

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS – *CAMPUS* CASCAVEL
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

EDERSON PASTOR BUGATTI

**RECUPERAÇÃO DO CÁLCIO CONTIDO EM RESÍDUOS DE INCUBATÓRIO POR MEIO
DE TRATAMENTOS ÁCIDOS**

CASCAVEL – PARANÁ - BRASIL

2016

EDERSON PASTOR BUGATTI

**RECUPERAÇÃO DO CÁLCIO CONTIDO EM RESÍDUOS DE INCUBATÓRIO POR MEIO
DE TRATAMENTOS ÁCIDOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus de Cascavel*, Área de concentração Saneamento Ambiental.

Orientadora: Dra. Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa

CASCADEL – PARANÁ – BRASIL

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

B946r

Bugatti, Ederson Pastor
Recuperação do cálcio contido em resíduos de incubatório por meio de tratamentos ácidos /Ederson Pastor Bugatti. Cascavel, 2016.

32 p.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
Campus de Cascavel, 2016
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na
Agricultura

1. Estabilização química. 2. Fosfato bicálcico. 3. Nitrato de cálcio. I. Costa,
Mônica Sarolli Silva de Mendonça. II. Universidade Estadual do Oeste do
Paraná. III. Título.

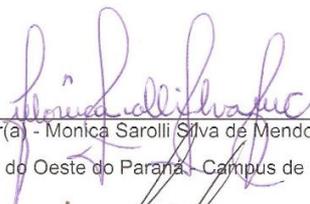
CDD 21.ed. 628
CIP-NBR 12899

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Beijo – CRB 9ª/965

EDERSON PASTOR BUGATTI

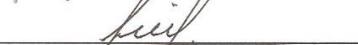
Recuperação do Cálcio Contido em Resíduos de Incubatório por Meio de
Tratamentos Ácidos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos hídricos e saneamento ambiental, linha de pesquisa Saneamento ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



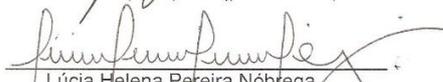
Orientador(a) - Monica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Luiz Antonio de Mendonça Costa

Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) - Bolsista (CNPQ-Bolsista)



Lúcia Helena Pereira Nóbrega

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 3 de outubro de 2016

Ederson Pastor Bugatti, Filho de Rosangela Pastor Bugatti e Milton Hipólito Bugatti, nasceu em Bela Vista do Paraíso, estado do Paraná, no dia 30 de junho de 1988. Em março de 2010 iniciou o curso de graduação de licenciatura plena em Ciências Biológicas, na Universidade Estadual do Norte do Paraná – *campus* Cornélio Procópio, concluindo o curso em fevereiro de 2014. Em abril de 2011, iniciou estágio como iniciação científica no Instituto Agrônomo do Paraná em Londrina – Paraná, desenvolvendo trabalhos na área de microbiologia do solo, trabalhando com indicadores microbiológicos do solo, enzimas, biomassa microbiana e biologia molecular até fevereiro de 2014. Em março de 2014 iniciou o curso de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola nível mestrado, na Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *campus* Cascavel, sendo bolsista da CAPES.

