ventiladores, nebulizadores, aquecimento (a gás ou a lenha) e termômetros. Isso, porque a sobrevivência de frangos nos aviários exige a adoção de cuidados intensivos, sendo que a temperatura ambiente é de extrema importância para se manter o nível de mortalidade o mais baixo possível [73].

Uma criação com alta densidade em frangos, alojando de 16 a 20 aves por m^2, visa a um rendimento produtivo superior a 30 kg de carne por m^2, o que possibilita uma melhor relação custo/benefício para o produtor [6]. No entanto, esta densidade produz uma maior quantidade de calor por área, elevando a temperatura ambiente e gerando estresse calórico, caso a instalação não seja corretamente aclimatizada, resultando em prejuízo ao desempenho produtivo das aves [84,6].

Qualquer variação brusca da temperatura pode comprometer toda a criação. Em alguns aviários, existem equipamentos automáticos com termostato, que controlam a temperatura sem a interferência do homem. Os aviários com tecnologia mais avançada possuem paredes que permanecem úmidas para manter a qualidade do ambiente, entre outros recursos [73].

Os equipamentos e o ambiente visam oferecer ao frango de corte um local higiênico e protegido, que não permita a entrada de predadores e que possa evitar extremos de temperatura e umidade. Por isso, deve ser oferecido um local que permita à ave alcançar a performance ótima em termos de taxa de crescimento, uniformidade, eficiência alimentar e rendimento de carne, além de assegurar saúde e bem-estar das aves e aos seus criadores no manejo da cultura [73].

A higiene dentro e fora do galpão, independente do seu tamanho é importantíssima, pois evita diversos problemas sanitários na criação [73]. Os principais procedimentos sanitários de manejo são:

- Manter os galpões sempre limpos e desinfetados após cada criação

- Fazer o vazio sanitário de pelo menos 15 dias após a desinfecção do galpão. Período em que uma sala ou instalação permanece sem animais entre a saída de um lote e a entrada do próximo enquanto são realizadas as atividades de lavagem e desinfecção e descanso para descontaminação do ambiente.

- Aplicar corretamente as vacinas e medicamentos necessários.

• Evitar o trânsito de pessoas e animais ao redor do galpão.

• Não guardar restos da cama do lote anterior no galpão onde se está alojando novo lote.

• Recolher todas as aves mortas diariamente e depositá-las em fossas, obedecendo a uma distância mínima de 150 metros da granja.

• Fazer o controle de insetos e roedores principalmente entre os lotes.

Considera-se que o objetivo dessas e de outras medidas é atingir a performance desejada em termos de peso vivo, conversão alimentar e rendimento de carne com desenvolvimento ótimo das funções vitais das aves, como cardiovascular, pulmonar, desenvolvimento do esqueleto e sistema imunológico [(73)].

2.8.1 Características do trabalho em aviário

O trabalhador de aviário tem uma rotina de tarefas variadas, não permanecendo no ambiente do galpão durante toda a jornada de trabalho. Existem basicamente dois tipos de aviários, com atividades distintas: o aviário de reprodução e o aviário de frangos de corte [(85)].

No aviário de reprodução, as atividades e o respectivo tempo aproximado de realização são os seguintes:

• Limpeza de comedouros: trata-se de uma tarefa realizada uma vez ao dia, com duração aproximada de 30 minutos, onde é feita a higienização dos comedouros das aves;

• Limpeza de aviário: atividade realizada a cada 14 meses, com duração de um dia aproximadamente, quando é retirada a cama de frango e o aviário é higienizado;

• Revolvimento da cama do aviário: atividade realizada uma vez por semana, onde é feita uma redisposição dos elementos da cama do aviário, com duração aproximada de quatro horas;

• Fumigação: disposição de substâncias químicas, para manejo de pragas e outras utilidades, tarefa semanal com duração de duas horas;

• Retirada de aves mortas e doentes: tarefa diária, com aproximadamente dez minutos de duração;

• Carregamento de aves: realizado a cada 14 meses, com um dia de duração;

• Coleta de ovos: tarefa diária, realizada oito vezes por jornada de trabalho, com duração aproximada de 30 minutos por coleta;

• Colocação de ração nas caçambas: realizada diariamente, pela manhã, para disponibilizar posteriormente a ração nos comedouros;

• Outras atividades nas áreas externas do aviário, tais como capinação, seleção de ovos e limpeza.

Nos aviários de corte, as atividades são semelhantes, adicionando-se a elas o carregamento de aves a cada 45 dias, além de atividade de vacinação dos animais a cada lote [84,85].

Para o manejo da vacinação se deve considerar o sistema de bebedouro utilizado, pois para cada situação e tipo de bebedouro haverá um manejo diferenciado. O sistema de bebedouro Nipple é o mais recomendável e eficaz para a vacinação das aves, pois permite maior facilidade de manejo das linhas de bebedouro e eficiência na vacinação [85].

Devido ao fato de a vacina ser considerada um organismo vivo, sua preparação deve ser realizada diretamente dentro da água de vacinação para não comprometer a sobrevivência dos vírus presentes na solução. Em frangos de corte, as principais viroses que podem ser controladas por vacinação são: a doença de Marek, a doença de Gumboro, doença de Newcastle, bronquite infecciosa das aves e varíola aviária. O controle da coccidiose deve ser feito pela vacinação na primeira semana de vida das aves ou pela adição de quimioterápicos na ração durante o período de cria e recria [85].

Estes aviários contêm amônia (proveniente do metabolismo animal), monóxido de carbono (proveniente do aquecimento a gás), ácido sulfídrico (proveniente do esterco líquido) e poeiras orgânicas que permanecem no ar como bioaerossóis, contendo excrementos de aves, penas e caspa, insetos, ácaros e partes deles, além de microorganismos como bactérias, vírus e fungos, toxinas e histamina [73].

Embora em quantidade menor que em serrarias, pode ainda conter pó de madeira em suspensão, derivado à mistura com a maravalha. A existência dessa poeira em suspensão deve-se principalmente à viragem da cama do aviário, atividade recomendada para aerar, aumentar a superfície de secagem e evitar aumento de temperatura do local que, dependendo da fase de crescimento dos animais, é realizada até diariamente [73].

2.8.2 A cama de frango

O piso cimentado do galpão é recoberto por um material chamado de maravalha (cama de frango), um composto que contém principalmente serragem de madeira, utilizado com a finalidade de absorver a umidade do galpão, diluir a matéria fecal e isolar as aves do contato direto com o piso, atuando como um colchão protetor [6,64].

O material utilizado para cama de aviário é variado: raspas ou serragem de pinho ou eucalipto, além de outros tipos variados de madeira. Em algumas regiões, são também utilizadas cascas de arroz, amendoim, café, bagaço de cana, palha, feno, capim, madeira e papel. Geralmente, a casca de arroz é o material mais utilizado na cama de frango, e pela baixa capacidade de absorção, apresenta empastamento devido ao uso de nebulização e à prática de reutilização [5-7].

O empastamento da cama aumenta a umidade relativa do ambiente, comprometendo a perda de calor das aves por meio da evaporação por via respiratória e favorece a decomposição microbiana do ácido úrico, ambos prejudiciais à produção avícola e à saúde do trabalhador. Neste sentido, a serragem úmida ou a presença de resíduos de grãos (milho, amendoim e arroz) é de elevado risco para a presença de esporos e conídeos de fungos patogênicos e micotoxinas, que são praticamente impossíveis de serem eliminados [86].

Ácaros, piolhos, carrapatos e outros insetos podem ser veiculados por materiais da cama. Em contrapartida, a cama de frango é o único subproduto básico da avicultura comercial, ou seja, pode ser comercializada para fins de adubação orgânica (fertilizante natural). Esse material é rico em nitrogênio, fósforo e potássio e vem sendo tradicionalmente empregado como fonte de nutrientes para cultivos de vegetais e na correção e melhoria das condições físicas, químicas e biológicas do solo [87].

Em estudos biológicos sobre a cama de frango detectaram-se 31 gêneros distintos de bactéria, com 82% predominando bactérias gram-positivas, principalmente Lactobacillus sp e Salinococcus sp e alguns Clostridium sp, Staphylococcus sp e Bordetella sp [84].

A amônia gerada a partir da decomposição microbiana dos dejetos causa significativas perdas econômicas para os criadores e integradores de aves, além de danos à saúde, com o agravante de que, a maioria dos criadores desconhece as perdas ocasionadas pela concentração de amônia em seus galpões. Na verdade, na cama de aviário, pode ser encontrado o equivalente à flora bacteriana intestinal das aves, acrescido de patógenos eventuais [(84)].

O manejo da cama é um dos pontos mais importantes para evitar os problemas com a amônia [(72)]. A formação da amônia nos aviários requer três condições: 1) dejetos, 2) calor, 3) umidade. Provavelmente, o mais importante destes fatores, dentro do manejo de cama, seja o controle de umidade. Um bom manejo começa com um controle rigoroso da umidade das forrações, mesmo antes de colocá-las no aviário. Uma forração manuseada incorretamente e úmida, certamente ocasionará problema de controle de amônia [(83,88)].

Por medida de biosseguridade, sempre que a cama de um aviário for transportada, deve estar bem coberta, evitando possível disseminação de patógenos. O armazenamento deve ser feito longe do galpão e também com uma cobertura impermeável [(84)]. Isso auxiliará o processo de fermentação e decomposição da cama, melhorando suas qualidades, como fertilizante, e evitando a disseminação de agentes patogênicos.

Produtos para o tratamento das camas, como os PLTs (Poultry Litter Treatment - PLT® como agente neutralizante do crescimento microbiano e da elevação de produção dos gases tóxicos), têm-se mostrado efetivos e estão sendo bastante recomendados e adotados por criadores. O bissulfato de sódio, granuloso e seco é um dos principais componentes químicos do produto comercial (PLT) [(1)], para o controle da amônia produzida na cama, decorrente da redução do pH.

Porém, a umidade continua sendo a chave para o sucesso deste tratamento. Mesmo com a utilização destes produtos para o controle de amônia, um mínimo de ventilação deve ser cuidadosamente mantido para remover uma parte da umidade dos aviários, para que não haja uma promoção da aceleração nas reações químicas, eliminando rapidamente o produto controlador de amônia [88].

Em camas reutilizadas, para se minimizar o problema da amônia o importante é manejá-las imediatamente após o desalojamento das aves. Caso os aviários não tenham disponibilidade de remoção ou compostagem durante o vazio sanitário, removem-se os torrões maiores e se mantém as cortinas do aviário fechadas, de forma a manter uma temperatura favorável ao desprendimento da amônia. [88].

Outro método para a o controle da amônia é a utilização de agitadores de ar dentro dos aviários de forma a promover a movimentação e gerar uma diferença de pressão entre o exterior e o interior do galpão. Este sistema é aplicado apenas em galpões fechados, onde não há ventilação tipo túnel e em casos em que não é recomendável o insulamento do ar externo direto sobre as aves [88].

2.8.3 Uso da cama de frango

Os dejetos de suínos e aves são uma excelente fonte de nutrientes, especialmente N, e quando manejados adequadamente, podem suprir, parcial ou totalmente, o fertilizante químico. Além do benefício como fonte de nutrientes, o seu uso adiciona matéria orgânica que melhora os atributos físicos do solo, aumenta a capacidade de retenção de água, reduz a erosão, melhora a aeração e cria um ambiente mais adequado para o desenvolvimento da flora microbiana do solo. Desta forma, os resíduos orgânicos são considerados insumos de baixo custo e de alto retorno econômico para a agropecuária, além do retorno direto da atividade [89].

Alternativamente, a cama de frango poderá ter uso vantajoso e recomendável na fertilização de pastagens, podendo substituir parcial ou totalmente os fertilizantes químicos. Com o objetivo de reaproveitar as características químicas da cama de frango na reciclagem de nutrientes e na minimização dos custos de produção e impactos ambientais, a melhor opção seria utilizá-la como fertilizante para as culturas, visto que os dejetos animais devem fazer parte do processo produtivo [(90)].

O crescimento da avicultura brasileira e a redução do tempo de criação de frangos de corte tornam a cama de aviário um material disponível em grande quantidade, podendo ser utilizada na alimentação de ruminantes, por ser fonte de nitrogênio protéico e não-protéico, e também como fertilizante orgânico [(91)]. A reciclagem dos resíduos é uma maneira eficiente de reduzir seu volume e retorná-lo ao ambiente, pois o material orgânico pode ser aproveitado por meio do processo de compostagem e posterior aplicação agrícola do composto orgânico obtido [(92)].

Os compostos orgânicos são fontes de P, K, Ca, Mg, Cu e Zn, podendo ser indicados para solos pobres, principalmente. Para os parâmetros de fertilidade do solo, os compostos promovem benefícios ao solo, favorecendo a elevação do pH, da soma de bases, da capacidade de troca catiônica e da saturação por bases (V%), além de diminuição da acidez potencial [(93)].

É importante conhecer o tipo de material utilizado na confecção de camas para frangos. A cama de frango com cascas de amendoim iguala-se a de sabugo de milho, sendo ambas mais recomendáveis que as formadas por cascas de arroz, com base na utilização da matéria seca e matéria orgânica por animais ruminantes; criação, número de lotes criados no mesmo piso, número de aves por metro quadrado e tempo de estocagem [(90)].

A criação de frango de corte produz em média quatro toneladas de cama por ano para cada 1.000 aves. Sua composição químico-bromatológica varia de acordo com o substrato, densidade de aves, tipo de alimentação, manejo da cama, tempo de criação, número de lotes criados no mesmo piso, número de aves por metro quadrado e tempo de estocagem [94-98].

Em geral, apresenta de 14,4 a 40% de proteína bruta se considerada matéria seca [99 -101], sendo que de 40 a 50% está sob forma de nitrogênio protéico e o restante constituído por nitrogênio não protéico [102,103]. Os níveis de extrato etéreo variam de 0,4 a 5% [99,101]. Já o nível de fibra é muito variado, pois depende do substrato utilizado [99]. O teor de cinzas varia de 7,9 a 34% [99,101].

Em amostras de cama de frango da região de Londrina-PR, por exemplo, foram encontrados em média, 2% de nitrogênio, 1,36% de fósforo, 2,34% de potássio, 2,33% de cálcio, 0,62% de magnésio e 0,46% de enxofre [104]. Teores de vitamina A e D muito baixos e vitaminas do complexo B, em particular a B12 (oriunda das fermentações bacterianas) encontraram-se em níveis elevados em relação ao teor relativo de vitaminas e minerais [99].

As concentrações médias de alguns macrominerais encontrados na cama de frango podem ser observadas na tabela 3 [105].

Tabela 3 - Concentração média de nitrogênio (N), fósforo (P_2O_5) e potássio (K_2O) e teor de matéria seca (MS) em camas com vários níveis de reutilização.

Resíduo	Nitrogênio (N % m/m)	Fósforo (P_2O_5 % m/m)	Potássio (K_2O % m/m)	Matéria Seca (MS %)
Cama de Aves (1 lote)	3,0	3,0	2,0	70
Cama de Aves (3 lotes)	3,2	3,5	2,5	70
Cama de Aves (6 lotes)	3,5	4,0	3,0	70

A cama de frango de um único lote ou reutilizada por vários lotes pode ser comercializada como fertilizante, de acordo o Decreto n. 4.954/04 e a Instrução Normativa n. 15/05, ambos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) [106]. No caso de trânsito interestadual, este deve ser aprovado pelo Conselho de Inspeção Sanitária (CIS) do Estado.

A compostagem deste resíduo da produção de frangos de corte permite a produção de um biofertilizante sólido que pode ser exportado para as regiões produtoras as quais, geralmente, já se encontram saturadas dos nutrientes que causam impacto ambiental negativo. Os cuidados com o manejo da compostagem são fundamentais, já que este é um processo aeróbio e a ausência do oxigênio pode levar a um processo de degradação inadequado, com a emanação de maus odores [107, 108].

2.8.4 Preparo da cama de frango

O preparo da cama de frango obedece dois processos distintos: a desidratação e a fermentação aeróbica [99].

Na desidratação, após retirada das aves, a cama sofre uma ventilação natural com objetivo de diminuir a umidade, sendo triturada em seguida por um moinho-martelo, podendo então ser utilizada na alimentação animal [99].

Na fermentação aeróbica a cama é retirada das instalações e amontoada em pilhas em local abrigado, por cerca de duas semanas, com o objetivo de ocorrer a eliminação da amônia, sendo a umidade ideal para fermentação de 12 a 25% [109,110].

O aquecimento a seco, também pode ser usado, efeito semelhante a desidratação natural, com a vantagem de eliminação mais rápida de água e maior concentração de matéria seca [99].

2.8.5 Utilização Cama de Frango na Alimentação Animal

A cama de frango pode ser utilizado na alimentação de aves [99,110] e de grandes animais, em particular os ruminantes [99– 111].

Na alimentação de aves a cama de frango, após tratamento adequado, pode ser utilizada em ração para frangos de corte, considerando-se que, além de nitrogênio não protéico, este material contém parcela de proteína verdadeira e seu conteúdo em microorganismos converte parte do ácido úrico existente no próprio esterco em proteína microbiana, que pode ser utilizada pela ave [99].

Muitos estudos citados na literatura mostram a viabilidade econômica da utilização da cama de frango na alimentação de pequenos e grandes ruminantes, que apresenta boa aceitabilidade pelos animais e normalmente é fornecida como substituto principalmente dos farelos de soja e de algodão [99-113]. Os termos médios de cama de frango utilizado variam de 10 a 30% [99,113] a até 40 a 60%, conforme a fase da vida e finalidade de produção, sendo necessário a suplementação de vitamina A [99, 101,113].

O interesse pelo emprego da cama de frango na alimentação de ruminantes surgiu quando Belascos, em 1974 [111], mostrou que, entre as várias fontes de nitrogênio não-protéico presentes na cama, estava incluído o ácido úrico, uma das formas de nitrogênio eliminadas nos excrementos das aves e utilizadas por microrganismos ruminais para síntese de proteínas [112].

A degradação do ácido úrico pela flora ruminal é completa e fornece como produtos finais a amônia, gás carbônico e ácido acético. O ácido úrico é utilizado de forma mais lenta que a uréia pelos microrganismos do rúmen, o que resulta em utilização mais eficiente do nitrogênio pelos ruminantes [112].

A utilização desta fonte para bovinos está, também, diretamente relacionada ao baixo custo de aquisição [99,110].

2.8.6 Preocupações ligadas à saude humana e animal

Segundo Bhattacharya e Taylor, 1975, há risco de transmissão de algumas doenças ao homem pelo uso da cama de frango como alimento para bovinos. Os autores observam que as aves são potenciais portadoras de diversos patógenos humanos como o vírus de newclastle e clamídia ou psitacosis que causam, respectivamente, conjuntivite e pneumonia em humanos, assim como os agentes da erisipela e da listeriose. Também o *Mycobacterium avium*, que ocasionalmente produz a tuberculose humana ou causa sensibilidade à tuberculina sem a doença, e outras doenças. Aves domesticas são o principal reservatório de salmonelas [(69)].