RECUPERAÇÃO DO CÁLCIO CONTIDO EM RESÍDUOS DE INCUBATÓRIO POR MEIO DE TRATAMENTOS ÁCIDOS

RESUMO

A geração de resíduos de incubatório acompanha o expressivo aumento da atividade avícola do Brasil. Em função de ser um resíduo agressivo ao manejo e de difícil recuperação dos nutrientes nele contido, principalmente o cálcio, tratamentos químicos podem ser a solução. Objetivou-se avaliar a viabilidade da recuperação do cálcio contido nos resíduos de incubatório por meio da reação com os ácidos fosfórico e nítrico em diferentes concentrações. Além do rendimento na solubilização do cálcio, determinou-se o pH e a condutividade elétrica da fração líquida provenientes das reações e o rendimento do produto final derivado da liofilização desta fração, provavelmente o fosfato bicálcico e o nitrato de cálcio, ambos produtos comerciais com valores agrônomico e nutricional. Os resultados mais interessantes, considerando o rendimento da solubilização do cálcio, foram obtidos com o uso do ácido fosfórico nas maiores concentrações, ou seja, 100 e 90%, a saber, 84,8 e 78,8%. Para o ácido nítrico, os maiores rendimentos foram obtidos nas concentrações de 100, 90 e 80%, com resultados médios de 72,2, 71,6 e 68,5%, respectivamente. O rendimento do sal proveniente da reação com os ácidos foi de 2,5 e 2,4 toneladas de fosfato bicálcico por tonelada de resíduo de incubatório (massa seca) e 2,0, 1,8 e 1,7 toneladas de nitrato de cálcio por tonelada de resíduo de incubatório (massa seca). Concluiu-se que o ácido fosfórico na concentração de 100% foi mais eficiente na recuperação do cálcio contido nos resíduos de incubatório, embora o ácido nítrico promova uma maior degradação de outros componentes do resíduo de incubatório, o que gera uma fração líquida com maior condutividade elétrica.

Palavras-chave: estabilização química, fosfato bicálcico, nitrato de cálcio

RECOVERY OF CALCIUM IN HATCHERY WASTE THROUGH ACID TREATMENT

ABSTRACT

The generation of hatchery waste has been following the significant increase in poultry activity in Brazil. Due to this waste being aggressive to handle and of difficult recovery of nutrients, especially calcium, chemical treatments may be the solution. This study aimed to assess the feasibility of calcium recovery contained in hatchery waste through reaction with phosphoric and nitric acids in different concentrations. Besides the yield in calcium solubilization, pH and electric conductivity of the liquid fraction from the reaction were determined, as well as the yield of final product derived from lyophilization, probably dicalcium phosphate and calcium nitrate, both products of agronomic, nutritional, and commercial values. The most interesting results considering the yield of calcium solubilization were obtained using phosphoric acid in higher concentrations, i.e. 100 and 90%, namely 84.8 and 78.8%. For the nitric acid, the highest yields were obtained at concentrations of 100, 90, and 80%, with average scores of 72.2, 71.6, and 68.5% respectively. The yield of salt from the reaction with the acid was 2.5 and 2.4 tons of dicalcium phosphate per ton of waste hatchery (dry weight) and 2.0, 1.8 and 1.7 tons of calcium nitrate by tons of hatchery waste (dry mass). It was concluded that phosphoric acid at 100% was more efficient in the recovery of calcium contained in the hatchery waste, although nitric acid promotes further degradation of other components of hatchery waste, which generates a liquid fraction with higher electrical conductivity.

Key-Words: chemical stabilization, calcium phosphate, calcium nitrate.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTAS DE FIGURAS	ix
1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo geral.....	12
2.2 Objetivo específico.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Avicultura de corte	13
3.2 Riscos ambientais e produção de resíduos.....	13
3.3 Resíduo de incubatório	15
3.4 Processos de estabilização do resíduo de incubatório	15
3.4.1 Compostagem	16
3.4.2 Co-digestão anaeróbia.....	17
3.4.3 Tratamento químico do resíduo de incubatório	17
3.5 Produtos obtidos por tratamento químico utilizando ácido fosfórico ou ácido nítrico	18
3.5.1 Fosfato Bicálcico.....	18
3.5.2 Nitrato de cálcio	19
4 MATERIAL E MÉTODOS	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 Ensaio 1: ácido fosfórico	22
5.2 Ensaio 2: ácido nítrico.....	26
REFERÊNCIAS	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Descrição dos tratamentos no ensaio com H_3PO_4 e no ensaio com HNO_3	20
Tabela 2 Valores médios da umidade, pH e CE do resíduo de incubatório <i>in natura</i> antes da reação como ácido fosfórico.....	22
Tabela 3 Valores médios do pH, CE e % rendimento da recuperação de cálcio contido nos resíduos de incubatório em função da concentração de ácido fosfórico utilizado na reação.....	22
Tabela 4 Valores médios da umidade, pH e CE do resíduo de incubatório <i>in natura</i> antes da reação como ácido nítrico.....	26
Tabela 5 Valores médios do pH, CE e % rendimento da recuperação de cálcio contido nos resíduos de incubatório em função da concentração de ácido nítrico utilizado na reação....	26

LISTAS DE FIGURAS

- Figura 1** Análise de regressão em função dos valores médios do rendimento da solubilização do cálcio contido nos resíduos de incubatório e da concentração do ácido fosfórico.....23
- Figura 2** Aspecto do material retido na peneira (fração sólida) após a reação com ácido fosfórico, utilizada para cálculo do rendimento da dissolução da casca de ovo.....24
- Figura 3** Característica visual da fração sólida resultante do peneiramento das reações com ácido fosfórico (100 e 90%) e ácido nítrico (100, 90 e 80%).....27
- Figura 4** Análise de regressão em função dos valores médios do rendimento da solubilização do cálcio contido nos resíduos de incubatório e da concentração do ácido nítrico.....28

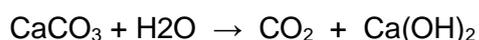
1 INTRODUÇÃO

O crescimento da avicultura, em especial a avicultura de corte, levou a uma demanda por pintainhos de um dia, o que fez com que os incubatórios proliferassem por todo o país. A cadeia avícola no Brasil apresentou nos últimos anos altos índices de crescimento, tendo como consequência aumentos na geração de diversos resíduos, como: cama de frango, gerada em todas as etapas da criação (matrizeiro, avozeiro e galpões comerciais), resíduos do fabrico de rações, aves mortas no sistema, incubatórios, etc.

Em quase todas as etapas existem soluções para o aproveitamento dos resíduos gerados; por exemplo, a cama das várias origens, sendo utilizada tanto “in natura” como compostada na agricultura como fonte de nutrientes e condicionador de solo. Todos os resíduos das fábricas de ração são utilizados para a alimentação de bovinos. As antigas fossas para a deposição das aves mortas no sistema foram substituídas por composteiras, permitindo, dessa forma, o aproveitamento agrícola dessas carcaças.

Entretanto, os resíduos gerados nos incubatórios ainda constituem-se no grande problema da cadeia. Sendo um resíduo de difícil aproveitamento, agressivo ao homem e ao ambiente, foi objeto de estudo de poucos pesquisadores. Matter (2011) trabalhou com a co-digestão de resíduos de incubatório, obtendo resultados promissores quanto à produção de biogás, porém não houve desintegração das cascas em nenhum tratamento avaliado. Bernardi (2011) promoveu a compostagem de resíduos de incubatório misturados a vários outros resíduos da agroindústria e concluiu que o tempo de compostagem variou entre 63 e 84 dias; a autora também destacou que a compostagem mostrou-se eficiente no tratamento de resíduos agroindustriais; os compostos obtidos apresentaram valor fertilizante significativo, podendo ser utilizados como fonte de nutrientes às plantas, mas as cascas de ovos sofreram apenas desintegração física causada pelos revolvimentos frequentes.

A casca de ovo, cuja constituição é de 94 a 96% de CaCO_3 , $\approx 1\%$ de MgCO_3 , $\approx 1\%$ de Ca_3PO_4 , e proteínas, principalmente na forma de glicoproteínas $\approx 4\%$ (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2009) é de difícil decomposição em condições naturais e mesmo após ser submetida aos processos de biodigestão anaeróbia e compostagem. O CaCO_3 é o produto da reação entre o CaO mais o CO_2 ; quando em solução aquosa sofre hidrólise salina, produzindo uma base forte de acordo com a reação:



Dessa reação advém a sua propriedade de neutralizar a acidez de soluções, principalmente do solo, como a utilização de calcário calcítico, magnesiano ou dolomítico rico em CaCO_3 , MgCO_3 e $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, respectivamente. Muito embora o CaCO_3 tenha

baixa solubilidade em água, cerca de $0,01 \text{ g L}^{-1}$, ele é capaz de reagir com ácidos fortes formando sais, que apresentam maior solubilidade em água (ERNANI, 2008).