Existe também o risco para a saúde do animal que consome esse tipo de alimento, pois além dos microorganismos ele pode conter mais de 20 tipos de drogas e antibióticos usados nas rações de frangos. A presença de arseniacais, antibióticos, sulfonamidas, coccidiostáticos, nitrofurans e outros, resultam em resíduos na cama.

Devido aos efeitos prejudiciais à saúde dos bovinos alimentados com cama de frango, deve-se levar em conta que [(113)]:

a. bovinos expostos ao contato com aves tuberculosas podem reagir positivamente ao “teste de tuberculina”, sem apresentar qualquer sintoma ou lesão de tuberculose [(113)], sendo o Mycobacterium avium transmissível aos ruminantes [(114)] .

b. as toxinas do mofo encontradas normalmente nas camas de frango podem causar sérios problemas aos animais [(113)].

Outro problema que pode ser causado pelo fornecimento da cama de frango na alimentação de ruminantes está relacionado ao excesso de alguns minerais. De acordo um estudo descrito na literatura verificou-se um aumento de até cinco vezes nos níveis de cobre, arsênio e selênio da cama em relação aos níveis da ração das aves [113]. Foram relatados casos de intoxicação e morte de ovinos devido ao excesso de cobre, mas os bovinos em geral são mais tolerantes. É preciso, contudo avaliar cada mineral no balanceamento de dietas para ruminantes e, se necessário, limitar a participação da cama na dieta de forma que esses minerais fiquem dentro da faixa recomendada para cada categoria e espécie [112-113].

É de se supor ainda a presença de salmonelas e coliformes na cama de frango, porém estudos demonstram que se devidamente tratada, a cama de frango é praticamente livre de resíduos indesejáveis [99,113] além de somente a Salmonella typhimurium tipo B poder ser transmitida da ave para o bovino [113].

2.8.7 Proibição do uso da cama de frango como ração bovina

O veto à cama de frango como alternativa de alimentação para bovinos decorre da constatação de que a presença de proteína animal na ração tem sido o principal vetor de disseminação do mal da vaca louca pelo mundo. Embora, desde 1996, esteja proibido o uso de proteína animal nas rações para ruminantes, o mesmo não ocorre com as rações para suínos e frangos, o que tornaria os resíduos de ambas as atividades impróprios para bovinos [115].

Outro fato importante foi a proibição pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do uso deste resíduo para alimentação de ruminantes (Instrução Normativa nº 15, de 17 de julho de 2001, DOU de 18-07-01) impossibilitando que os avicultores vendessem este resíduo como insumo nutricional para pecuaristas [116].

Consequentemente, os produtores tiveram que buscar outros meios de aproveitamento e/ou tratamento para a cama.

2.8.8 Uso da cama de frango na produção de biogás

A partir da crise do petróleo, nos anos 70, ocorreu uma busca de fontes alternativas de energia, no Brasil e no mundo. Para o meio rural, a alternativa que se mostrou promissora foi o biogás obtido a partir da digestão da matéria orgânica vegetal e/ou animal, sendo estas encontradas em qualquer propriedade agropecuária [(105)].

Considerando a elevação crescente dos preços dos insumos energéticos, o que torna extremamente cara a utilização de combustíveis de natureza fóssil e a vocação rural do Brasil e suas condições climáticas, verifica-se que a geração de biogás é uma importante alternativa para fornecer energia às propriedades rurais, podendo torná-las auto-suficientes neste insumo [(105)].

O biogás é uma energia proveniente da biomassa sendo esta definida como uma fonte de energia renovável, assim como a energia solar, eólica, hidráulica, geotérmica e dos oceanos. A energia da biomassa compreende basicamente combustíveis provenientes de produtos que sofreram fotossíntese, servindo desta forma, como um reservatório de energia solar indireta [(105)].

A biodigestão ou digestão anaeróbia se mostrou como uma das mais vantajosas fontes de energia renovável. Este é o processo pelo qual bactérias anaeróbias, através de fermentação ocorrida em biodigestores, degradam a matéria orgânica, tendo como subprodutos o biogás (gás inflamável) e o biofertilizante (líquido organo-mineral estabilizado). Estes dois subprodutos possuem alto valor como fontes energéticas e nutricionais para as plantas, respectivamente, podendo ser substitutos de insumos adquiridos pelo avicultor. A partir desta substituição, o produtor poderia ter desde uma diminuição do seu custo de produção até a geração de uma renda extra, como ocorria na venda da cama como insumo nutricional [(117)].

A grande importância do processo de biodigestão não está somente no fato de se poder obter energia alternativa a partir de resíduos orgânicos, mas também, de saneamento rural, através da redução da carga orgânica poluente dos resíduos; de se obter um efluente apropriado para fertilização do solo. Além de, ao contrário dos sistemas centralizados de produção de energia como o petróleo e o carvão mineral, o biodigestor é um sistema descentralizado e, portanto com reduzidos custos de distribuição da energia para o produtor rural [105].

A Figura 13 mostra o ciclo da produção de biogás, a partir da cama de frango, evidenciando a importância econômica, social e ambiental deste processo para avicultura [105].

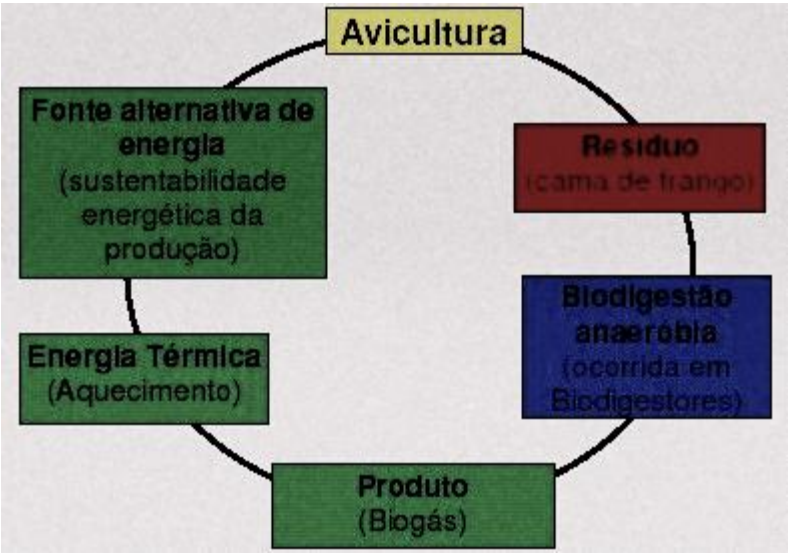


Figura 13- Ciclo da produção de biogás, a partir da cama de frango

Sendo a cama de frango um resíduo produzido em intervalos de tempo, pois a disponibilidade não é contínua devido ao modo de produção, e considerando suas características físicas e químicas, como alto teor de sólidos, baixa umidade e tamanho das partículas, para uma perfeita digestão anaeróbia da biomassa recomenda-se o biodigestor batelada. Este é o tipo de biodigestor ideal por suas características de desenho e performance, podendo ser manejado em forma de bateria ou sequencialmente. A desvantagem do manejo em forma de bateria está relacionada à velocidade de fermentação da cama, que é lenta, dificultando o aproveitamento do biogás [105].

A conversão biológica da cama de frango em biogás vai depender de vários fatores, tais como: tipo de ração, estação do ano, densidade de alojamento das aves, tipo de substrato de cama, nível de reutilização da cama e características das excretas das aves [105,118].

O metano é o componente do biogás que apresenta propriedades combustíveis, servindo, por exemplo, ao funcionamento de motores, onde o desempenho obtido é bastante semelhante ao do gás natural ou dos combustíveis líquidos. A diferença está no campo econômico e ambiental, pois o biogás é um dos subprodutos do tratamento de resíduos orgânicos, produzindo menos resíduos sólidos à base de enxofre [105].

A composição do biogás irá depender do resíduo que alimenta o biodigestor e também das condições que o mesmo é operado, fatores como a temperatura, pH e pressão, no interior do biodigestor, podem alterar a composição do gás levemente [119].

O biogás pode ser armazenado nos próprios gasômetros dos biodigestores ou em bujões de gás de cozinha em pressões levemente superiores à atmosfera cerca de 10 a 20 cm de coluna d'água, em pressões médias de 10 atm ou em pressões elevadas de 200 atm [105].

O biogás pode ser utilizado em fogões, lampiões, campânulas para aquecimento de leitões e pintos, para produção de vapor, para produção de energia elétrica, na indústria química, conjuntos moto-bomba e conjuntos geradores, entre outros. Em motores estacionários pode-se utilizar diretamente o biogás produzido nos biodigestores, porém em motores de unidades móveis é aconselhável utilizar o metano obtido da purificação do biogás, isto por questões de armazenamento do combustível junto a estas unidades e pelo fato de que com a retirada dos outros gases sobra mais espaço no reservatório de combustível, a exemplo do CO_2 [105].

2.8.9 Utilização da cama de frango como biofertilizante

Fertilizantes ou adubos são compostos químicos que visam suprir as deficiências em substâncias vitais à sobrevivência dos vegetais. São aplicados na agricultura com o intuito de melhorar a produção [120].

As plantas necessitam de diversos elementos químicos [120]:

* Macronutrientes: Carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre, cálcio, magnésio e potássio;

* Micronutrientes: Boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco.

Esses elementos podem ser aplicados através das folhas mediante pulverização manual ou mecanizada, chamada de adubação foliar, via irrigação ou através do solo [121].

Antes de se aplicar qualquer tipo de fertilizante ou corretivo de solo, deve-se fazer uma análise química do solo para não acarretar perdas na produtividade com o uso desbalanceado dos nutrientes, pois o excesso de um nutriente e a falta de outro pode deixar a planta muito suscetível a doenças [121].

Assim o desenvolvimento das explorações avícolas, particularmente no setor de frango de corte, trouxe a possibilidade de aproveitamento da cama de frango como adubo para agricultura [121].

Os resíduos podem ser utilizados para melhorar as propriedades físicas e químicas do solo e, conseqüentemente, a produtividade de algumas culturas, como o milho. Isso porque a matéria orgânica ativa os processos microbianos do solo fomentando, simultaneamente, uma melhoria na sua estrutura, aeração e capacidade de retenção de água. A cama de frango ainda pode retardar e reduzir a fixação de fósforo no solo [121].

O aproveitamento da cama de aviário como adubo orgânico deve ser de acordo com o princípio do balanço de nutrientes (compatibilização das características de fertilidade do solo, com as exigências das culturas e com o teor de nutrientes do biofertilizante). Este princípio é o orientador para a formulação de um Plano de Manejo de Nutrientes no qual deve estar registrado o local e dimensões das áreas ocupadas com cada cultivo e respectivo manejo; quantidade, freqüência, forma de disposição e tipo de adubo utilizado e cronograma de aplicação de adubos e fertilizantes. Neste plano devem ser identificados os tipos de solos existentes na propriedade por meio do seu perfil e análises de fertilidade, realizando a análise dos riscos ambientais do uso dos resíduos como adubo, considerando-se o uso anterior e aplicação de adubos nos solos e o impacto do cultivo em áreas adjacentes [107].

2.9 Absorção e análise da amônia na atmosfera nos aviários

Alguns processos para a remoção da amônia do meio ambiente já são conhecidos, como a absorção utilizada para amostragem e monitoramento do ar [122]; o tratamento eletroquímico foto-assistido de chorumes provenientes de aterros sanitários e efluentes hospitalares [123]; processos físico-químicos de remoção de amônia em metais pesados utilizando zeólitas e turfas para o tratamento de águas residuárias de origem industrial [124]; nitrificação e desnitrificação para o tratamento de esgotos e lagoas primárias [125,126] e o método da fotólise, para remoção do NH_3 da atmosfera [122], entre outros.

A utilização de coletores com ácido sulfúrico na forma líquida para a fixação da amônia como sulfato de amônio também são muito utilizados. Processos com coletores de PVC e PET usando esponjas mergulhadas no ácido sulfúrico já foram estudos para capturar a amônia volatilizada [127].

O processo de absorção de gases é comumente utilizado em plantas industriais, com o objetivo de produção/recuperação de compostos com alto valor agregado e sua aplicação vem tendo grande relevância ambiental. A principal característica do processo de absorção é a transferência de massa, de um ou mais componentes da fase gasosa para a fase líquida, devido à solubilidade e à diferença de concentração entre as fases, possibilitando assim a sua remoção/recuperação o que pode melhorar a qualidade do ar [128,129].

Um processo descrito na literatura para absorção física da amônia (NH_3) presente na mistura ar-amônia-água à pressão constante, utiliza um simulador comercial Process Provision (PRO II). O equipamento é usado para o processo de absorção numa coluna com pratos ou recheios ou numa coluna com dispersão (pulverização) do líquido, cuja função é aumentar a área de contato líquido-gás. Em geral, nestes equipamentos, o gás e o líquido escoam em contracorrente para proporcionar maior eficiência de transferência de massa [130].

Outro processo também muito utilizado, descrito na literatura, é a adsorção de espécies químicas, usando o compósito SiO_2/ZrO_2/Fosfato (SPZ) [131]. Este compósito tem a característica de adsorver, à pressão atmosférica, quantidades estequiométricas de amônia gasosa [131]. Após a dessorção, em meio ácido, da amônia coletada, a espécie é determinada comparativamente pelo método fotométrico [132].

2.10 Células a combustível

Uma das mais promissoras tecnologias de conversão energética surgida nas últimas décadas são as células a combustível. Sua eficiência superior de conversão aliada ao menor impacto ambiental são características que vão ao encontro do anseio de formas de obtenção de energia que se encaixem no desenvolvimento sustentável [133].

Células a combustível são, em princípio, baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, geralmente hidrogênio, convertendo energia química diretamente em energia elétrica e térmica. São dispositivos de alta eficiência energética se comparados com outros que utilizam a combustão para conversão de energia [133], como motores e geradores **[134].**

Consistem de um eletrólito prensado por dois finos eletrodos (um ânodo e um cátodo). O hidrogênio – combustível – é inserido no ânodo, onde um catalisador, geralmente platina, o separa em prótons e elétrons. Os prótons atravessam o eletrólito e chegam ao cátodo, onde se combinam com o oxigênio do ar formando água e calor. Já os elétrons, por não conseguirem atravessar o eletrólito, percorrem um circuito externo formando uma corrente elétrica contínua [135].

O combustível comum para as células a combustível é o hidrogênio, que pode ser extraído dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), combustíveis renováveis (biomassa), a partir da eletrólise da água e algumas outras fontes. A característica que difere as células a combustível das baterias eletroquímicas convencionais é que elas produzem eletricidade ininterruptamente enquanto forem abastecidas pelo combustível, enquanto as baterias precisam ser recarregadas [136].

O hidrogênio além de ser um combustível limpo que possui grande capacidade de armazenar energia, é o elemento mais comum e mais abundante do universo [137], porém não é encontrado em sua forma primária na Terra, mas pode ser gerado de outras fontes como a água ou diversos tipos de matéria orgânica devendo, portanto, ser processado de forma a ser utilizado. Embora a água seja a fonte mais abundante, muita energia é necessária para produzir hidrogênio a partir dela.

O baixo impacto ambiental da célula a combustível a coloca em destaque. No momento atual crescem as preocupações com o desenvolvimento sustentável e com os impactos do atual modelo energético. Nesse contexto a geração de energia através de tecnologias alternativas tem um papel preponderante. Um dos exemplos de situação que não encontra solução no modelo energético vigente, é que 80% da energia comercial produzida no mundo é originária de combustíveis fósseis [138].

O efeito estufa é resultado, principalmente, da utilização desses combustíveis. Num contexto onde as pesquisas com fontes de energia renovável como eólica, solar e biomassa são estimuladas, o hidrogênio e as células a combustível podem desempenhar uma função crucial. Podem ser o elo entre essas fontes de energia e a necessidade de transportadores químicos de energia e de dispositivos eficientes de conversão [139].

Outro aspecto atrativo das células a combustível é a possibilidade de geração distribuída de energia elétrica. As vantagens desta logística de geração de eletricidade são a ausência de perdas de transmissão, insensibilidade às intempéries e aos distúrbios conseqüentes, menor impacto ambiental, facilidade e rapidez de instalação [139].

Há em desenvolvimento cinco tipos de células a combustível que são classificadas de acordo o tipo de eletrólito utilizado que determina, em geral, o modo de funcionamento [139]. A seguir, uma breve explanação dos principais tipos de células ordenados segundo sua temperatura de operação [140,141].

• Células de alta temperatura de operação

Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC): A MCFC utiliza como eletrólito carbonatos fundidos (os íons são CO_3^{2-}) e opera na faixa de temperatura de 600 a 700°C. Este tipo de célula apresenta vantagens por trabalhar em altas temperaturas: tolerância a monóxido e dióxido de carbono, possibilidade de utilizar eletrodos de níquel em substituição ao catalisador de platina (redução de custos). Aplicações com cogeração e processamento direto de combustíveis dentro da célula dispensando reformador são possíveis. A eficiência da MCFC é próxima de 50%, e com cogeração chega a 60 – 65% [142], ideal para médias e grandes potências.

Na temperatura de operação da MCFC, uma mistura de carbonatos alcalinos fundido e altamente condutiva, com íons carbonato realizando a condução de cargas [142-144].

Esta célula apresenta algumas desvantagens como corrosão do cátodo pelo eletrólito e instabilidade mecânica em função das altas temperaturas, que reduz a vida útil [142,144].

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC): Células do tipo SOFC são consideradas promissoras, especialmente se tratando de aplicações de alta potência, como indústria e estações geradoras de energia.

Em substituição ao eletrólito líquido servem-se de material sólido não poroso rígido (geralmente zircônio com pequenas quantidades de ítrio), o que lhes permite operar com temperaturas bastante elevadas, de 600 a 1000ºC. Em função das altas temperaturas de operação reforma internamente diversos tipos de combustíveis para extrair hidrogênio, reduzindo custos com o estágio reformador. É ideal para médias e grandes potências e para cogeração [142].

- **Células de baixa temperatura de operação**

Alcaline Fuel Cell (AFC): A AFC utiliza eletrólito de hidróxido de potássio (os íons são OH^-). E opera na faixa de temperatura de 65 a 220°C [143]. Esta foi a primeira célula a combustível moderna a ser desenvolvida, na década de 1960, no âmbito das pesquisas da NASA para prover a missão *Apollo* com energia elétrica a bordo. Seu projeto foi baseado nos trabalhos de Francis Bacon realizados na década de 1930 [143].

A AFC apresenta como vantagens dispensar o uso de metais nobres como catalisadores, trabalhar em baixas temperaturas e apresentar eficiência em torno de 60% [143,144]. Como problema apresenta a intolerância a CO e CO_2, necessitando ser alimentada com hidrogênio e oxigênio puros [142-145].

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC): A PEMFC utiliza eletrólito de polímero sólido (os íons são prótons) e opera na faixa de temperatura de 80 a 100°C. Este tipo de célula apresenta alta densidade de potência e flexibilidade de operação. Por trabalhar em baixas temperaturas, a PEMFC rapidamente entra em temperatura de operação. Esta tecnologia é ideal para aplicações automotivas e também já possui diversas implementações estacionárias de pequena e média potência [146].

Sua característica principal é o uso de uma membrana de polímero sólido como eletrólito com capacidade de transportar prótons (H^+) e bloquear a passagem de elétrons. Esta membrana tem depositada em suas duas superfícies uma fina camada de platina que é o catalisador da reação química. A reduzida espessura da membrana PEM permite que este tipo de célula tenha também peso e volume reduzidos [145].

A PEMFC também apresenta algumas desvantagens como o alto custo da membrana. No caso de se usar um reformador, cujo objetivo é extrair hidrogênio de hidrocarbonetos para viabilizar a utilização de outros combustíveis, existe o problema da contaminação com monóxido de carbono (CO). Este gás é um resíduo da ação do reformador e reage com a platina (catalisador). Com isso se reduz drasticamente o rendimento da célula. As diversas técnicas utilizadas para reduzir o CO a níveis aceitáveis (<10ppm) como oxidação seletiva ou utilização de catalisadores, ou aumentam os custos, ou reduzem a eficiência total do sistema. Atualmente estão sendo desenvolvidos catalisadores de platina/rutênio que devem tolerar até 200ppm de CO [142-144].

Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC): Utilizam ácido fosfórico concentrado a 100% como eletrólito e operam com temperaturas superiores do tipo PEM e AFC. Esta célula apresenta tolerância ao dióxido de carbono (CO_2) e outras impurezas, ao contrário de outras células. A PAFC não está restrita ao uso do hidrogênio. Gás natural, metanol e outros combustíveis leves podem ser utilizados se houver um estágio reformador.

Sua eficiência varia entre 40 e 50%, porém com o reaproveitamento do calor gerado atinge-se uma eficiência superior a 80% [142]. O calor pode ser reaproveitado para aquecimento de água ou produção de vapor para cogeração. É ideal para aplicações estacionárias de pequena e média potência [142,143].

As PAFC apresentam como desvantagem o problema da corrosão interna, a necessidade de reformador e a utilização de metal nobre (platina) como catalisador [143 -145].

DMFC (Direct Methanol Fuel Cell): Células bastante similares às PEM, já que ambas apresentam eletrólito como uma membrana composta de polímeros. Diferem apenas em relação ao combustível utilizado.

Opera utilizando um conjunto de acessórios que garantem a entrada na célula de uma solução aquosa pura de metanol [146]. Dessa forma é dispensado o estágio reformador. A temperatura é levemente superior à PEM, variando entre 60 a 120 ºC. Atualmente podem ser encontrados comercialmente módulos de células a combustível de uso direto de metanol de 50 a 65 W de potência [147].

Apresenta como desvantagem um rendimento inferior as demais células, e em função a baixa temperatura de operação, a conversão do metanol em hidrogênio e dióxido de carbono exige grande quantidade de catalisador (platina).

Apesar de a desvantagem mencionada, esta tecnologia surge como excelente alternativa para aplicações em baterias de telefones celulares e laptops. Em tais células a água é separada do hidrogênio e oxigênio a partir do processo de eletrolise, para ser empregada na geração de eletricidade, calor e água. A água produto é reutilizada a fim de reiniciar o processo de eletrolise [147].

2.11 O Hidrogênio como combustível

O hidrogênio pode ser usado tanto na geração de energia como nas mais diferentes áreas industriais: fabricação de margarina, tratamento de derivados de petróleo, produção de amônia para fertilizantes, na indústria metalúrgica, farmacêutica, produção de metanol, redução de minerais metálicos, soldas, remoção de enxofre de óleo combustível e gasolina, análises químicas, fabricação de semicondutores, tratamento térmico de metais [148].

Sua aplicação em termos de geração de energia elétrica, por meio de células a combustível, não se dá via combustão, mas por um processo que, de certa maneira, é a reversão da eletrólise. Dessa forma produz grande quantidade de energia, não emite poluente e ainda libera, como resíduo, apenas vapor d’água [148].

Alguns métodos bastante conhecidos para obtenção do hidrogênio, para o uso em células a combustível, já são utilizados em grande escala ou estão em fase de testes em vários países. Dentre os métodos podemos citar [149-153].

Eletrólise da água: Na eletrólise da água o hidrogênio é produzido pela aplicação de uma corrente elétrica contínua num meio condutor iônico, ácido ou básico, entre dois eletrodos inertes, ânodo (positivo) e cátodo (negativo) [154,155].

Existente há muitos anos é considerado o método mais eficiente e não poluente de obtenção do hidrogênio puro. Neste processo pode-se submeter a água a uma corrente elétrica, empregando energia proveniente de fontes renováveis, como eólica e solar, para que ela se dissocie em oxigênio e hidrogênio [154]. Conforme mostra a reação (4)

$$H_2O + \text{eletricidade} \longrightarrow H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \qquad (4)$$

Um método que vem sendo estudado desde o final dos anos 80 e patenteado em 1999, altamente promissor, e não agressivo para o meio ambiente é a obtenção do hidrogênio por eletrólise da água usando um eletrolisador com membrana de troca de prótons (PEM – Próton Exchange Membrane) [154].

Assim, a energia elétrica para o processo de eletrólise vindo de fontes renováveis, como a energia solar, eólica, hídrica, maremotriz, geotérmica, traz como vantagem uma forma perfeitamente limpa de se produzir hidrogênio, mas também possui aspectos negativos, pois são necessárias grandes quantidades de energia para o processo [154].

Fotobiológico: Nesta tecnologia alguns microorganismos fotossintéticos produzem H_2 nas suas atividades metabólicas usando a energia luminosa. Com o recurso de sistemas catalíticos e de engenharia o grau de produção de hidrogênio pode atingir os 24% de rendimento. Tem como vantagem ser um método de produção de H_2 limpo e eventualmente barato, mas demanda ainda muita pesquisa para que o processo seja melhorado [155].

Gaseificação e pirólise de biomassa: É uma tecnologia em desenvolvimento de energia entre os vários sistemas para a utilização energética de biomassa. A pirólise de biomassa gera três diferentes produtos energéticos em quantidades diferentes: coque, óleos e gases [156].

A produção de metanol ou hidrogênio por este método é o resultado da alta temperatura que o gaseifica, bem como das pirólises de baixa temperatura resultantes da biomassa (resíduos de aglomerados, madeira, mato da limpeza das florestas, resíduos agrícolas, etc.). A utilização do gás produzido em células a combustível de baixa temperatura do tipo PEMFC e de alta temperatura do tipo MCFC e SOFC são mais atraente a longo prazo devido à sua maior eficiência global elétrica do que o meio-temperatura da célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC) [156].

Biocombustíveis: Pode-se obter os biocombustíveis a partir dos aterros sanitários, da gaseificação da biomassa, do uso do álcool obtido da cana-de-açúcar (Brasil) ou milho (EUA), a partir do excremento de animais e do lixo orgânico [157].

Biohidrogênio: O hidrogênio é obtido a partir de algas e bactérias que retiram a energia da luz solar e emitem-no como subproduto, ou ainda, empregam-se dezenas de espelhos refletindo a luz do sol em uma coluna d´água, gerando calor suficiente para dividir seus componentes. Um litro da cultura de algas poderá fornecer aproximadamente 3 cm^3 de hidrogénio por hora [154,157]. Também pode ser obtido a partir de esgoto não tratado, onde bactérias selecionadas inibem a fase metanogênica produzindo diretamente o biohidrogênio [158,159].

Reforma: o método de maior custo/benefício utilizado na manufatura industrial de hidrogênio é a reforma de hidrocarbonetos na presença de vapor. Células a combustível funcionam a hidrogênio e qualquer material rico neste elemento pode servir como fonte de combustível. Podem ser utilizados combustíveis como metanol, etanol, gás natural, destilados de petróleo, propano líquido, carvão gaseificado, etc. O hidrogênio é produzido a partir deste material pelo processo de reforma. Esse método é extremamente útil quando não é possível transportar e armazenar o hidrogênio [156].

No caso do Brasil, considerando-se a enorme capacidade instalada de etanol, o desenvolvimento de reformadores utilizando este álcool torna-se uma estratégia pertinente à realidade do país. Nesta área ainda são necessárias maiores pesquisas, principalmente para desenvolver catalisadores mais adequados [153].

Reforma a vapor de gás natural: Atualmente a reforma a vapor do gás natural (metano) é responsável pela maior parte de hidrogênio aproveitado nas indústrias, por ser um dos meios mais simples e barato para obtê-lo Neste processo o gás natural reage com vapor d'água em temperaturas e pressão elevadas, liberando hidrogênio e dióxido de carbono, como mostra a reação (5). [154].

$$CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \longrightarrow 4H_{2(g)} + CO_{2(g)} \qquad (5)$$

O passo seguinte é reagir o monóxido de carbono com vapor para produzir hidrogênio e dióxido de carbono adicional, resultando em uma maior obtenção de hidrogênio no processo, segundo a reação (6).

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad (6)$$

O hidrogênio obtido do gás natural através deste processo chega a um rendimento de 70 a 90% [154].

Neste tipo de processo podem ainda ser utilizados outros hidrocarbonetos como o metano (CH_4), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e octano (C_8H_{18}), que contêm como uma forma econômica de se obter o gás hidrogênio [154].

A gaseificação do carvão, seguida de processos de separação, é também uma das técnicas de como se pode obter o hidrogênio.

Reforma da amônia: A amônia, no Brasil, é utilizada principalmente na produção de fertilizantes nitrogenados, tais como uréia (46% N_2), nitrato de amônio (33% N_2), sulfato de amônio (21% N_2), sulfonitrato de amônio (26% N_2), nitrocálcio (21% N_2), fosfato mono amônio (11% N_2), fosfato diamônio (16% N_2) e nitrofosfato (20% N_2). Cerca de 96% da amônia produzida no Brasil é utilizada para este fim [160,161].

A amônia tem também aplicações nos sistemas de refrigeração, que são usados principalmente na indústria e no comércio alimentar. Este começou por ser o gás usado como fluído refrigerante nas primeiras instalações de frio. Nos anos 30 do século passado, foi substituído pelos clorofluorcarbonos (CFCs). Recentemente voltou a ganhar um papel nos processos de arrefecimento, atendendo aos danos que os CFC's causam na camada de ozono [162,163].

Na síntese da amônia utiliza-se o processo Haber-Bosch, que independe do tipo de produção de gás de síntese (eletrólise via reforma de hidrocarbonetos leves como: nafta, gás natural, gás de refinaria, etc.). Neste processo são utilizados o nitrogênio do ar e hidrogênio como matéria prima para produção de amônia [161].

Recentes estudos desenvolvidos no IPEN possibilitaram a reforma da amônia para obtenção de hidrogênio para uso em célula a combustível. Estes desenvolvimentos estão voltados à produção de H_2 localmente e próximo à célula a combustível e na quantidade por ela requerida, evitando-se o armazenamento e o transporte deste gás [164,165]. A reação de reforma implica na obtenção de um hidrogênio puro, pois a reação envolvida produz como subproduto apenas o nitrogênio. (7)

$$NH_3 \longrightarrow 3/2\ H_2 + ½\ N_2 \qquad (7)$$

O processo de reforma do gás amônia já vem sendo desenvolvido no IPEN [22] e se dispõe de um reformador construído e testado com gás industrializado, como mostra a Figura 14 [165].

Figura 14 – Reator para reforma de amônia

Neste trabalho estuda-se um processo de reforma utilizando-se o hidróxido de amônio proveniente da eluição, com água, da amônia retida em absorvedores. O hidrogênio obtido por este processo poderá ser utilizado em células a combustível conseguindo-se, assim, um meio de geração de energia limpo e eficaz.

CAPITULO III

METODOLOGIA

3 METODOLOGIA

A metodologia proposta envolve as seguintes etapas

3.1 A granja produtora de aves de corte

No início desta pesquisa visitaram-se vários aviários nos municípios de Cabreúva e Bragança Paulista. Para a obtenção dos dados deste trabalho optou-se por um aviário localizado nesta última cidade, onde se retiraram amostras do ar dentro do galpão por sucção e por absorvedores deixados no local. Os gases absorvidos são inicialmente tratados e extraídos dos absorvedores em laboratório.

A Granja Bom Jardim, localizada próxima a vias públicas e ao centro urbano de Bragança Paulista, é destinada à produção e abate de frangos de corte, pelo sistema integrado com a Rigor Alimentos Ltda. A integradora fornece os pintainhos, medicamentos e ração, bem como assistência técnica, transporte para o abate e comercialização, enquanto ao produtor cabem a instalação e a mão de obra.

Quanto à tipologia construtiva do galpão da Granja Bom Jardim é construída por blocos baianos rebocados e pintados a cal, possuindo uma área de 1500 m^2. Todas as aberturas são protegidas da entrada de animais com tela metálica perfurada. Em média são fornecidos pelo sistema de integração de 15 a 28 mil pintainhos que chegam ao local com, no máximo, 5 dias de vida.

O galpão se constitui de um sistema aberto, sendo que possui cortinas que ficam fechadas apenas no início da criação e nos períodos frios. A temperatura do galpão se mantém de 25 a 30 ºC nos primeiros dias de vida dos pintainhos com ajuda de fornos, até 20 dias de criação, permanecendo à temperatura ambiente após este período.

A rotina na Granja Bom Jardim consiste no monitoramento das aves diariamente, para a retirada de “refugos”, que são animais caquéticos com problemas locomotores, bem como animais mortos. Também é realizado o manejo do ambiente, com vista à adequação da temperatura, umidade e diminuição dos gases formados, para o máximo conforto dos animais, além da retirada das crostas ou cascões da cama de frango. É realizada, também, a manutenção dos bebedouros evitando vazamentos, má regulagem do nível da água e pressão e má regulagem da altura. A observação e a regulagem de equipamentos se tornam muito importantes na rotina diária do avicultor na granja, pois permite fornecer o máximo conforto para os animais e oferecer um ambiente propício para seu crescimento e desenvolvimento.

Todas as visitas à granja para a realização dos experimentos foram acompanhadas pelo avicultor, seguindo os procedimentos de biosseguridade para não comprometer o status sanitário dos lotes.

3.1.1 Preparação dos Sistemas de Absorção

O absorvedor, um trocador catiônico sólido, foi colocado em bandejas, em quadros com telas porosas de tecido poliéster com monofilamento com 77 fios/cm. Foram construídos também três sistemas de absorção de fluxo contínuo em PVC, com uma bomba a vácuo acoplada em seu interior de 110V para absorção dos gases.

3.1.2 Absorção da amônia

Os quadros, as bandejas e os sistemas de fluxo contínuo contendo os absorvedores foram posicionados em locais específicos dentro do aviário de maneira que pudessem absorver os gases sem comprometer a comodidade das aves nos períodos quentes e frios das estações climáticas, desde os primeiros dias da criação até próximo o abate.

3.1.3 Posicionamento dos Equipamentos utilizados no Aviário

Usou-se compressor Schuz/SA, Made in Brasil, Modelo MSA 8.1/25 2hp, pressão máxima: 8 Bar, rotação: 3420 RPM, Motor monofásico para coleta de amostras do ar atmosférico no galpão, em algumas regiões de dentro do galpão, para análise de amônia por cromatografia a gás.

3.2 Remoção do NH_3 Absorvido

Uma vez saturado, o polímero absorvedor passa por um tratamento químico para a remoção da amônia. Utilizaram-se nos experimentos soluções de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio.

Nos experimentos utilizando os quadros com os absorvedores, a amônia foi extraída utilizando um béquer contendo o absorvedor e a solução de eluição, sendo agitado mecanicamente por um agitador elétrico, modelo AD8850 - Donner.

Nos experimentos utilizando o sistema de fluxo contínuo, foram colocados os absorvedores com a solução eluidora em um evaporador rotativo, modelo Q-344B2, Químis Aparelhos Científicos LTDA, para obtenção do hidróxido de amônio.

3.2.1 Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho são de grau analítico (p.a) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio.

Soluções estoque de ácido sulfúrico

Prepararam-se as soluções estoques de ácido sulfúrico, tanto para a extração da amônia como para o processo de lavagem do absorvedor, com concentração de 1,0 mol. L^{-1}.

Soluções estoque de Hidróxido de Sódio

Prepararam-se as soluções estoques de NaOH a partir da dissolução com água destilada para a obtenção de concentrações de 0,1 mol. L^{-1} para análises por titulação ácido – base e de 2,0 mol.L^{-1} para o processo de destilação no rotoevaporador.

3.3 Caracterização

3.3.1 Análise por Titulação

As soluções alcalinas e ácidas retiradas no processo de lavagem e remoção da amônia do absorvedor foram analisadas por titulação, obtendo-se a concentração dos hidróxidos e sulfatos de amônio.

3.3.2 Análise por Cromatografia a Gás

Utilizou-se um cromatógrafo a gás marca Agilent Technologies, Modelo: 7890A – GC. O GC que possui duas colunas cromatográficas em série, a primeira é a PLOT U Comprimento 30 m, diâmetro interno 530 µm e espessura do filme 20 µm e a segunda é a Peneira Molecular 5A. O aparelho possui dois detectores de gás em série. O primeiro é o Detector de Condutividade Térmica DTC e o segundo é o Detector de Ionização de Chama FID.

A análise da atmosfera gasosa do galpão foi introduzida no GC via “on line” com fluxo constante de 10 mL.min^{-1}. Os seguintes parâmetros foram utilizados: FID-Temperatura de 250 ºC; Fluxo de hidrogênio 35 mL.min^{-1}; Fluxo de Argônio 150 mL/min; Fluxo da amostra 10 mL.min^{-1}; TCD, aquecimento de 200 ºC; Fluxo de Referência 25 mL.min^{-1}. Programou-se a coluna com temperatura inicial 100 ºC, isotérmica de 1 minuto, aumentando-se para 110 ºC com razão de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}, novamente isotérmica de 5 min. O tempo de retenção foi de 12 min.

3.3.3 Detector de Gás amônia

Usou-se o aparelho de bolso detector de gás amônia no meio ambiente, Gas Alert Extreme NH_3, marca BW Technologies by Honeywell Cánada, T2A-7x9, para medição de alguns pontos de concentração de amônia. O aparelho foi calibrado para alertar quando o nível de amônia na atmosfera ultrapassa 25, 35 e 50 ppm.

3.4 Reforma da amônia

Com o intuito de se dar um destino à amônia retirada do galpão, fizeram-se testes de reforma do hidróxido de amônio obtido nos experimentos para a obtenção de hidrogênio, em um reator de reforma a vapor como mostra a Figura 15 [(166-168)]. Este hidrogênio poderá ser utilizado em uma célula a combustível para a geração de energia limpa, viabilizando uma auto-suficiência energética ao empreendimento local.