Sabe-se que as reações do CaCO_3 com ácidos apresentam cinética de reações diferentes, sendo a reação com o $\text{CH}_3\text{-COOH}$ uma das mais rápidas, apresentando como produto de reação o acetato de cálcio. Outros ácidos reagem com o CaCO_3 , porém mais lentamente. Dentre os ácidos que podem reagir com o CaCO_3 , o H_3PO_4 apresenta-se como de interesse, visto que quando o produto for utilizado na agricultura, tem-se a disponibilização de dois nutrientes importantes, o cálcio e o fósforo. Outro ácido de interesse para reação com o CaCO_3 seria o HNO_3 , uma vez que, embora de reação mais lenta, seu produto forneceria cálcio e nitrogênio ao solo.

Além de proporcionar a estabilização química dos resíduos de incubatório, as reações com o ácido fosfórico e o ácido nítrico possibilitam a geração de produtos com valor comercial: o fosfato bicálcico e o nitrato de cálcio, respectivamente. Apesar da necessidade de realização de análises químicas mais refinadas para a determinação da pureza dos produtos mencionados, quimicamente é possível prever sobre o rendimento destes materiais, o que tornaria mais viável economicamente o tratamento químico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Recuperar quimicamente o cálcio contido nos resíduos de incubatório e obter produtos solúveis de interesse agrônômico.

2.2 Objetivo específico

Avaliar a eficiência do uso de ácido fosfórico e ácido nítrico para recuperar o cálcio contido nos resíduos de incubatório em diferentes concentrações de ácido e obter produtos com valor agregado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Avicultura de corte

A avicultura brasileira apresentou uma abrupta expansão em níveis de produção. A atividade antes artesanal dividiu-se em setores altamente tecnificados com o aumento dos níveis de produtividade e qualidade do produto final (BNDES, 2007). Para estabelecer alto rendimento do setor, a criação de sistemas integrados foi decisiva, refletindo na eficiência da conversão alimentar, do peso do animal e da idade para o abate, ao longo dos anos e com a adoção da qualidade sanitária (RIBEIRO, 2006; BRAZILIAN CHICKEN, 2012).

A produção avícola é caracterizada pelo alto investimento tecnológico dentro de cada sistema integrador. Os diferentes setores de integração avícola (avozeiro, matrizeiro, incubatório/nascedouro, aviário e frigorífico), aliados aos setores auxiliares buscam o aperfeiçoamento dos processos envolvidos, objetivando alta produtividade, mantendo os níveis de qualidade exigidos pelo mercado consumidor (CARLETTI FILHO, 2005; RIBEIRO, 2006; OLIVEIRA; NÄÄS, 2012).

O grande investimento em tecnologias contribuiu para que o crescimento atingisse qualidade e eficiência de produção a níveis mundiais (OLIVEIRA; NÄÄS, 2012). Segundo o ABPA (2015), o Brasil é líder mundial na exportação do produto. Em 2015 o país atingiu a marca de 4.304,1 mil de toneladas do produto exportado e manteve a segunda posição de maior produtor mundial, com 12,691 milhões de toneladas de carne de frango produzidos, ficando atrás apenas da China, com produção de 13,00 milhões de toneladas (ABPA, 2015). Dentro do cenário nacional, a região sul se destaca como maior produtora de carne de frango, responsável por 76,66% da exportação desta carne no Brasil, sendo o Paraná o estado que possui a maior participação, 35,7% do total de frangos que são exportados no país, seguidos por Santa Catarina e Rio Grande do Sul, com 23,30% e 17,66%, respectivamente (ABPA, 2015).

A implantação das estratégias na produção de frangos de corte foi vantajosa, proporcionado às empresas maior rendimento em termos de qualidade, diminuição nos custos de abate, padronização da carcaça, além de maior estabilidade na questão do abastecimento e da diminuição dos encargos sociais e trabalhistas (FEREIRA, 2007, NOGUEIRA; ZYLBERSZTAJN, 2019).

Já para o produtor associado, a adoção do sistema de integração proporcionou vantagens, como assistência técnica, diminuição de custos, aumento no rendimento da produção e garantia da comercialização do produto (CARLETTI FILHO, 2005).