Figura 15 – Reator de Reforma a Vapor

Os primeiros testes foram realizados utilizando hidróxido de amônio 3 $mol.L^{-1}$. Em seguida fizeram-se testes com hidróxido de amônio obtido pelo método utilizado no rotoevaporador.

Catalisadores

Aparas metálicas de manganês e ferro foram utilizadas como catalisador, para promover o craqueamento da amônia, havendo formação de nitrogênio e hidrogênio.

Procedimento de Reforma a vapor da amônia

A solução amoniacal foi bombeada através de uma bomba dosadora peristáltica para um reator aquecido a 200 ºC, o que possibilita a evaporação da solução.

Os vapores de amônia foram, então, conduzidos pelo sistema para um reator de reforma com temperatura de 700 ºC. Neste reator encontram-se 10 mL do catalisador de manganês e ferro.

Na reação catalítica ocorrida no reator de reforma obteve-se o gás de síntese composto por hidrogênio e nitrogênio. Os gases liberados pelo craqueamento do NH_3 passaram por três colunas de frascos lavadores, sendo que o primeiro contém uma solução ligeiramente ácida, para reter qualquer traço de amônia caso a reforma não seja completa. A segunda coluna contém peneira molecular Sierve e a terceira é preenchida com sílica gel de 1 a 4 mm para retirada da umidade do gás de síntese.

Nesta etapa estudaram-se as soluções de amônia com concentração de 3 $mol.L^{-1}$ e a retirada dos processos de absorção da amônia pelos sistemas de fluxo contínuo.

3.4.1 Análises dos Gases da Reforma

Analisaram-se, os gases obtidos na reforma pela técnica de cromatografia a gás, usando um cromatógrafo a gás Agilent, Modelo GC 7890, equipado com detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD), duas colunas de separação Plot U e Molisieve e que possui válvulas de injeção pneumática.

3.5 Resumo dos experimentos

Apresenta-se na Figura 16 o diagrama de blocos que resume a metodologia utilizada na remoção da amônia e o tratamento químico para formação de sulfato de amônia e na geração do gás de reforma.

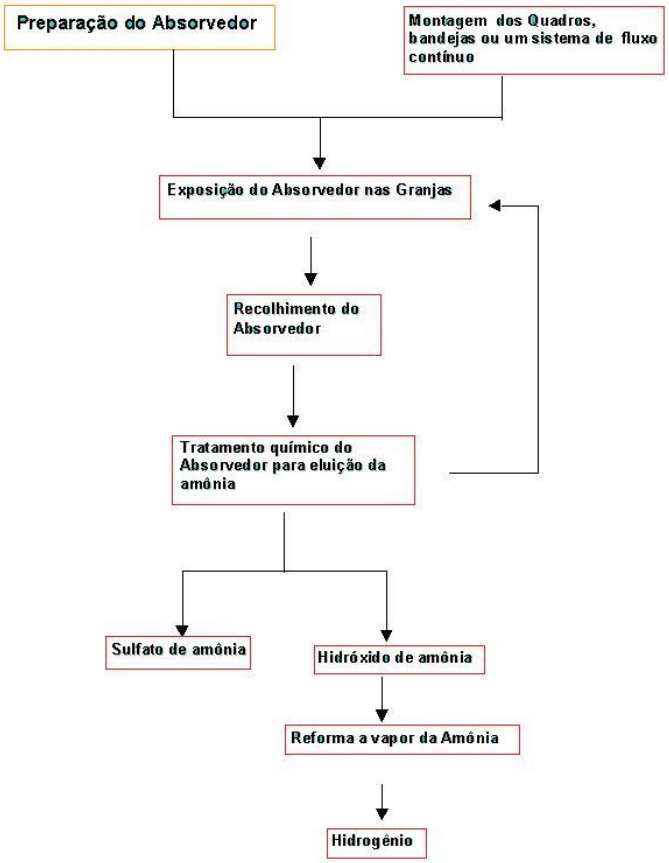


Figura - 16 Diagrama de blocos resumindo a metodologia utilizada na remoção e tratamento da amônia absorvida dos aviários

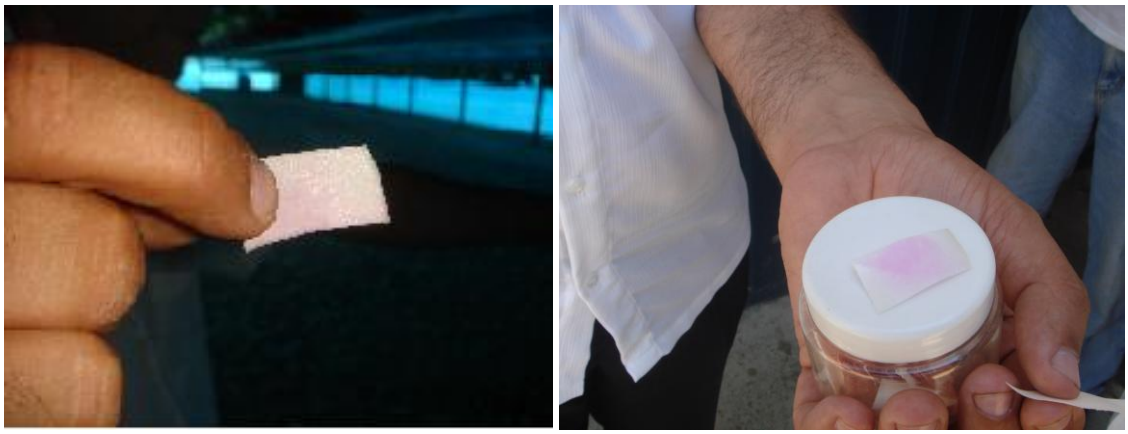
CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Detecção da presença de amônia nos galpões

Ao se entrar nos galpões de criação de frangos de corte, já na fase de abate das aves, o ambiente apresenta-se bastante agressivo com relação à presença de amônia. Verificou-se a elevada concentração deste gás no ar dentro destas instalações, assim como fora dos galpões, em poças de água provenientes das chuvas e ao redor da instalação, pelo efeito alcalino comprovado com um simples teste de papel indicador. Este papel indicador, anteriormente embebido com fenolftaleína e umedecido com água, apresentou coloração vermelho rósea, indicando o meio alcalino do meio ambiente, como apresentado na Figura 17.



a) dentro do galpão **b) fora do galpão**

Figura 17 – Papel indicador de presença alcalina no ar de instalações fechadas de criação de frangos

Nas amostragens do solo dentro do galpão, ou seja, na cama de frango, verificou-se que o pH varia entre 8, no inicio da criação, a 11 - 12, durante a criação até a retirada da cama de frango para ser vendida como produto fertilizante.

Por estes testes nota-se a necessária remediação ambiental do local, preestabelecendo etapas para amostragens e remoção da amônia utilizando o absorvedor proposto neste estudo.

4.2 Amostragem e análise da atmosfera dentro do ambiente da granja

Usou-se um compressor para efetuar a amostragem da atmosfera de dentro do galpão, como apresentado na Figura 18, para análise por Cromatografia a Gás.

a) acima da cama de frango **b) próximo à cama de frango**

Figura 18 – Absorção da atmosfera no galpão

Neste processo, como mostra a Figura 18, utilizou-se uma mangueira conectada a um funil fechado por uma tela, para diminuir a entrada de sujeiras e pó do ar do galpão para o compressor, cuja capacidade máxima é de 8 bar de pressão. Fizeram-se duas amostragens, uma quando as aves se encontravam nas primeiras semanas de vida e outra próxima ao abate.

Nas Figuras 19 e 20 apresentam-se os resultados de análise das amostragens do ar na granja por Cromatografia a Gás.

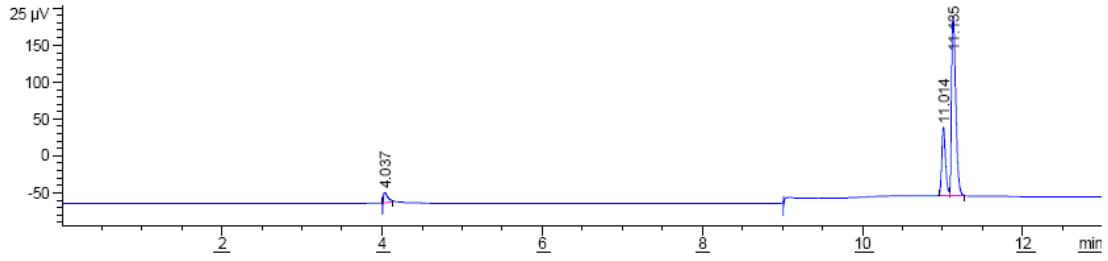


Figura 19 - Cromatograma do ar de galinheiro, coletado no início da criação.

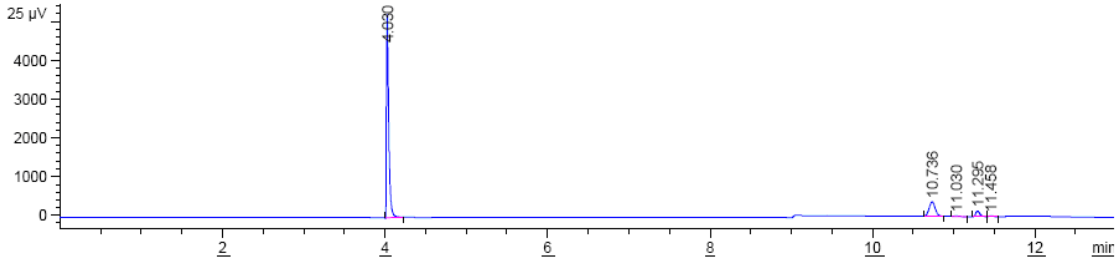


Figura 20 - Cromatograma do ar de galinheiro, próximo ao abate das aves.

Na figura 19 notam-se os picos da amônia, detectada com tempo de retenção igual a 4,0 min.; de oxigênio com tempo de retenção igual a 11,0 min. e do nitrogênio com tempo de retenção igual a 11,2 min.. O cromatograma mostra que a quantidade de amônia é baixa, o que era esperado por ser a amostra retirada ao início da criação das aves

Na figura 20 notam-se os mesmos tempos de retenção anteriores para os gases amônia, oxigênio e nitrogênio. Os gases com tempo de retenção 10,7; 11,1 e 11,4 min. não foram identificados. Observou-se pelos resultados do cromatograma que a quantidade de amônia produzida na época do abate é bastante superior à anterior.

4.3 Experimentos realizados com o absorvedor

4.3.1 Testes de absorção da amônia em laboratório

Para os experimentos iniciais, o absorvedor foi colocado em um vidro relógio dentro de uma cuba de vidro fechada onde se colocou um béquer com solução de hidróxido de amônio 1:1. Quando todo o absorvedor já se encontrava praticamente saturado, indicado pela mudança total da coloração de vermelha para amarela, foi removido e colocado em um béquer ao qual se adicionou ácido sulfúrico 0,5 mol. L^{-1} para extração da amônia em forma de sulfato. Depois da remoção da amônia o absorvedor pode ser reutilizado. Estes primeiros resultados foram apenas de caráter qualitativo, com a intenção de se verificar a retenção da amônia no absorvedor.

4.3.2 Experimentos Utilizando Sistema de Fluxo contínuo

Um primeiro sistema de fluxo contínuo foi colocado dentro do aviário para testes preliminares durante todo o período chamado de “granjada” que levou 45 dias, desde a chegada dos pintainhos até o abate das aves. Os resultados foram apenas visuais e qualitativos, observando-se a mudança de cor do absorvedor no interior do sistema.

Foi-se aperfeiçoando o processo ao longo do tempo. Assim, construíram-se sistemas de fluxo contínuo, utilizando-se tecnologia própria.

Sistema 1: O absorvedor dentro do equipamento foi preso a uma tela silk screen. Trata-se de um poliéster com multifilamento 50 fios e monifilamento de 77 fios, o mesmo utilizado nos quadros, sendo adicionados, dentro do equipamento, 2 L de água, para manter o absorvedor úmido.

Sistema 2: O absorvedor foi embebido com 2 L de água para se verificar o processo de absorção da amônia mantendo o absorvedor umedecido, sem a tela.

A Figura 21 apresenta a montagem dos dois sistemas.

a) Sistema 1 **b) Sistema 2**

Figura 21 – Montagem dos sistemas com absorvedores

As fases principais deste processo compreenderam:

1 – lavagem do absorvedor com água e depois tratamento com um ácido apropriado e nova lavagem com água até neutralização.

2 - Disposição do absorvedor no sistema de fluxo contínuo.

3 - Transferência do material até o local da granja para exposição à atmosfera durante 25 dias no período entre 20 dias após nascimento dos pintainhos até 45 dias, já próximo do abate.

4 – Retirada dos dispositivos do galpão e tratamento em laboratório para a separação da amônia.

5- Retorno ao processo, com o absorvedor já recondicionado para nova amostragem.

As amostragens da atmosfera foram bastante efetivas. Dois destes sistemas são mostrados na Figura 22.

a) Sistema preliminar **(b) Sistemas 1, 2 e 3**

Figura 22 – Sistema de Fluxo Contínuo

4.3.3 Tratamento do absorvedor para recolhimento da amônia

Os absorvedores destes sistemas de fluxo contínuo foram tratados com hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} e colocados em um roto-evaporador para extração da amônia na forma de hidróxido.

O roto-evaporador foi regulado a uma temperatura de 110°C e a solução extraída foi recolhida para teste qualitativo de amônia. O pH final das soluções ficaram em torno de 9 e 10. A Figura 23 mostra a realização deste processo.

Figura 23 – Sistema de rotoevaporação para destilação de amônia

Coletaram-se quatro amostras para cada um dos sistemas, em quatro diferentes estações do ano. Os hidróxidos extraídos do absorvedor foram titulados com padrão de ácido clorídrico 0,1 mol. L^{-1}. Os resultados destes experimentos são descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados da análise do hidróxido de amônio extraído do absorvedor por titulação com HCl 0,1 mols L^{-1}

Sistemas	Estação	pH (sol)	$V_{(Hidróxido)}$ (mL)	$C_{(solução)}$ ($mol.L^{-1}$)	$m_{(hidróxido)}$ (g)
1	Primavera	9,5	510	0,05	0,89
2	Primavera	10,0	520	0,04	0,73
1	Verão	10,0	530	0,08	1,50
2	Verão	11,0	480	0,12	2,01
1	Outono	9,0	510	0,02	0,35
2	Outono	10,0	540	0,03	0,56
1	Inverno	10,0	510	0,02	0,35
2	Inverno	10,0	510	0,01	0,17

Pela Tabela 4 nota-se que nas estações Primavera e Verão há maior produção de amônia. No inverno as cortinas laterais internas e externas do aviário permanecem fechadas nos horários de frio intenso, entretanto a decomposição microbiana é menor do que nos dias quentes.

Em temperaturas amenas abre-se apenas a cortina externa e nos horários mais quentes do dia abre-se também a cortina interna, de forma a propiciar conforto aos animais e permitir a saída dos gases e poeira. Isto reflete em perdas de amônia para o meio ambiente.

O aumento da temperatura do meio ambiente contribui, juntamente com o calor gerado pelas aves, aquecedores e fluxo de calor entre a instalação e o ambiente externo para um aumento de temperatura interna dos galpões, com a elevação da temperatura da cama de frango, aumentando a decomposição microbiana dos ácidos úricos dos excrementos, gerando maior produtividade de amônia.

A temperatura, umidade e ventilação foram continuamente monitoradas para garantir que a cama se mantenha em boas condições, pelo cuidador dos frangos. As amostragens realizadas nas épocas mais frias a temperatura interna do galpão ficaram em torno de 25 a 30 ºC, e a umidade relativa do ar em torno de 70%.

4.3.4 Experimento com o sistema de fluxo contínuo sem o Absorvedor

Fizeram-se experimentos com o sistema de fluxo contínuo 2,5 L de água, para se observar se o gás de amônia borbulhado sobre a água produziria hidróxido de amônio. Denominou-se este experimento de Sistema 3. Titulou-se a solução resultante deste processo com ácido clorídrico 0,1 mol.L^{-1}, conforme se apresenta na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados da análise direta do hidróxido de amônio por titulação com HCl 0,1 mol L^{-1}

Sistema	Estação	$PH_{(Hidróxido)}$	$V^{(}_{Hidróxido)}$ (mL)	$C_{(solução)}$ (mol.L^{-1})	$m_{(hidróxido)}$ (g)
3	Primavera	8,0	650	0,0046	0,10
3	Verão	8,5	600	0,0083	0,17
3	Outono	8,0	700	0,0040	0,01
3	Inverno	8,0	600	0,0040	0,01

Para os sistemas de fluxos contínuos 1 e 2, que contavam com os absorvedores, as soluções para titulação apresentaram-se límpidas e prontas para o uso em qualquer aplicação. Já as soluções dos hidróxidos formados pelo sistema 3 continham muitas impurezas advindas do galpão.

Está sendo estudado um aperfeiçoamento deste sistema, na continuidade deste trabalho, com a introdução de um material filtrante, com o intuito de melhorar a coleta direta das amostras na forma de hidróxido de amônio, de modo que elas não se apresentem com impurezas.

Na Figura 24 apresenta-se um gráfico avaliando os três sistemas de fluxo contínuo utilizados no processo para remoção da amônia na instalação da granja.

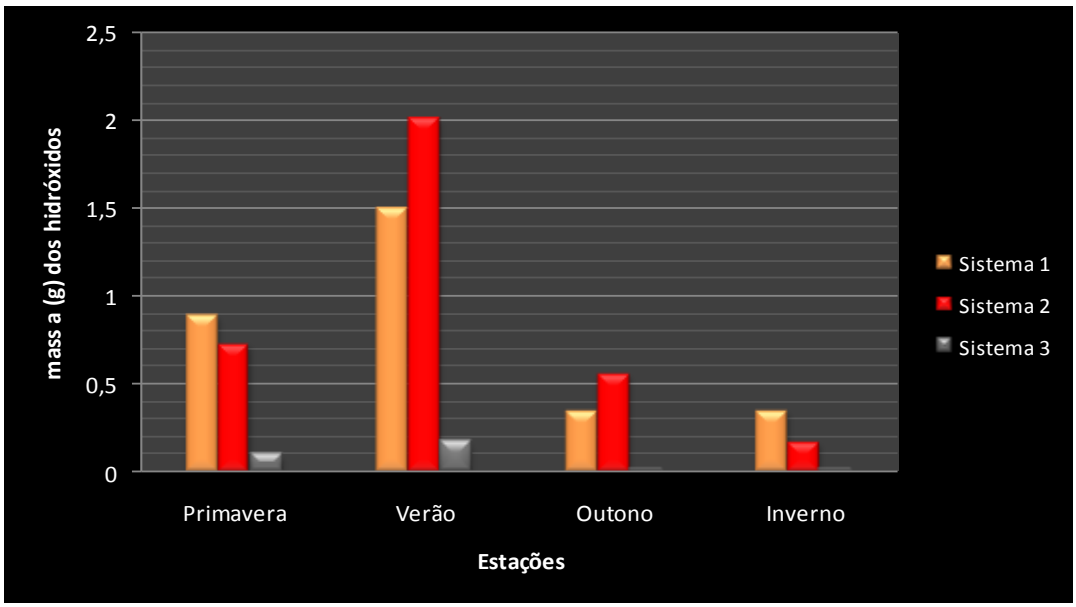


Figura 24 – Avaliação da extração de amônia utilizando os três sistemas de fluxo contínuo

O gráfico da Figura 24 mostra que o sistema 2 teve um comportamento mais satisfatório entre os três sistemas de fluxo contínuo, comprovando também que a quantidade de amônia extraída na estação Verão é maior devido à sua volatilização em período mais quentes.