3.2 Riscos ambientais e produção de resíduos

A crescente preocupação com as questões ambientais e de saúde pública envolvidas nas atividades agroindústrias têm levantado questões importantes, como a utilização consciente dos recursos naturais e a disposição final dos resíduos gerados durante os processos, a fim de estabelecer uma produção mais sustentável, envolvendo todo o setor de gestão empresarial, social e ambiental (OVIEDO-RONDÓN, 2008).

As novas exigências do mercado interno e mundial referem-se a todo o processo de produção, incluindo, além de qualidade e sanidade do produto, o bem-estar animal e as medidas utilizadas para diminuir os impactos ambientais relacionados com a produção (UBA, 2009).

O conceito “Impacto Ambiental” é definido pela resolução CONAMA 01/86 como:

(...) qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente afetem:

i - a saúde, a segurança e o bem estar da população;

ii - as atividades sociais e econômicas;

iii - a vida;

iv - a qualidade dos recursos ambientais. (BRASIL, 2014)

As alterações ambientais promovidas pela produção de frango de corte estão relacionadas às grandes concentrações de animais em pequenas áreas e ao volume de resíduos gerados durante todo o processo de produção (OVIEDO-RONDÓN, 2008).

Os resíduos gerados nas agroindústrias avícolas são caracterizados por apresentarem em sua composição teores significativos de macronutrientes, como nitrogênio, fósforo e, potássio, e micronutrientes, como zinco e cobre. Além da composição química, o material condicionado pode apresentar uma composição microbiológica diversificada (BERNARDI 2011). A grande diversidade de micro-organismos acelera a decomposição do material orgânico, ocasionando a emissão de partículas e compostos voláteis. A emissão de amônia, gás sulfídrico e outros compostos orgânicos caracterizam os odores desagradáveis quando se inicia o processo de decomposição do material (TERZICH et al., 2000). O risco à saúde pública e impactos ambientais, como contaminação de solo, ar, águas superficiais e lençóis freáticos, podem ser consequências da disposição inadequada destes resíduos (SEIFFERT, 2000; TERZICH et al., 2000; OVIEDO-RONDÓN, 2008).

Os resíduos comuns à produção integrada são as camas utilizadas para criação de matrizes e dos animais para o abate, animais mortos, efluentes líquidos, resíduos de flotor e os resíduos dos incubatório (BERNARDI, 2011).

Uma das grandes preocupações da indústria avícola é a elaboração de procedimentos para o manejo adequado do resíduo de incubatório. Por se tratar de um material perecível, ele está suscetível à disseminação de micro-organismos patogênicos, podendo ocasionar riscos a saúde pública e ao meio ambiente (NUNES, 2005). Ainda segundo Nunes (2005), o desenvolvimento de processos que possibilitem a redução dos

fatores que contribuem para sua alta carga poluidora, concentração de micro-organismos nocivos à saúde pública e a elaboração de critérios que visam à biossegurança, é de essencial importância para garantir a eficiência e a expansão econômica do setor avícola.

3.3 Resíduo de incubatório

O incubatório é a unidade produtiva da agroindústria avícola responsável pelo desenvolvimento embrionário de ovos férteis. Após 21 dias, os pintainhos nascem e passam por uma triagem, em que classificados e vacinados. Os pintainhos de um dia são transportados em caixas para as granjas dos produtores rurais da integradora, que criam as aves sob acompanhamento veterinário e técnico até atingirem o peso necessário para o abate (BERNARDI, 2011). Durante o processo de incubação ocorrem perdas que podem variar de 8% a 12% dos ovos destinados à produção dos pintainhos, produzindo uma quantidade significativa de resíduos (NUNES, 2005). O material é constituído de refugos da eclosão de ovos, ovos inférteis, ovos não eclodidos, natimortos e animais com má formação embrionária. Estima-se que a cada 68.000 ovos destinados à produção de pintainhos seja gerada uma tonelada de resíduos. A grande produção destes resíduos e o seu alto poder poluidor fazem necessário um gerenciamento específico, que se utiliza de procedimentos que visam minimizar os impactos ambientais e na saúde do homem (ARAÚJO; ALBINO, 2011).

Um dos grandes problemas para a indústria avícola é a dificuldade de processamento e armazenagem do resíduo incubatório. O material possui alto teor de umidade e facilidade para se decompor, que o caracteriza como um excelente substrato para o desenvolvimento de micro-organismos patogênicos (ARAÚJO; ALBINO, 2011). Portanto, torna-se um motivo de preocupação para a indústria e diferentes órgãos ligados ao meio ambiente e sanitaristas, que se preocupam com a melhor forma para o tratamento e sua disposição final.

O manejo inadequado do resíduo pode representar riscos à saúde e ao bem-estar público, uma vez que o material é fonte de agentes infecciosos, como Salmonela, Pseudomonas, Clostridium entre outras. Outra característica do resíduo é a emissão de gases, como gás sulfídrico e outros compostos orgânicos voláteis, além de que o material pode promover o desenvolvimento de vetores, como insetos, vermes e pequenos roedores (ARAÚJO; ALBINO, 2011).

3.4 Processos de estabilização do resíduo de incubatório

O manejo e a destinação final do resíduo de incubatório são alguns dos principais problemas da produção avícola (NUNES, 2005). A disposição inadequada dos resíduos pode acarretar em alterações ambientais, provocando contaminação do solo e lençol

freático (GLATZ, et al., 2011). Os métodos empregados no tratamento têm como objetivo a estabilização biológica e química do material, diminuindo sua agressividade ambiental, além de gerarem subprodutos que possuem grande valor agrônômico, como substratos provenientes da compostagem e biofertilizantes (NUNES, 2005; ARAUJO; ALBINO, 2011). Segundo a Lei no 12.300, é proibida a utilização de resíduos sólidos “in natura” como insumo agrícola.

Estudos que possibilitem a otimização dos processos de tratamento são o grande alvo dos pesquisadores e das próprias indústrias, já que com a crescente expansão do setor, o volume dos resíduos gerados aumentou significativamente. Os processos convencionais demandam tempo e área de implantação relativamente grande para comportar a quantidade de resíduos produzidos diariamente (PALHARES, 2005).

Na literatura são encontrados alguns métodos adotados para o tratamento do resíduo de incubatório, como a compostagem e a co-digestão anaeróbia (GLATZ, et al., 2011) e, como procedimento alternativo, tem-se a estabilização química.

3.4.1 Compostagem

A utilização do método de compostagem revela-se opção viável para o tratamento do resíduo. Esta é apresentada como alternativa sustentável para o manejo e a reciclagem de resíduos sólidos orgânicos e tem como finalidade a produção de composto orgânico, utilizado para adubação na agricultura (BERNARDI, 2011).

A compostagem é um processo controlado, realizado por micro-organismos aeróbios que irão transformar a matéria orgânica em substâncias húmicas e estabilizadas (KIEHL, 1985; MAGALHÃES, 2006). Esse método deve respeitar alguns fatores que influenciam o seu desempenho, como: pH, aeração, umidade, temperatura, tamanho das partículas, relação C:N, diversidade e carga de micro-organismos. O processo, quando realizado de maneira correta, irá refletir na qualidade do composto final e no tempo de estabilização do material (FIALHO et al., 2010).

Aires et al. (2011), em estudos com a compostagem de resíduos de incubatório e frangos de corte, observou que o material possui características altamente compostáveis, seja de forma separada ou em misturas com outros resíduos. Segundo os autores, há necessidade de adicionar uma fonte de carbono extra para que se obtenha uma relação C/N de 20 a 22:1, o que irá refletir na eficiência do processo e na qualidade do produto final.

Segundo Bernardi (2011), a compostagem do resíduo de incubatório é uma alternativa viável do ponto de vista ambiental, com relação a sua destinação e sua disposição adequada. Ao final do processo é obtido um composto orgânico com grande potencial fertilizante, passível de utilização na produção agrícola.