4.4 Experimentos Utilizando Bandejas

Para a remoção, fixação e aproveitamento da amônia gerada nas granjas, inicialmente colocou-se 1L do absorvedor em bandejas, em um lugar específico dentro do galpão, como mostra a Figura 25.

(a) absorvedor sem amônia; (b) depois de 20 dias de exposição

Figura 25 – Bandeja com o absorvedor

Observa-se nas imagens acima que ocorre a mudança de cor do absorvedor, comprovando a absorção dos gases amoniacais. Como o absorvedor ficou exposto, uma quantidade razoável de sujeira, vinda do ambiente do galpão, se depositou sobre o material. Assim, houve a necessidade de se lavar o absorvedor previamente com água, antes da remoção da amônia absorvida.

Em um béquer de 5L colocou-se o volume total do absorvedor em aproximadamente 1L de água para extração da amônia, sob agitação constante e à temperatura ambiente. Adicionou-se, lentamente, solução padrão de ácido sulfúrico 0,5 $mol.L^{-1}$ até que a solução atingisse o pH 2. Neste estágio, nota-se a mudança de cor do absorvedor, devido ao indicador de pH, de amarelo para o vermelho, sinalizando o ponto de viragem do pH alcalino para ácido, certificando-se a extração total da amônia.

O ácido sulfúrico foi escolhido convenientemente, por formar com a amônia o sulfato de amônio, muito utilizado como fertilizante na agricultura.

As soluções sulfúricas foram filtradas e evaporadas lentamente em uma chapa de aquecimento. Após a evaporação, pesou-se o composto formado. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Estes experimentos foram realizados em triplicata e com visitas à granja durante as quatros estações climáticas, iniciando-se no Verão e deixando-se as bandejas expostas no período da “granjada”, entre 20 dias depois de nascidos os pintainhos até 45 dias das aves, quando já se está próximo ao abate.

Tabela 6 – Experimento utilizando bandejas com os absorvedores

Bandejas	Estação	V_{H2SO4} (mL)	$V_{solução}$ (mL)	$C_{solução}$ ($g.L^{-1}$)	$M_{(NH_4)_2SO_4}$(g)
1	Verão	14,0	1020	0,88	0,90
2	Outono	11,2	1010	0,59	0,60
3	Inverno	10,2	1010	0,3	0,30
4	Primavera	11,8	1015	0,59	0,60

Os valores apresentados na Tabela 6 tratam apenas de uma pequena região de dentro do galpão, escolhido aleatoriamente para realização deste experimento, mas já se pode concluir que a maior absorção de amônia ocorre no verão. Pode-se observar com mais detalhes através do gráfico apresentado na Figura 26.

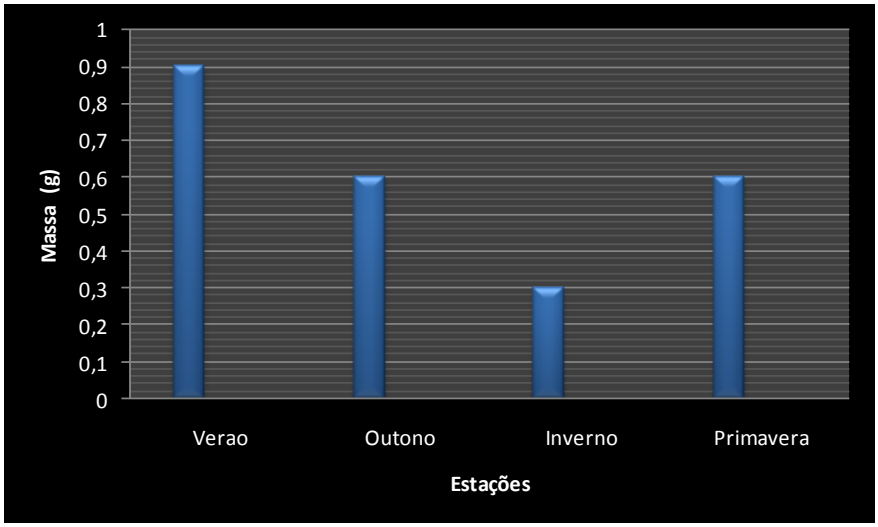


Figura 26 – Quantidade de sulfato de amônio produzida pela remoção da amônia pelos absorvedores expostos em bandejas

Nestes galpões, no clima quente, a produção de amônia pode chegar de 50 ppm até 200 ppm. Com a tipologia similar com outros aviários, no galpão utilizado para estes experimentos, em épocas de clima frio a quantidade de amônia produzida é significativamente menor.

4.5 Experimentos Utilizando Quadros na Estação Outono

Montaram-se 10 quadros com telas porosas, contendo 1L do absorvedor e colocaram-se em lugares específicos na granja. As telas foram expostas no alto do galpão para evitar contato direto com as aves, como mostram as imagens da Figura 27.

Os locais onde foram colocados os quadros foram escolhidos aleatoriamente. Este experimento foi realizado na estação Outono.

(a) disposição dos quadros com absorvedor **(b) quadro após 20 dias de exposição**

Figura 27 – Quadros com o Absorvedor

Para a remoção da amônia os quadros foram mergulhados em 1000 mL de água e, sob agitação, foi-se adicionando ácido sulfúrico 0,5 mol L^{-1} lentamente. Iniciou-se com o pH da solução eluente em torno de 2,5. A eluição da amônia foi feita sob agitação constante e à temperatura ambiente até que o pH estivesse em torno de 3,0 e ocorresse a mudança de cor do absorvedor de alaranjado para vermelho. Apresentam-se na Tabela 7 os resultados destes experimentos.

Tabela 7 – Resultados dos experimentos realizados na Estação Outono

Tela	V_{final} (mL)	C_{final} ($mol.L^{-1}$)	C_{H2SO4} titulado. ($mol.L^{-1}$)	C_{H2SO4} consumido ($mol.L^{-1}$)	$M_{(NH4)2SO4)}$ (g)	$m_{(NH3)}$ (g)
1	560	0,019	0,006	0,013	2,67	0,73
2	550	0,016	0,005	0,011	2,25	0,61
3	1560	0,019	0,009	0,010	2,05	0,56
4	1580	0,025	0,012	0,013	2,71	0,74
5	1550	0,016	0,007	0,009	1,84	0,50
6	1550	0,016	0,006	0,010	2,04	0,55
7	1600	0,031	0,018	0,013	2,74	0,75
8	1550	0,016	0,005	0,011	2,25	0,61
9	1560	0,019	0,007	0,012	2,47	0,67
10	1540	0,012	0,008	0,004	0,82	0,22

Pela Tabela 7 nota-se que em algumas regiões onde se localizaram as telas não houve absorção de uma quantidade significativa de amônia. Este fato pode ter sido causado pela altura em que foram colocadas, pois devido à sua densidade o gás amônia se concentra em lugares mais baixos.

Entretanto, usando-se o total do absorvedor (10 L), conseguiu-se um valor significativo de 21,84 g de sulfato de amônio neste experimento. Mesmo que o processo não tenha apresentado um bom rendimento, necessitando de uma otimização, nota-se a possibilidade da remoção da amônia na atmosfera do galpão por este processo.

Na Figura 28 apresenta-se um gráfico que demonstra a quantidade de amônia em gramas absorvida em cada quadro, neste experimento.

Figura 28– Quantidade de amônia absorvida pelas telas na estação Outono

Observa-se no gráfico apresentado na Figura 28 que a absorção da amônia por este processo foi mais significativa em algumas regiões dentro do galpão, por este motivo, procurou-se estabelecer para os experimentos seguintes, locais onde o odor de amônia apresentava-se mais intenso, ou seja, mais afastados dos sistemas de ventilação.

4.6 Experimento utilizando Quadros nos locais considerados mais adequados na Estação Inverno

Um segundo experimento foi realizado, desta vez, na estação Inverno, colocando-se os quadros numa altura específica, cerca de 1,5 metros acima do chão, para aumentar o contato entre o absorvedor e a amônia liberada pela cama de frango. Na Figura 29 apresenta a imagem deste experimento.

a) nos primeiros dias da criação **b) próximo ao abate**

Figura 29 – Quadro colocada a 1,5 metros da cama de frango

Foram deixados 10 quadros em exposição por 45 dias. Foram colocados quando as aves estavam com apenas três dias de vida e que ficaram até que se concluísse todo o ciclo, com duração de 48 dias. Estes quadros foram retirados dois dias antes das aves terem sidos levados para o abate.

Observa-se na Figura 29 a mudança de cor do absorvedor e que esta ficou mais nítida, já demonstrando que nesta posição mais próxima ao solo ocorre maior absorção da amônia.

Para a remoção da amônia, em cada quadro foi feito um furo, tampado adequadamente para facilitar a retirada dos absorvedores. Os absorvedores foram retirados e colocados em béquer com 2 L de água para lavagem, retirando sujeiras das quais ficaram expostos durante a realização do experimento.

Após a lavagem dos absorvedores, em cada béquer foram colocados 1000 mL de água para que houvesse possibilidade de agitação do absorvedor e adicionado lentamente ácido sulfúrico 0,5 $mol.L^{-1}$. A eluição da amônia foi feita sob agitação constante e à temperatura ambiente até que o pH estivesse em torno de 3,0 e ocorresse a mudança de cor de alaranjado para vermelho. Foi titulado o excesso de ácido não absorvido, pela troca de íons em cada absorvedor. Apresentam-se na Tabela 8 os resultados deste experimento.

Tabela 8 – Resultados dos experimentos realizados na Estação Inverno

Tela	$V._{final}$ (mL)	C_{final} ($mol.L^{-1}$)	C_{H2SO4} titulado. ($mol.L^{-1}$)	C_{H2SO4} consumido ($mol.L^{-1}$)	$M_{(NH4)2SO4)}$ (g)	$m_{(NH3)}$ (g)
1	1450	0,15	0,03	0,12	22,96	6,26
2	1250	0,10	0,01	0,09	14,85	4,04
3	1350	0,13	0,09	0,04	7,13	1,94
4	1250	0,10	0,02	0,08	13,20	3,60
5	1200	0,08	0,05	0,03	4,75	1,28
6	1250	0,10	0,02	0,08	13,20	3,60
7	1250	0,10	0,08	0,02	3,16	0,90
8	1160	0,06	0,04	0,02	3,06	0,84
9	1160	0,06	0,04	0,02	3,06	0,84
10	1120	0,05	0,02	0,03	4,43	1,20

A quantidade de sulfato de amônio formada foi calculada a partir da concentração de ácido consumido pelo absorvedor na eluição. Obteve-se um valor significativo de 71,85 g de sulfato de amônia, formado na somatória dos 10 quadros utilizados neste experimento.

No gráfico apresentado na Figura 30 mostra-se a quantidade de amônia retida em cada quadro contendo absorvedores.

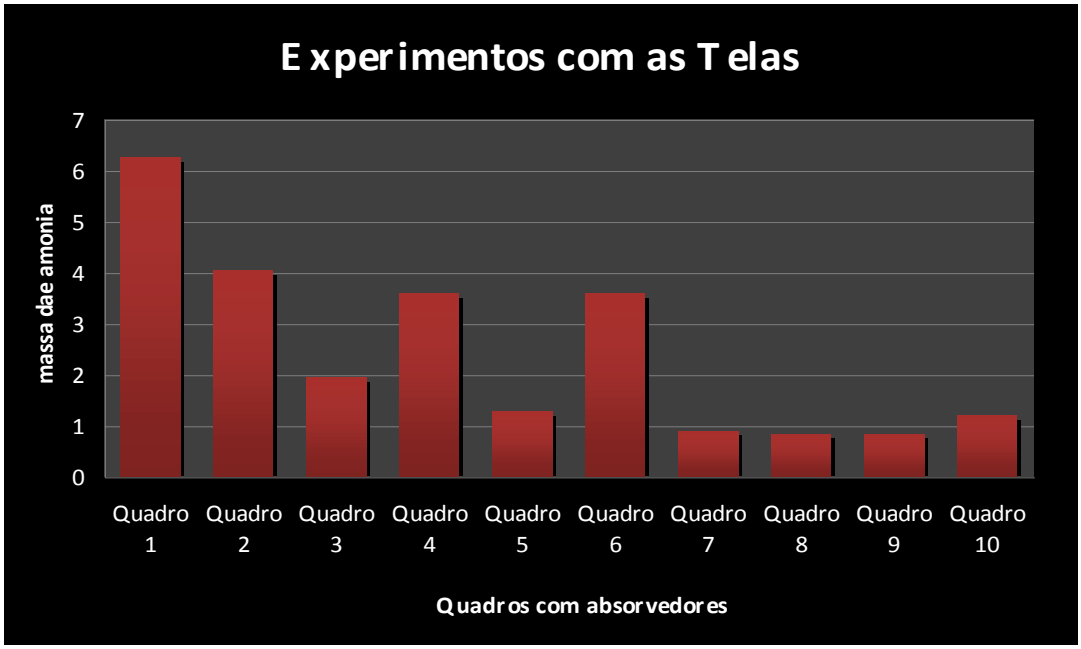


Figura 29 – Quantidade de amônia absorvida pelas telas na estação Inverno

O gráfico apresentado na Figura 30 demonstra que a absorção nos quadros 1, 2, 4 e 6 foi mais expressiva, devido à maior concentração de amônia nos locais onde se encontravam estes quadros.

Os resultados destes experimentos mostraram que com as telas posicionadas em uma altura menor do que no experimento anterior, aumenta-se a retenção de amônia aumentando-se, portanto, a produtividade do sulfato de amônio.

4.7 Experimento utilizando Quadros com especificações na Estação Primavera

O terceiro experimento com os quadros foi realizado na estação Primavera. No aviário havia cerca de 21.000 aves para criação e engorda. Um dos objetivos deste experimento também foi observar se o índice de mortalidade dos frangos diminuía com a utilização dos quadros no ambiente.

Ao consultar o granjeiro soube-se que o índice de mortalidade esperada para esta quantidade de frango seria de 800 aves, ou seja, em condições normais este aviário possui um índice que varia entre 4 a 5 % de mortalidade das aves.

Seguiram-se os mesmos parâmetros anteriores quanto ao posicionamento dos quadros na instalação, cerca de 1,5 metros acima do chão. Os quadros foram numerados e colocados em pontos específicos dentro do galpão, nas regiões onde foi detectada maior concentração de amônia gerada pela cama de frango, ou seja, próximos aos fornos, por ser a região que gera mais calor e as aves, desde os primeiros dias de vida, se aglomeram nestes locais para se sentirem aquecidas.

Foram deixados 10 quadros em exposição por 45 dias, desde quando as aves estavam com apenas 5 dias de vida. Este ciclo da criação de frangos teve a duração de 49 dias, sendo os quadros retirados um dia depois das aves terem sidos levadas para o abate. Neste período foram realizadas visitas à granja uma vez por semana para observar o andamento do experimento.

No final do ciclo de criação e após o término do experimento, o índice de mortalidade das aves foi cerca de 730 frangos, ou seja, aproximadamente 3,5% em relação à quantidade de aves na granja. Entretanto, não se considera possível, ainda, concluir se a presença dos quadros influenciou na diminuição do índice de mortalidade das aves e da amônia no galpão.

Na Figura 31 mostra-se como foram distribuídos os quadros dentro do galpão no aviário em estudo.

Figura 31 – Quadros em exposição com os absorvedores

Os absorvedores foram retirados dos quadros e levados a um béquer no laboratório ao qual se adicionou 1000 mL de água, realizando-se a eluição da amônia com ácido sulfúrico 1,0 mol L^{-1} até atingir o ponto de viragem do indicador de pH. Cada eluído foi titulado com hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1} para se obter a quantidade de amônia extraída por este processo. Na Tabela 9 apresentam-se os resultados deste experimento.

Tabela 9 – Resultados dos experimentos com as telas na Estação Primavera

Tela	$V._{final}$ (mL)	C_{final} (mol L^{-1})	C_{H2SO4} titulado. (mol L^{-1})	C_{H2SO4} consumido (mol L^{-1})	$M_{(NH4)2SO4)}$	$m_{(NH3)}$ (g)
1	1250	0,20	0,12	0,08	13,20	3,60
2	1150	0,13	0,08	0,05	7,59	2,06
3	1200	0,16	0,09	0,07	11,08	3,02
4	1180	0,15	0,10	0,05	7,78	2,12
5	1340	0,25	0,17	0,08	14,15	3,84
6	1400	0,28	0,16	0,12	22,17	6,08
7	1250	0,20	0,10	0,10	16,50	4,50
8	1150	0,13	0,08	0,05	7,59	2,06
9	1100	0,09	0,05	0,04	5,80	1,60
10	1120	0,10	0,06	0,04	5,90	1,60

A quantidade de sulfato de amônia calculada neste estudo foi de 111,76 g, resultado da somatória dos quadros que ficaram em exposição. Na Figura 32 observam-se os valores da massa de amônia extraída dos absorvedores.

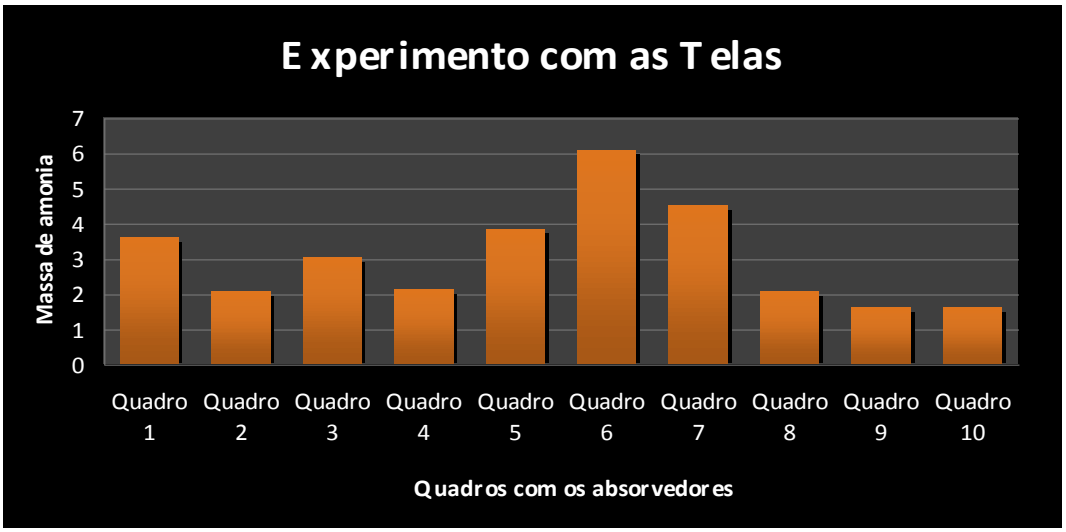


Figura 32 – Quantidade de amônia absorvida pelas telas na estação primavera

O gráfico da Figura 32 mostra que os quadros 1, 5, 6 e 7 tiveram maior absorção de amônia. Os quadros, apesar de numerados, foram colocados de forma aleatória no galpão, observando somente as regiões onde o cheiro de amônia era mais expressivo.