3.4.2 Co-digestão anaeróbia

Outra técnica que vem sendo difundida por pesquisadores para o tratamento dos resíduos de incubatório é a co-digestão anaeróbia (NASCIMENTO, 2011). Segundo o mesmo autor, a implantação de um sistema de co-digestão no local de produção do resíduo é vantajosa, pois se trata de um método eficiente na produção de biogás, diminuindo os custos relativos com energia dentro dos setores de produção do incubatório.

A co-digestão anaeróbica é um processo em que vários resíduos orgânicos são misturados e levados a um biodigestor. O método tem como princípio a degradação e a estabilização do material orgânico realizadas por micro-organismos, sob condições anaeróbicas, para produção de metano e biofertilizante (AUGUSTO, 2009; ALVAREZ et al., 2010).

Existem dois tipos básicos de biodigestores: biodigestores de batelada, em que cargas de resíduos são colocadas para o início do processo de biodigestão, e uma vez que o processo se completa os produtos finais são removidos e uma nova carga de resíduo é realizada. Já os biodigestores de fluxo contínuo, que envolvem alimentação regular de resíduos, mantendo uma produção constante de biogás e biofertilizantes, é mais recomendado para operações em grandes escalas (NASCIMENTO, 2011).

O tempo de retenção e a eficiência do processo são determinados por fatores como temperatura, pH, concentração de sólidos totais, relação C:N, entre outros. Essas condições irão refletir na produção do biogás e na qualidade do biofertilizante ao final do processo (NASCIMENTO, 2011).

Com relação aos resíduos de incubatório, Matter (2011) avaliou diferentes águas residuárias, todas provenientes do processo de abate do frango de corte, em processo de co-digestão. Apesar da produção de biogás e biofertilizante terem sido viáveis para minimizar os efeitos poluidores do resíduo no meio ambiente, concluiu-se que há necessidade de proceder a uma separação da fração sólida antes de submeter os resíduos aos biodigestores. Esta conclusão baseou-se no fato do resíduo apresentar difícil manuseio, e mesmo as partículas pequenas das cacas de ovos (CaCO_3) não sofreram degradação durante o processo, ocasionando a sedimentação desse material, que acarretou em entupimento e diminuição do espaço útil do biodigestor.

3.4.3 Tratamento químico do resíduo de incubatório

A casca representa 10% do peso do ovo; assim, o resíduo é gerado em grande quantidade no setor responsável pela incubação dos ovos férteis que irão gerar os pintainhos de um dia (OLIVEIRA et al., 2009; BERNARDI, 2011).

A sugestão como alternativa viável para a produção de compostos com alto valor agronômico e nutricional para a produção de suplementos da alimentação animal, esses compostos são obtidos a partir da conversão do CaCO_3 com H_3PO_4 e HNO_3 em CaHPO_4 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, essa técnica utiliza equipamentos simples e reagentes facilmente encontrados (OLIVEIRA, et al., 2009). A reação de conversão do CaCO_3 com ácido fosfórico e ácido nítrico é eficaz, e se demonstra viável para a obtenção dos compostos com alto valor agronômico e zootécnico (GOMES, et al. 2012).

Reciclagem de casca de ovo contida no resíduo de incubatório pode não só ser visto como fator-chave para impulsionar o desempenho econômico, mas também representa uma opção eficaz para usar com segurança os materiais descartados e reduzir, ao mesmo tempo, os riscos de agentes patogênicos, devido à ampla quantidade de microrganismos, bem como os custos da eliminação no ambiente. Vale ressaltar que a ampla e integrada política de gestão de resíduos envolve uma combinação de fatores sócio econômicos, políticos, institucionais e culturais, bem como aspectos ambientais e de saúde pública (GLATZ et al., 2011).

3.5 Produtos obtidos por tratamento químico utilizando ácido fosfórico ou ácido nítrico

3.5.1 Fosfato Bicálcico

No Brasil, a fonte mais utilizada para rações é o fosfato bicálcico, porém tem custo muito elevado, chegando a ser responsável por 75 a 85% do valor final de uma mistura mineral de boa qualidade (SANTANA, 2013).