4.8 Experimento utilizando Quadros com especificações na Estação Verão

O quarto experimento ocorreu na estação Verão. Os quadros foram posicionados e numerados de acordo com o esquema mostrado na Figura 33 por 45 dias e a 1,5 metros do chão. Foram utilizados 23.000 pintainhos de linhagem, pesados com 2 dias de idade, de ambos os sexos, com peso médio de 44 ± 5 gramas, alojados no galpão de alvenaria de 1500 m^2.

Na distribuição dos quadros o galpão foi dividido em três regiões (oeste, centro e leste). No centro geométrico foram colocados os quadros de números 2, 5 e 7. A oeste os quadros 1,6 e 8 e ao leste os quadros 3, 4, 9 e 10. Na Figura 33 mostra-se o esquema de disposição dos quadros contendo os absorvedores.

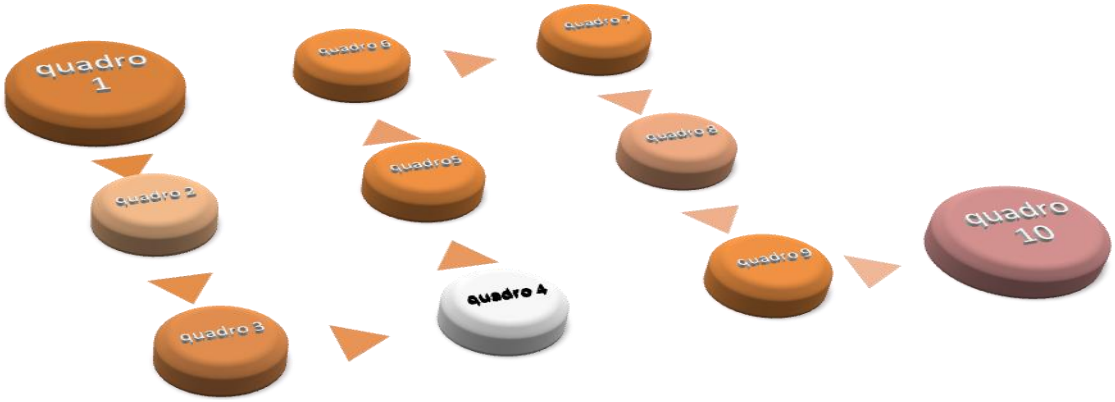


Figura 33 – Esquema do posicionamento dos quadros na granja

Observaram-se as mudanças de cor dos absorvedores conforme a Figura 33, mostrando que nos quadros 2, 8 e 10 ocorreu pouca absorção de amônia, enquanto nos quadros restantes a remoção da amônia foi maior. Notou-se que o absorvedor do quadro 4 ficou com a cor branca, devido à grande quantidade de amônia e umidade absorvida.

4.8.1 Analise da cama de frango

De cada região foram recolhidas amostras da cama para análises de umidade e pH no 20° e 45° dia de instalação do lote. As amostras foram retiradas evitando-se as áreas próximas e abaixo do comedouro e do bebedouro.

Em laboratório realizaram-se as análises de umidade da cama, secando-se 100g das amostras, retiradas de cada setor, em estufa à temperatura de 120°C. A umidade da cama dos três setores ficou bastante próximas, em torno de 34,17 % aos 20 dias e 34,55 % aos 45 dias, em alta densidade de aves.

Não houve alteração do pH da cama de frango nos três setores. Aos 20 dias o pH ficou em torno de 8,0 e aos 45 dias em 8,7, mesmo em alta densidade populacional de aves.

Apresentam-se na Tabela 10 os resultados deste experimento.

Tabela 10 – Resultados dos experimentos realizados com a cama de frango

Setor	Umidade da cama % (20 dias)	PH (20 dias)	Umidade da cama % (45 dias)	pH (45 dias)
Oeste	34,17	8,0	21,55	8,5
Centro	34,16	8,1	43,57	8,4
Leste	34,17	8,0	34,55	8,7

4.8.2 Analise da amônia dos quadros contendo absorvedores

Os quadros contendo os absorvedores retirados do galpão foram levados em laboratório e realizou-se a eluição usando-se ácido sulfúrico 1 mol L^{-1}. Os resultados deste experimento são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados dos experimentos realizados na estação Verão

Tela	$V._{final}$ (mL)	C_{final} ($mol.L^{-1}$)	C_{H2SO4} titulado. ($mol.L^{-1}$)	C_{H2SO4} consumido ($mol.L^{-1}$)	$M_{(NH4)2SO4)}$	$M_{(NH3)}$ (g)
1	1250	0,20	0,03	0,17	28,05	7,64
2	1150	0,13	0,05	0,08	12,14	3,30
3	1430	0,30	0,04	0,26	49,07	13,38
4	1670	0,40	0,02	0,38	83,76	22,84
5	1520	0,34	0,10	0,24	48,15	13,08
6	1540	0,35	0,07	0,28	56,92	15,52
7	1510	0,34	0,06	0,28	55,80	15,22
8	1110	0,10	0,02	0,08	11,72	3,18
9	1510	0,34	0,04	0,30	59,79	16,30
10	1050	0,04	0,01	0,03	4,15	1,13

Observou-se que na região leste houve maior absorção de amônia. A quantidade de sulfato de amônio obtida pela somatória dos 10 quadros envolvidos neste experimento foi de 409,65 g em 10 L de absorvedor.

Este estudo mostra a possibilidade de remoção da amônia na atmosfera utilizando os absorvedores. Na Figura 34 apresentam-se os valores calculados em gramas da absorção de amônia realizada neste experimento.

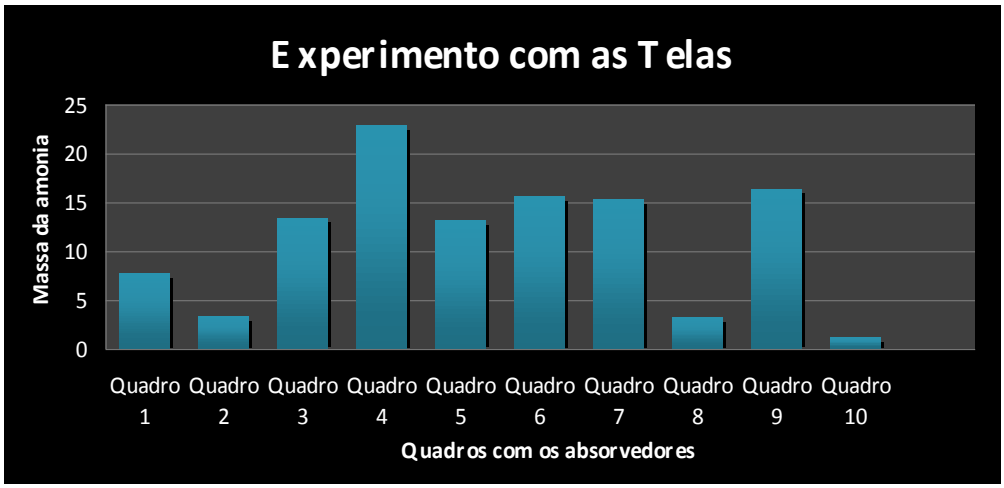


Figura 34 – Quantidade de amônia absorvida pelas telas na estação verão

No gráfico da Figura 34 observou-se que os quadros de 3 a 7 e o 9 tiveram maior absorção de amônia. Os resultados mostram que os quadros colocados em lugares específicos apresentam maior rendimento de absorção

O índice de mortalidade da granja neste período não variou muito em relação aos índices anteriores, totalizando 800 mortes, ou seja, 3,47% em relação à quantidade de aves neste ciclo de criação. Entretanto, a absorção da amônia foi bastante efetiva.

4.9 Uso da amônia como gerador de hidrogênio

Estudou-se uma aplicação alternativa da amônia absorvida nos aviários. O método consiste na reforma a vapor da amônia utilizando-se o hidróxido de amônio formado nos experimentos com o rotoevaporador.

Preparou-se uma solução 3 mol.L^{-1} com amônia p.a. para testes iniciais no reator de reforma. Após definidos os parâmetros de operação iniciou-se o processo fazendo-se a vaporização da solução do hidróxido, onde se verificou o craqueamento da amônia em nitrogênio e hidrogênio, com o auxílio dos catalisadores.

O gás produzido foi recolhido em uma seringa e analisado no cromatógrafo. Os resultados são apresentados no cromatograma da Figura 35.

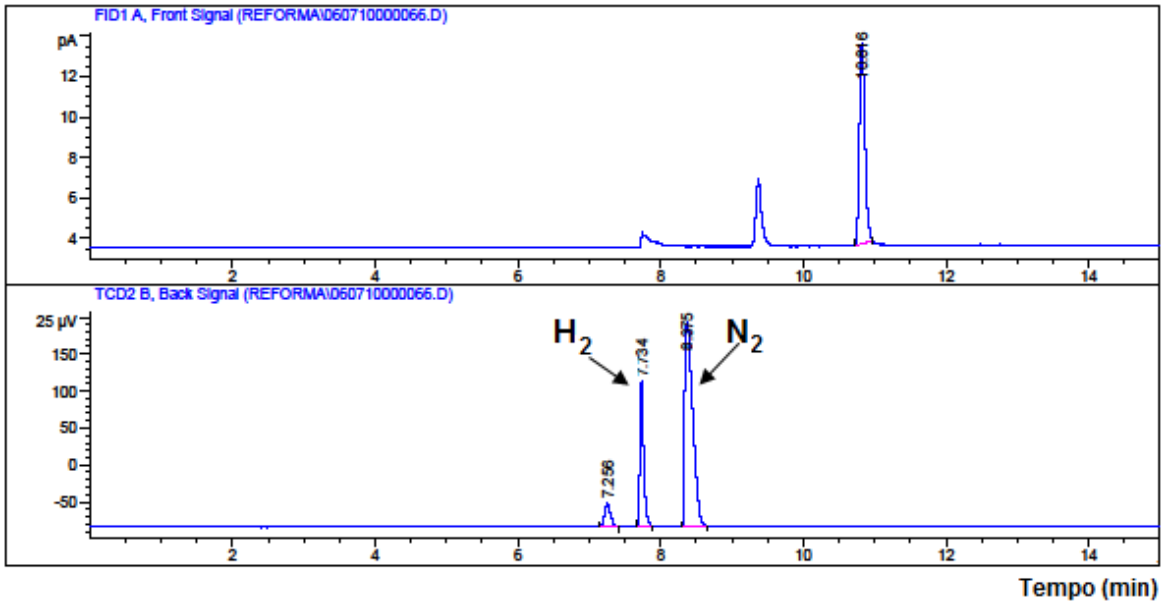


Figura 35 – Cromatograma da reforma do hidróxido de amônio

No cromatograma notam-se os picos do hidrogênio com tempo de retenção de aproximadamente 7,7 min. e o do nitrogênio em 8,5 min.. Não se conseguiu a identificação do pico em 7,25 min.. O pico com tempo de retenção de cerca de 10 min., na FID, atribuiu-se à presença de impurezas retidas na coluna do cromatógrafo

Os resultados do cromatograma mostraram que existe a possibilidade de reforma do hidróxido de amônio para a obtenção de hidrogênio para uso em células a combustível

Fez-se um teste com a solução de hidróxido de amônio obtido no tratamento dos absorvedores no rotoevaporador. Os picos de hidrogênio e nitrogênio foram de baixa intensidade devido à concentração reduzida de amônia no hidróxido obtido nos experimentos. Continuam-se os estudos para se conseguir amostras com concentrações maiores de amônia.

Trabalhos Futuros

Para futuros trabalhos, já se iniciou um estudo na Granja da Serra da Mantiqueira, localizada em Minas Gerais, que possui uma área de mais de 500.000 m^2. A Mantiqueira possui 24 galpões de produção e 4 galpões de "pinteiro" e "recria", que comportam um plantel de 3 milhões e duzentas mil aves, produzindo diariamente mais 2 milhões e quinhentos mil ovos, o que a representa como uma das maiores produtoras de ovos do Brasil.

Os estudos se estendem até a área de compostagem, localizada em Campanha, Minas Gerais, com tecnologia japonesa no tratamento de dejetos sólidos, que é feito em 6 barracões, onde se misturam o esterco das galinhas, o bagaço da cana e a serragem, fazendo um composto orgânico que pode ser lançado na terra como adubo.

No apêndice, mostram-se fotos do local e o inicio do processo de remoção da amônia, o que abrange muitas visitas e um trabalho rigoroso para uma empresa de grande porte, pois a presença de amônia no meio ambiente é umas de suas grandes preocupações atuais.

CAPITULO V

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

A amônia presente na cama de frango é oriunda dos excrementos eliminados pelas aves e, por ser volátil, torna muito agressivo o meio ambiente, causando sérios problemas respiratórios e doenças para as aves e os tratadores. Apenas o uso de sistemas de ventilação não resolve definitivamente o problema deste gás no ar, como pode ser observado pelos experimentos realizados.

A interpretação dos dados analíticos obtidos por espectrometria de massa e cromatografia gasosa permitiu verificar os níveis de amônia dentro do galpão e a presença de outros gases poluentes, mesmo com os sistemas de ventilação em funcionamento.

Testaram-se vários processos com o intuito de se definir qual deles seria o mais adequado para a remoção completa da amônia do ambiente. Os primeiros experimentos foram sendo aperfeiçoados ao longo do tempo.

Com o sistema de fluxo contínuo obtiveram-se bons resultados, porém há necessidade de otimização e de uma análise de custo, pois para este processo há consumo de energia elétrica.

Uma das dificuldades dos processos de bandejas e de telas é a logística do galpão. Devem-se colocar os vários sistemas em diferentes regiões, para melhor absorção do gás, de modo que não se prejudiquem a alimentação e o tratamento das aves.

Dentre os experimentos realizados, as telas contendo o absorvedor mostraram-se mais eficientes. Há necessidade agora de se colocá-las em maior quantidade, a uma altura menor e distribuí-las melhor pelo galpão de forma que a amônia seja melhor absorvida.

O tratamento químico aplicado ao absorvedor, depois de saturado com amônia, permitiu que esta fosse removida na forma de um sal de amônio de larga

utilização. Propõe-se aqui a obtenção de um sal que poderá ser usado como fertilizante, sendo dissolvido em água e aplicado diretamente na agricultura, agregando-se valor ao processo.

Tendo-se em vista os primeiros resultados pode-se também remover a amônia do absorvedor por um processo de destilação com rotoevaporador, para obtenção de hidróxido de amônio. Este composto poderá ser utilizado, num processo de reforma a vapor catalítica, na obtenção de hidrogênio para uso em células a combustível, visando-se à geração de energia elétrica. Este processo poderá também contribuir para manter a granja auto-sustentável.

Os resultados de reforma a vapor da amônia foram satisfatórios, mostrando a possibilidade de gerar hidrogênio a partir das soluções proveniente da absorção de amônia das granjas. Não foi possível realizar mais testes com a solução, devido à concentração da amônia ser ainda baixa, entretanto, em trabalhos futuros, pretende-se conseguir maiores concentrações de amônia.

Os experimentos realizados até o momento mostraram-se eficientes para a remoção da amônia. Espera-se, na continuidade deste projeto, aperfeiçoar a absorção da amônia no absorvedor, de forma que o processo propicie ganhos ambientais e econômicos para empresas frigoríficas e produtoras avícolas. .

O material absorvedor utilizado no processo é inodoro, insípido e atóxico, mesmo depois de carregado com a amônia.

O processo em estudo permite a remoção da amônia no meio ambiente do galpão, diminuindo consideravelmente o odor forte tanto na parte interna como na externa das granjas, contribuindo para a remediação e limpeza do meio ambiente dos galpões de criação de frango de corte nas granjas avícolas. Com isso atende-se à melhoria da qualidade de vida dos animais e dos tratadores.

Assim, além de tornar o ambiente do galpão mais limpo e higiênico, o processo ainda permite o aproveitamento total da amônia removida nos galpões dando sustentabilidade ao processo.

APÊNDICE

Estudos em realização

Na continuidade deste estudo, iniciou-se um projeto para remoção da amônia, junto à empresa e Granja Mantiqueira. As Figuras A.1 a A.6 apresentadas abaixo, referem-se às primeiras visitas feitas no local.

a) Filtros de separação da água e lodo **b) Floculação e após tratamento da água**

Figura A. 1 – Tratamento de águas residuárias da Granja Mantiqueira

a) Galpão com alta densidade de galinhas **b) Recolhimento de ovos automatizados**

Figura A. 2 – Galpão de Galinhas poedeiras da Granja Mantiqueira

a) Recolhimento dos resíduos das galinhas b) transporte dos resíduos

Figura A. 3 – Recolhimento dos resíduos para compostagem

a) Galpão de tratamento de resíduos b) Névoa do gás amônia

Figura A. 4 – Misturas dos resíduos das galinhas, lodo das águas residuárias e outros compostos para obtenção de adubo

a) Compostagem **b) Mistura de amônia e poeira**

Figura A. 5 – Compostagem e transporte do produto usado como adubos

a) Montagem dos quadros nas máquinas **b) Exposição dos quadros**

Figura A. 6 – Experimento utilizando quadros com absorvedores nas maquinas de revolvimento dos resíduos orgânicos

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÂFICAS

7. REFERÊNCIAS

1 MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. ***Microbiologia Ambiental***. EMBRAPA-CNPMA, v. 1, p. 440, **Jaguariúna**, 1997.

2 BARBIR, F. ***PEM Fuel Cells: Theory and Practice***. Elsevier Academic Press, Burlington, MA, 2005.

3 BLOMEN, L. J. M. J.; MUGERWA, M. N. ***Fuel Cell System***. Plenum Press., New York, 1993.

4 INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO. ***Manual de Amônia***. CETESB, p. 122, Rio de Janeiro, 1977.

5 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.

6 MIAGLIOTTA 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., v.22, p.1-10, Jaboticabal, 2002.

7 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.

8 MELOTTI, L.; LUCCI, C.S.; MORGULLIS, S.C.F.; et al. ***Degrabilidade Ruminal de Camas de Frangos pela Técnica dos Sacos de Náilon In Situ com Bovinos***. Braz. J. Vet. Res. Anim. Sci. v.35, 1998.

9 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.

10 CURTIS, S.E. ***Environmental Management in Animal Agriculture***. Ames The Iowa State University Press., p. 409, 1983.

11 OLIVEIRA M.C.V.; FERREIRA, H.A., CANCHERINI, L.C. ***Efeito de Condicionadores Químicos Sobre a Qualidade da Cama de Frango***. Arq. Bras. Méd. Vet. Zootec., v.56, p.536-541, 2004.

12 BARKER, J.; CURTIS, S.; HOGSETT, O.; HUMENIK, F. ***Safety in Swine Productions Systems***. Waste Quality & Waste Management, Cooperative Extension Service, p.6, North Carolina 2002.

13 CIGR - COMISSION INTERNATIONALE DU GENIE RURAL. ***Climatization of Animal Houses.*** 2nd Report of Working Group CIGR, Scottish Farm Buildings Investigation Unit., p. 119, Aberdeen, 1984.

14 MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. ***Normas Regulamentadoras de Segurança e Saúde no Trabalho (NR-15): Atividades e Operações Insalubres***. Portaria nº 3.214 de jul. 1978**,** revisão de alteração da legislação Portaria nº 06, Brasília, 1983.

15 JENSEN, A.O. ***Changing the environment in swine buildings using sulfuric acid***. Transactions of the ASAE, v.45, n.1, p.223-227, 2002.

16 SALEMI L.F. ***O ciclo do nitrogênio e a camada de ozônio***. Disponível em: <http://www.webartigos.com/articles/16477/1/o-ciclo-do-nitrogenio-e-a-camada-de-ozonio/pagina1.html > Acesso em 18 ago. de 2009.

17 TORTORA G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. ***Microbiologia***. Artes Médicas, 6. Ed, p. 827, Porto Alegre, 2002.

18 STANIER R.Y.; DOUDOROFF, M.; ADELBERG, E.A. ***Mundo Microbiano***. Ed. Edgard Blücher & USP, p.741, São Paulo, 1975.

19 PORTAL SÃO FRANCISCO. ***Ciclo Biogeoquímico***. Disponível em: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-ciclos-biogeoquimicos/ciclos-biogeoquimicos-6.php>. Acesso em 18 Ago. de 2009.

20 CHAGAS A. P. ***Termodinâmica Química***. Ed. da Unicamp, p.409, Campinas, 1999.

21 EMSLEY, J. ***The Elements***. Clarendon Press., 3rd. ed, p.730, Oxford University Press Inc., New York, 1998.

22 ALLCHEMY. ***O Nitrogênio, a Amônia e Outras Histórias***. Disponível em: <Allchemy.iq.usp.br/pub/metabolizando/bb57006k.doc> Acesso em 22 ago. de 2009.

23 ARAÚJO L. A. ***Manual de Siderurgia***. Ed. Arte & Ciência, v.1, p.511, 2. ed., São Paulo, 2005.

24 CAMILE, V. SALTER, M.J. ***Ammonia and its Compounds their Manufacture and Uses***. Ed. Scott, Greenwood & Co., v.8, p.114, London, 1901, Hardcover 2007.

25 SMIL, V. ***Enriching the Earth Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch and the Transformation of World Food Production***. MIT Press, v.17, p.411, Cambridge, Massachusets, 2004.

26 PARTINGTON, J. R. ***A Short History of Chemistry***, Dover Publications: 3rd ed., p.415, New York, 1989.

27 BROCK, W. H. ***The Norton History of Chemistry***. Ed. W. W. Norton & Company, p.744, New York, 1993.

28 PEREIRA A. C. ***A Síntese da Amônia: Alguns Aspectos Históricos***. Química Nova, v.30, p.240-247, São Paulo, 2007.

29 CIENCIAS HOJE. ***Compostos de Nitrogênio e Síntese da Amônia***. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/129622> Acesso em 22 agos. de 2009.

30 TAMARU, K.; JENNING, J. R. ***The History of the Development of Ammonia Synthesis in Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice***. Ed. Fundamental and applied catalysis, Plenum Press, p.1-18, New York, 1991.

31 BERL, E. ***Fritz Haber***. J. Chem. Educ***.*** Carnegie Institute of Technology, Ed.14, p.203, Pittsburgh, Pennsylvania, 1937.

32 COATES, J. E. ***The Harber Memorial Lecture***. J. Chem Soc. p. 1642. b, 1939, GORAN, M. ***Story of Fritz Haber***. University of Oklahoma Press, 1967.

33 FCUL. ***Síntese do Amoníaco***. Departamento de Química e Bioquímica, Faculdades De Ciências, Universidade de Lisboa. Disponível em: <http://www.dqb.fc.ul.pt/cup/44391/aula7.pdf>. Acesso em 8 ago. de 2009.

34 TEGEDER M. ***Métodos de la Indústria Química en Diagramas de Flujo Coloreados***. Editorial Reverté, v.2, Barcelona, Buenos Aires, 1987.

35 SHREVE R.N.; Brink, J. A. ***Indústrias de processos químicos.*** Ed. Guanabara Koogan S.A, 4 ed, p.419, Rio de Janeiro, 1977.

36 KELLOGG, B. & ROOT, INC (US). ***Processo de Conversão para Síntese de Amônia, e Conversor para Síntese de Amônia.*** Patente número PI0506209-8, 2006.

37 BERNARD, J. G. ***Processo Contínuo de Síntese de Amônia***. Patente número PI8706281-0, Estados Unidos, 2006.

38 NICHOLAS P.W.; JAMES, J. M.; TENNISON, S.R. ***Processo para Preparar um Catalisador Adequado à Produção de Amônia, e Processo para Produzir Amônia***. Patente número PI8406443-9, Reino Unido, 1984.

39 WIKIPÉDIA, A ENCICLOPÉDIA LIVRE. ***Amoníaco***. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Amon%C3%Adaco> Acesso em 20 agos. de 2009.

40 MARTINEZ R.R. ***Estudo Teórico e Experimental de Agregados Iônicos (NH3)nNHm$^{\pm}$ Dessorvidos de Amônia Sólida Bombardeada por Íons de 65 MeV.*** Tese (Doutorado) Pontifica Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-RIO, 2007.

41 GAMBOA C.M.; UBIRAJARA, A.O.M.; RODRIGUES, E.S.; DOMINGOS J.N.F. ***Desempenho Ambiental Através do uso de Indicadores - Caso da Amônia Líquida em Estamparia de Tecidos Sintéticos***. XXV Encontro Nac. de Eng. de Produção – Porto Alegre, RS, Brasil, 2005.

42 AMONEX BRASIL. Disponível em: <http://www.amonex.com.br/quimica/amoniasolucao.htm> .Acesso em Jul de 2009.

43 MELLOR, J. W.; ***Química Inorgânica Moderna***, 2nd ed., Ed. Globo: Porto Alegre, 1952.

44 BARROS H. L. C. ***Química Inorgânica: Uma Introdução***. Livraria Triângulo, Ed. Ltda: Belo Horizonte, 1992.

45 GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, E A. ***Chemistry of the Elements***. 2ª edição, Elsevier, Oxónia, 2005.

46 UFPR - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ***- Amônia.*** Disponível em: <http://www.quimica.ufpr.br/~ssta/amonia.html>. Acesso em: 1 Set. 2009.

47 Disponível em: <http://11a-amoniaco.blogspot.com/> Acesso em: 1 Set. 2009.

48 ***O Amoníaco, a Saúde e o Ambiente - Síntese do Amoníaco e Balanço Energético***. Disponível em: <paulacasaca.googlepages.com/Balanoenergtico.Produoecontroloindus.pdf>. Acesso em 1 set. 2009.

49 FREEDMAN B. ***Environmental Ecology***. 2nd ed., Academic Press, San Diego, Canada, 1989.

50 SEINFELD, J. H. ***Contaminación Atmosférica: Fundamentos Físicos e Químicos***. Instituto de estudos de administración local, p.78, Madri, 1978.

51 ANDERSEN, H. V.; HOVMAND, M. F.; HUMMELSHOJ, P.; JENSEN, N. O. ***Measurements of Ammonia Concentrations, Fluxes and Dry Adsorption Velocities to a Spruce Forest***. Atmos. Environ., v. 33, p.1367-1383, 1999.

52 POOR, N.; PRIBBLE, R.; GREENING, H. **Direct Wet and Dry Deposition of Ammonia, Nitric Acid, Ammonium and Nitrate to the Tampa Bay Estuary**. Atmos. Environ., v 35, p. 3947, FL, USA, 2001.

53 Van Der Eerden, L.; De Vries, W.; Dobben, H. V. ***Effects of Ammonia Deposition on Forests in the Netherlands***. Atmos. Environ., v.32, p. 525-532, 1998.

54 ANDERSEN, H. V.; HOVMAND, M. F. ***Review of Dry Deposition Measurements of Ammonia and Nitric Acid to Forest***. Forest Ecology and Management, v.114, p.5-18, Number 1, 8, Elsevier, 1999.

55 ASMAN, W. A. H. ***Factor's Influencing Local Dry Deposition of Gases with Special Reference to Ammonia***. Atmos. Environ., v.35, p.415-421, 2001.

56 SINGLES, R.; SUTTON, M. A.; WESTON, K. J. ***A multi-layer Model to Describe the Atmospheric Transport and Deposition of Ammonia in Great Britain. In: Atmospheric Ammonia Special Issue***. Eds. Sutton M.A., Lee D.S., Dollard G.J. and Fowler D, Atmos. Environ. v.32, p.393, 1998.

57 BOUWMAN, A. F.; LEE, D. S.; ASMAN, W. A. H.; DENTENER, F. J.; VAN DER HOEK, K. W.; OLIVIER, J. G. J. ***A Global High-Resolution Emission Inventory for Ammonia. Global Biogeochemical Cycles***, v.11:4, p. 561-587, 1997.

58 STERN, A. C. ***Air Pollution: Measuring, Monitoring, and Surveillance of Air Pollution***. 3rd ed., Academic Press, San Diego, 1976.

59 FELIX E.P.; CARDOSO, A.A. ***Amônia (NH_3) Atmosférica: Fontes, Transformação, Sorvedouros e Métodos de Análise***. Quím. Nova, vol.27, n.1, pp. 123-130, 2004.

60 ANEJA, P.V.; ROELLE, P.A.; GEORGE, C.M.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J.W.; FOWLER, D.; ASMAN, W.A.H.; PATNI, N. ***Atmospheric Nitrogen Compounds II: Emissions, Transport, Transformation, Deposition and Assessment***. Atmos. Environ., v.35, p.1903-1911, 2001.

61 VAN DER PEET-SCHWERING, C. M. C.; AARNINK, A. J. A.; ROM, H. B.; DOURMAD, J. Y. ***Ammonia Emissions from Pig Houses in the***

Netherlands, Denmark and France. Livest. Prod. Sci., v.58, p.265-269, 1999.

62 KRISTENSEN, H. H.; BURGESS, L. R.; DEMMERS, T. G. H.; WATHES, C. M. ***The Preferences of Laying Hens for Different Concentrations of Atmospheric Ammonia***. Appl. Animal Behaviour Sci., v.68, p.307-318,, 2000.

63 JONGEBREUR, A.A.; MONTENY, G.J.; OGINK, N.W.M. Livestock ***Production and Emission of Volatile Gases***. In: International Symposium on Gaseous and Odour Emissions from Animal Production Facilities, Denmark. Proceedings**.** Horsens: Danish Institute of Agricultural Sciences, p.11-30, 2003.

64 BOUWMAN, A.F.; LEE, D.S.; WAH, A.; DENTENER, F.J.; VANDERHOEK, K. W.; OLIVIER, J. G. J. ***A global High-resolution Emission Inventory for Ammonia***. Global Biogeochemical Cycles, v.11, nº 4, p.561-587, Washington, 1997.

65 LOBERT, J.M.; SCHSRFFE, D.H.; HAO, W.M.; CRUTZEN, P. J. ***Importance of Biomass Burning in the Atmospheric Budgets of Nitrogen-containing Gases***. Nature, v.346, p.552-554, London, 1990.

66 MOEMA L.L.; KEDSON, R.S.; MANNO, M.C.; NETO, D.L F.; TAVARES, F. ***A produção de Amônia (NH_3) no Interior de Galpões Avícolas com Diferentes Modificações Ambientais e o Efeito no Desempenho de Frangos de Corte***. VI Seminário de Iniciação Cientifica da UFRA e XII Seminário de Iniciação Cientifica da Embrapa Suínos e Aves, Amazônia Oriental, 2008.

67 GONZÁLES, E.; SALDANHA, E.S.P.B. ***Os Primeiros Dias de Vida do Frango e a Produtividade Futura***. In: Congresso Brasileiro de Zootecnia, 11. Anais. AZEG/ABZ, p.312-313, Goiania, 2001.

68 RANDALL, D. et al. ***Equilíbrio Osmótico e Iônico. In: Fisiologia Animal: Mecanismos e Adaptações***. 4.ed., Ed. Guanabara-Koogan, Cap.14, p.531-581, Rio de Janeiro 2000.

69 MIRAGLIOTA Y.M. ***Avaliação das Condições do Ambiente Interno em Dois Galpões de Produção Comercial de Frangos de Corte, com Ventilação e Densidade Populacional Diferenciados***. Tese de doutorado Eng. Agrícola, Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Agrícola, São Paulo, 2005.

70 HARDOIM P. C.; BORGES, G.; BAÊTA, F. C. ***Qualidade de Ar Ambiente - Sistemas de Ventilação Natural e Artificial na Exploração Avícola***. In: Simpósio Internacional sobre Ambiência e Instalações na Avicultura Industrial, APINCO, v. 01, 1997.

71 MOORE Jr., P.A., DANIEL. T. C., EDWARDS, D. R. et al. ***Evaluation of Chemical Amendments to Reduce Ammonia Volatilization from Poultry Litter***. Poultry Science, v.75, nº 2, p.315-320, 1996.

72 BLAKE, J. P. ***Managing and Processing Poultry Manure***. Anais do Congresso Nacional de Medicina Veterinária, v.2, p.1-5, Santiago, 2000.

73 ZANATTA R.A. ***Análise do Controle de Amônia em Aviários***. Universidade do extremo sul catarinense – UNESC, Monografia pós-graduação especialização em engenharia de segurança do trabalho, Criciúma, 2007.

74 SO BIOLOGIA. ***As Aves***, Disponível em: <http://www.sobiologia.com.br/conteudos/Reinos3/Aves.php>. Acesso em 18 Out. 2009.

75 PORTAL SÃO FRANCISCO. ***Classe Aves***. Disponível em: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/classe-aves/classe-aves-3.php>. Acesso em 20 out. 2009.

76 PORTAL SÃO FRANCISCO. ***Aves***. Disponível em: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/classe-aves/classe-aves-5.php>. Acesso em 20 out. 2009.

77 USP ONLINE. ***Sistema Excretor***. Disponível em: <http://biologia.ifsc.usp.br/bio1/capitulos/cp10parte1.pdf>. Cap. 10, p.1-4, Acesso em 20 out. 2009.

78 WIKIPÉDIA, A ENCICLOPÉDIA LIVRE. ***Ácido Úrico***. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ácido_úrico>. Acesso em 20 out. 2009.

79 DUNCAN, G. G. ***Diseases of Metabolism***. 5th Ed. Philadelphia, W.B Saunders & Co., p.1551, 1964.

80 HARPER H. A. ***Manual de Química Fisiológica***. Ed. Atheneu, 2ed, p.545, São Paulo: Liv., 1973.

81 MAROMBA PURA. ***Síntese Protéica e Ativação dos Aminoácidos***, Disponível em: <http://www.marombapura.com.br/nutricao-e-dietas/98-aminodos/722-sese-prota-e-ativa-dos-aminoacidos.html>. Acesso em 5 nov. 2009.

82 ***Ciclo da Uréia***. Disponível em: <http://www.bioq.unb.br/htm/textos_explic/ciclo_da_ureia.htm>. Acesso em 13 nov. 2009.

83 WIKIPÉDIA, A ENCICLOPÉDIA LIVRE. **Uréia**. Disponível em:<http:// pt.wikipedia.org/wiki/Ureia>. Acesso em 13 nov. 2009.

84 FERNANDES F.C. ***Poeiras em Aviários***. In: Rev. Bras. Med. Trab, v.2, nº 4, p.253-262, Belo Horizonte, 2004.

85 FERNANDES F.C.; FURLANETO, A. ***Riscos Biológicos em Aviários***. In: Rev. Bras. Med. Trab, Belo Horizonte, v.2, nº 2, p.140-152, 2004.

86 OLIVEIRA M. C.; et al. ***Efeito de Dietas Contendo Subprodutos de Arroz Formuladas com Base nos Conceitos de Proteína Bruta e Ideal Sobre***

a Qualidade Química da Cama de Frango. In: Arq. Inst. Biol., v.71, Supl.,, 2004.

87 PERDOMO C. C. ***Como Obter o Máximo Aproveitamento dos Resíduos/dejetos Avícolas***. In: Simpósio Goiano de Avicultura, Anais, v.3, p.11-16, Abraves, Goiânia, 1999.

88 LOTT B.; DONALD, J. ***Amônia: Grandes Perdas Mesmo Quando Você Não Percebe.*** Disponível em: <http://www.sanimax.com.br/artigos/artigo05.pdf>. Acesso em 10 Set 2009.

89 ATKINSON, C.F.; JONES, D.D.; GAUTHIER, J.J. ***Biodegradability and Microbial Activities During Composting of Poultry Litter***. Poult. Sci., v.75, p.608-617, 1996.

90 VILELA L.A.F.; PORTUGAL, A.F.; CARBALLAL, M.R; RIBEIRO, D.O.; ARAÚJO, E.J.; GONTIJO, M.F.D. ***Efeitos do Uso de Cama de Frango Associada a Diferentes Doses de Nitrogênio no Acúmulo de Matéria Seca em Brachiaria Brizantha cv. Marandu***. Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais, Anais, Palestras, v.2, Sessão VI, Uso dos Resíduos da Produção Animal como Fertilizante, Embrapa Suínos e Aves, Florianópolis, 2009.

91 GARCIA C. P.; AZEVEDO, A. B.; ALVES, A. A.; CIRÍACO, A. L. T. ***Digestibilidade de Camas de Frango à Base de Materiais Absorventes Alternativos***. Revista Brasileira de Zootecnia, v.26, nº 3, p.524-527, Viçosa, 1997.

92 HERNÁNDEZ T.; VELÁSQUEZ, L. F. U; RAMOS, A. A. ***Utilização de Resíduos Urbanos como Fertilizantes Orgânicos***. Suelo y Planta, v.2, p.373-383, Madrid, 1992.

93 SANTOS C.C.; BELLINGIERI, P.A.; FREITAS, J.C. ***Efeito da Aplicação de Compostos Orgânicos de Cama de Frango nas Propriedades***

Químicas de um Latossolo Vermelho Escuro Cultivado com Sogro Granífero [Sorghum Bicolor (L.) Moench]. Departamento de Tecnologia, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP. Científica, v.32, nº 2, p.134 -140, Jaboticabal, 2004.

94 ARIELI, A.; PECHT, Y.; ZAMWELL, S.; TAGARI, H. ***Nutritional Adaptation of Heifers to Diets Containing Poultry Litter***. Livestock Production Science, v.28, nº 1, p.53-63, 1991.

95 CEZAR J.S.; GHION E. ***A Cama e sua Importância no Sistema de Criação de Aves em Piso***. In: Semana de Zootecnia, Anais da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da Universidade de São Paulo, v.8, p.141-64, Pirassununga, 1983.

96 EGAÑA J.I.; HAARDT, E.; PIZARRO, E. ***Caracterization Química y Nutricional de Camas y Deyecciones de Aves***. Arquivos de Medicina Veterinária, v.18, nº 1, p.15-22, 1986.

97 VELLOSO L.; ROVERSO, E.; ALVES, B.C.; LOPES, F.L. ***Cama de Frangos como Substituto de Proteína na Engorda de Bovinos em Confinamento***. Boletim da Indústria Animal, v.27/28, nº único, p.337-48, 1970/71.

98 ALBUQUERQUE R. ***Desempenho de Aves para Corte Criadas Sobre Cama de Casca de Vagem de Feijão***. Avicultura Industrial, v.77, nº 935, p.13-6, 1987.

99 ANDRIGUETTO, J M et al. ***Nutrição Animal: As Bases e os Fundamentos da Nutrição Animal. Os Alimentos***. 4.ed. v.1, cap.2, p.309-310, São Paulo: Nobel, 1986.

100 TEIXEIRA, A S. ***Alimentos e Alimentação***. Curso de Especialização por Tutoria a Distância, Módulo 4, Cap. 8, p. 93, Lavras: ESAL, 1991.

101 JARDIM W R. ***Alimentos e Alimentação do Gado Bovino***. Agronômica Seres, Cap. VII, p.82-83, São Paulo, 1976.

102 BHATTACHARYA, A.N.; TAYLOR, J.C. ***Recycling Animal wastes as a Feedstuff: a Review***. Journal of Animal Science, v.41, nº 5, p.1438-57, 1975.

103 MELOTTI L.; LUCCI, C.S.; MORGULLIS, S.C.F.; CASTRO, A.L.; RODRIGUES, P.H.M. ***Degradabilidade Ruminal de Camas de Frangos pela Técnica dos Sacos de Náilon In Situ com Bovinos***. Braz. J. vet. Res. anim. Sci., v.35, nº 2, p.92-95, São Paulo, 1998.

104 CARNEIRO S.L.; ULBRICH, A.C.; FALKOWSKI, T.; CARVALHO, A.; SOARES, D.; LLANILLO, R.F. ***Frango de Corte. Integração Produtor/ Indústria: Uma Renda Bimensal Estável e a Produção de Composto Orgânico na Propriedade***. Redes Emater-PR, Referência para Agricultura Familiar, 2004. Disponível em: <http://www.iapar.br/arquivos/File/zip_pdf/redereferencia/pp_modnortefrango.pdf>. Acesso em 10 Set. 2009.

105 PALHARES J.C.P. ***Uso da Cama de Frango na Produção de Biogás***. Circular Técnica, Embrapa Suínos e Aves, nº 41, Concórdia, SC, 2004.

106 BRASIL. ***Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n.º15 de 22 de dez. 2004***. Diário Oficial da União, 2004b, Seção 1, p.8, Brasília, DF, 2004.

107 AVILA V. S. de; KUNZ, A.; BELLAVER, C.; PAIVA. D. P. de; JAENISCH, F. R.; MAZZUCO, H.; TREVISOL, I.M.; PALHARES, J. C. P.; ABREU, P. G. de, ROSA, P. S. ***Boas Práticas de Frangos de Corte***. Técnica, Embrapa Suínos e Aves, p.28, nº 51, Concórdia, SC, 2007.

108 PATRÍCIO I.S. ***Manejo Sanitário Básico em Granjas de Frangos de Corte*.** In: Conferência APINCO de Ciência e Tecnlogia Avícolas, p.67-77, Campinas, SP, 2001.

109 THIAGO L.R.L.S. de; SILVA, J.M. da. ***Suplementação de Bovinos em Pastejo***. Circular Técnica, Embrapa Suínos e Aves, nº 27, Cap. 3, Campo Grande, 2001.

110 MORENG R.E.; AVENS, J.S.; Katayma, N.M. et al. ***Ciência e Produção de Aves***. Tradução, Ed. Roca, Cap. 6, p.167-168, São Paulo, 1990.

111 PEREIRA J.C.; SILVA, P.R. de; CARVALHO, E.; CECON, P. R. et al. ***Cama de Frango e Suplemento à Base de Microbiota Ruminal em Dietas de Novilhas Leiteiras: Desempenho Produtivo e Avaliação Econômica***. R. Bras. Zootec., v.32, nº 3, p.653-662, 2003.

112 OLIVEIRA R.V.; LANA, R.P.; MALDONADO, F. et al. ***Consumo, Digestibilidade Aparente de Nutrientes e Disponibilidade de Minerais em Ovinos, em Função de Diferentes Níveis de Cama de Frango na Dieta***. R. Bras. Zootec., v.33, nº 4, p.1060-1070, 2004.

113 ROSTON, A J., ***Subsídios para Alimentação Suplementar de Bovinos.*** Coordenadoria de Assistência Técnica Integral. Cap. 2, p.28-29, Campinas 1992.

114 AIELLO, S. E. ***Infecções Generalizadas In: Manual Merk de Veterinária***. Ed. Roca, 8ª Ed, São Paulo, 2001.

115 AVICULTURA INDUSTRIAL. ***Proibido Uso da Cama de Frango***. Disponível em:<http://www.aviculturaindustrial.com.br/site/dinamica.asp?id=8069&tipo_tabela=cet&categoria=manejo>. Acesso em 30 mai. 2009.

116 BRASIL. ***Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n.º15, de 17 de julho de 2001***. Diário Oficial da União, 19 julho. 2001b. Seção 1, Brasília, DF, 2001.

117 FUKAYAMA E.H. ***Características Quantitativas e Qualitativas da Cama de Frango sob Diferentes Reutilizações: Efeitos na Produção de Biogás e Biofertilizante***. Tese de Doutorado em Zootecnia – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Universidade Estadual Paulista, p.98, Jaboticabal, 2008.

118 SANTOS T.M.B. ***Caracterização Química, Microbiológica e Potencial de Produção de Biogás a Partir de Três Tipos de Cama, Considerando dois Ciclos de Criação de Frangos de Corte***. Dissertação Mestrado em Produção Animal - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, p.95, Jaboticabal, 1997.

119 LUCAS, J.J. de; SANTOS, T.M.B. ***Aproveitamento de Resíduos da Indústria Avícola para Produção de Biogás***. Depto. de Engenharia Rural, UNESP, Simpósio sobre Resíduos da Produção Avícola – Concórdia, SC, 12 de abril de 2000.

120 SILVA T.R.; MENEZES, J.F.S.; SIMON, G.A.; SANTOS, C.J.L.; GONÇALVES, J.D.; SANTOS, D.C. ***Uso dos Resíduos da Produção Animal como Fertilizante. Fósforo em Solo Incubado com Cama de Frango***. Anais, Palestras, v.2, Sessão VI, Uso dos Resíduos da Produção Animal como Fertilizante, Embrapa Suínos e Aves, Florianópolis, 2009.

121 WIKIPÉDIA, A ENCICLOPÉDIA LIVRE. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Fertilizante>. Acesso em 12 Set 2009.

122 CHAGAS, W. F. ***Estudo de Patógenos e Metais em Iodo Digerido Bruto e Higienizado para Fins Agrícolas, das Estações de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador e da Penha no Estado do Rio de Janeiro***. Dissertação de Mestrado, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, p.89, 2000.

123 UGUCIONE C.; FELIX, E. P.; ROCHA, G. O.; CARDOSO, A. A. ***Processos Diurnos e Noturnos de Remoção de NO_2 e NH_3 Atmosféricos na Região de Araraquara-SP***. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química – UNESP, Eclet. Quím, v.27, nº Especial, Araraquara, São Paulo, 2002.

124 MORAES, P. B. ; BERTAZZOLI, R. ***Degradação Fotoeletroquímica de Chorume de Lixo Gerado em Aterros Sanitários***. In: III Workshop Brasil-Japão: Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, CORI - Unicamp, v. 1. p. 24-24, Campinas, 2005.

125 BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, A.W.E.J. ***Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais***. CETESB, 1993.

126 LAPOLLI F. R.; BENTO, A.P. ***Remoção de Amônia de Esgotos Tratados em Lagoas de Estabilização Através da Nitrificação pela Biomassa Aderida a Substratos Artificiais, Visando o Reuso do Efluente na Aqüicultura***. Funpesquisa, Relatório Técnico, nº 12, p.45, Florianópolis, 2003.

127 RODRIGUES T. C.; QUEIROZ, J.C.A.; REZENDE, A. R.; ELSHOLZ, O.; OLIVEIRA, A. M. M.; TUBINO, M. ***Monitoramento do Teor de Amônia nos Lagos Existentes no Parque Municipal das Mangabeiras em Belo Horizonte - MG***. Intercursos, v.6, p.158-162, Ituiutaba, MG, 2007.

128 ARAÚJO E.S.; BODDEY, R.M.; URQUIAGA, S.; ALVES, B.J.R. ***Câmera Coletora para Quantificação do N-NH_3 Volatizado do Solo***. Seropedica: Embrapa Agrobiologia, Comunicado Técnico, nº 87, p.4, 2006.

129 LIMA J.E.S.; SOUZA, R.F.S.; de OLIVEIRA, P.; PACHECO, L.P.; LEANDRO, W.M. ***Eficiência na Recuperação de Nitrogênio Amoniacal em Diferentes Doses de Uréia***. Simpósio Internacional Cerrado, ed.9, Anais, Embrapa Cerrados, 2008a, CD-ROOM, Planaltina, DF, 2008.

130 LEITE B.; BERTOLI, A.; LEANDRO, S.; CHIVANGA, B.; ANDRÉ, A. ***Processo de Absorção de Gases na Minimização da Poluição Atmosférica***. Conferência Apresentado no Congresso Regional, IV Región, v.5, p.23-25, Asunción, 2005.

131 GIAROLA D.A. ***Estudo Sobre Amostragem de NH_3 Atmosférico Utilizando o Compósito SiO_2/ZrO_2/Fosfato***. Dissertação de Mestrado em Química dos Recursos Naturais. Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina, 2009.

132 ALFAYA, A. A. S.; GUSHIKEM, Y.; DE CASTRO, S.G.C. ***Silica-Zirconia-Phosphate Composites: a Study of Their Synthesis, Proton Exchange Capacity and Ammonia Gas Adsorption***. Microporous and Mesoporous Materials, v.39, Fac.1-2, p.57-65, Amsterdam, HOLANDA, 2000.

133 da SILVA E.P.; APOLINÁRIO, F.R.; MARIN NETO, A.J. ***Estudo da Viabilidade Técnica de Sistemas Solar Fotovoltaico – Hidrogênio***. Anais, IX Congresso Brasileiro de Energia, p.1940-1945, Rio de Janeiro, 2002.

134 APPLEBY, A.J.; FOULKES, F.R.; ***Fuel Cell Handbook***; Ed. Van Nostrand Reinhold; New York, EUA, 1989.

135 CAMARGO J.C.; CAVALIERO, C.K.; da SILVA, E.P; NETO, A.J.M. ***A Geração Distribuída de Energia Elétrica e as Células a Combustível***. Anais, IV Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, CBPE, São Paulo, 2004.

136 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. ***Tecnologia de Células a Combustível.*** Quim. Nova, v.23, nº 4, p.538-546, 2000.

137 THE COLUMBIA ENCICLOPEDIA. ***Hidrogênio***. Columbia University Press, Ed. 6th, New York, 2001.

138 BOSSEL, U.; ELIASSON, B.; TAYLOR, G. ***The Future of Hydrogen Economy: Bright or Bleak?***. Cogeneration and Distributed Generation Journal, v.18, nº 3, p.29-70, USA, 2003.

139 IMPINNISI, P. R. ; PARANHOS, J. M. R. ; ARPON, E. ***Experiência de Um Ano de Operação de Uma Célula a Combustível de 200 kW***. Anais, XV Seminário Nacional de distribuição de Energia elétrica – SENDI, Salvador, Ba, 2002.

140 LARMINIE. J.; ANDREWS, D. ***Fuel Cell Systems Explained***. 2nd.ed, Ed. John Wiley & Sons, 2003.

141 THE ONLINE FUEL CELL INFORMATION CENTER. ***Fuel Cells. Breaktroug Technologies Institute (BTI)***. Disponível em: <http://www.fuel cells.org/fctypes.htm>. Acesso em nov. 2009.

142 SERPA, L.A.; NOVAES, Y. R.; BARBI, I. ***Experimental Parametrization of Steady – State and Dynamic Models Represented by an Electrical Circuit of a PEM Fuel Cell***. Anais, 7th Congresso Brasileiro de Eletrônica de Potência – COBEP, p.410-145, Fortaleza, CE, 2003.

143 U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. ***Fuel Cell Handbook***. 5. ed., EG&G Services, Parsons, Inc: Science Applications International Corporation, 2000.

144 BOOTH, D. ***Understanding Fuel Cells***. Home Power, nº 35, p.37-40, 1993.

145 NICE, K.; STRIKLAND, J. ***How Fuel Cells Work***. Article 2, Types of Fuell Cells, Disponível em: <http://science.howstuffworks.com/fuel-cell1.htm>. Acesso em 23 ago. 2009.

146 OMAN, H. ***Performance, Life-Cycle, and Emissions of Fuel Cells***. Aeroespace and Eletronic Systems Magazine, IEE, v.17, p.33-37, USA, 2002.

147 LYNNTECH. ***Electrochemical Cell and Bipolar Assembly for an Electrochemical Cell***. Disponível em: <http://www.lynntech.com/>. Acesso em 23 ago. 2009.

148 GOMES NETO, E.H. ***Hidrogênio, Evoluir sem Poluir: A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível***. 1° ed., H_2 Fuel Cell Energy, p.204, Curitiba, 2005.

149 CAMPBELL, J. S.; CRAVEN, P.; YOUNG, P. W.; ***Catalyst Handbook***. Wolfe Scientific Books, p.97, London, 1970.

150 NIELSEN, A.; BOHLBRO, H. ***An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia***. Gjellerup Forlag, p.221, Copenhagen, 1967.

151 BOHLBRO , H. ***Investigation on the Kinetics of the Conversions of Carbon Monoxide with Water Vapor over Iron Oxide Based Catalysts***. 2nd. ed., The Haldor Topsoe Research Laboratory, p.6, Copenhagen, 1960.

152 TWIGG, M. V.; LLOYD, L.; RIDLER, D. E. ***Catalyst Handbook***. Manson Publishing Ltda, p.283, London, 1996.

153 CENBIO. ***Oportunidade de Biocombustíveis Líquidos***. 13.ed, Comunicado Técnico, CENBIO, p. 08-09, 2001.

154 SERPA L.A. ***Estudo e Implementação de um Sistema Gerador de Energia Empregando Células a Combustível do Tipo PEM***. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

155 SILVA, E. P. ***Introdução a Tecnologia e Economia do Hidrogênio***. Ed. UNICAMP, p.204, Campinas, 1991.

156 THE CALIFORNIA HYDROGEN BUSINESS COUNCIL. ***Fuel Cell Handbook***. Disponível em: <http://www.ch2bc.org/FCHandbook/techOver1-1FCDesc.htm>. Acesso em Set. 2009.

157 MACEDO, I.C.; LEAL, M.R.L.V.; RAMOS, J.E.A.S. ***Assessment of gas emissions in the production and use of ethanol in Brazil***. Government of the State of São Paulo, Report of the Secretariat of the Environment, 2004.

158 ***Biohidrogénio: Produção de H_2 Utilizando Cianobactérias.*** Disponível em: <http://deqb.ist.utl.pt/bbio/ 75/pdf/biohidrogenio.pdf>. Acesso em 19 Abr. 2009.

159 CHANG, J.; LEE, K.; LIN, P. ***Biohidrogen Production with Fixed-Bed Bireactors***. Intenational Journal of Hidrogen Energy, v.26, p.1167-1174, 2002.

160 SHREVE R. N.; BRINK Jr.; JOSEPH, A. ***Indústria de Processos Químicos***. 6.ed., Editora Guanabara Dois, p.8, Rio de Janeiro, 1980.

161 ABIQUIM. ***Levantamento de Dados Estatístico, Estudos Específicos sobre Atividades e Produtos***. Anuário Estatístico da Indústria Química Brasileira, 2008. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/abnt/relatorios/abipt_%205.pdf>. Acesso em 20 Abr. 2009.

162 WEISSERMEL, K., ARPE, H. J. ***Industrialle Organische Chemie***. 2nd.ed, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978.

163 PRADO A. C.; SOMMER, E. M.; BONAMIGO, P. R. ***Produção Biológica de Hidrogênio***. Monografia, Graduação, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

164 ABRÃO A. ***Processo para Obtenção de Hidrogênio por Decomposição Catalítica de Amônia para Aplicação em Célula a Combustível***. 1º Encontro sobre Células a Combustível. IPEN, São Paulo, 2003.

165 RIZZO S. M.; ABRÃO, A. ***Síntese dos Nitretos de Urânio, Ferro e Manganês para Uso em Catalisadores***. 6º COGEN, Rio de Janeiro, p.27-31, 1996.

166 BERGAMASCHI, V.S.; CARVALHO, F.M.S.; RODRIGUES, C.; FERNANDES, D.B. ***Preparation and Evaluation of Zirconia Microspheres as Inorganic Exchanger in Adsorption of Copper and Nickel Ions and as Catalyst in Hydrogen Production from Bio-ethanol.*** Chemical Engineering Journal, v.112, p.153-158, 2005.

167 BERGAMASCHI, V.S.; CARVALHO, F.M.S.; RODRIGUES, C.; SANTOS, W.R. ***Synthesis and Characterization of Ni-Cu/ZrO_2 and Co-Cu/ZrO_2 Catalysts Used for Ethanol Steam Reforming.*** Materials Science Forum, v.530-531, p.619-624, 2006.

168 BERGAMASCHI, V.S.; CARVALHO, F.M.S. ***Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Cu and Ni Catalysts Supported on ZrO_2 and Al_2O_3 Microspheres*.** Materials Science Forum, v.591-593, p.734-739, 2008.