Rosati (2009) explica que a deficiência mineral nos animais de corte é decorrente da deficiência de minerais no solo. Dentre estes elementos minerais destaca-se o P, mineral essencial no crescimento dos animais, cuja contribuição representa 1% do seu peso vivo. O P é essencial para a formação no peso médio por unidades a partir da disponibilização de fosfolipídios como lecitinas e cefalinas e estimulação dos metabolismos energéticos, nas estruturas de adenosina di e trifosfato (ADP e ATP). A deficiência de P pode acarretar na deficiência no crescimento e afetar aspectos reprodutivos e de fertilidade dos animais.

Embora a deficiência do cálcio (Ca) nas pastagens seja rara, limitando-se às regiões tropicais, dado que as forrageiras encerram em seus tecido concentrações adequadas, os níveis de Ca nas forrageiras que não declinam com a maturidade e a senescência das plantas. Uma dieta pobre neste nutriente pode ocasionar sérios problemas no rebanho, principalmente em animais jovens, como deficiência na formação dos ossos, raquitismo e alterações no crescimento do animal, enquanto que a deficiência severa pode reduzir a lactação, diminuindo a produtividade de leite nas vacas, também podendo levar a

manifestação de convulsões no animal (ROSA, 1994). A situação antagônica estabelecida entre a responsabilidade de atender o mercado consumidor e a carência de nutrientes essenciais como P e Ca abre a necessidade de alternativas capazes de preencher esta lacuna (MARTINHO, 2014).

3.5.2 Nitrato de cálcio

O N não é um constituinte comum das rochas terrestres, devido à elevada solubilidade dos sais nitrogenados. Este elemento é encontrado apenas em depósitos de sais localizados no Chile, na Bolívia e no Peru (salitre do Chile- NaNO_3), ou nos desertos da Índia, da Pérsia e do Egito (salitre de Bengala- KNO_3). No solo, o N ocorre em três formas principais: N orgânico (integrante da matéria orgânica do solo, não disponível para as plantas), N amoniacal fixado pelas matérias argilosas (gradualmente disponibilizado para as plantas) e compostos solúveis, íons de amônio e nitrato (o N prontamente disponível para as plantas) (KIKUTI, 2014).

O nitrogênio é o elemento que as plantas necessitam em maior quantidade. Porém, devido à multiplicidade de interações químicas, biológicas e à facilidade de se perder por volatilização e lixiviação, torna-se dependente das condições ambientais. Quanto ao seu efeito no rendimento das culturas, o N é o elemento que apresenta maiores dificuldades de manejo na produção agrícola, mesmo em propriedades tecnicamente orientadas (COSTA et al., 2010; DELGADILLO-VARGAS et al., 2016).

As plantas, de modo geral, respondem bem à adubação nitrogenada, sendo o efeito externo do nitrogênio mais visível a vegetação verde e abundante. As formas em que o N se apresenta nos adubos nitrogenados são: nítricas como nitrato de cálcio, na forma amoniacal ou ambas, como é o caso do nitrato de amônia, orgânica, amídicas e ureia (EPSTEM; BLOOM, 2006).

Pesquisas apontam a melhoria da produção da alface a partir da adubação nitrogenada. O nitrato de cálcio vem sendo utilizado em cobertura para suprir a necessidade de nitrogênio e cálcio. Trabalhos realizados em diferentes culturas utilizando o nitrato de cálcio mostram resultados satisfatórios. Zañón Júnior et al. (2005), em pesquisa com couve da Malásia, concluíram que o nitrato de cálcio promoveu melhor produção em relação a ureia. Martínez et al. (2013) observaram que o nitrato de cálcio proporcionou maior rendimento de frutos de tomate. Cortez et al. (2009) concluíram que o aumento das doses de nitrato de cálcio proporcionaram melhores resultados na produção da alface. O nitrato de cálcio e fertilizantes, como o fosfato monoamônio (MAP), são fertilizantes mais caros do que as outras fontes dos mesmos nutrientes, e são mais utilizados em sistemas de agricultura que possuem um alto nível tecnológico (EMBRAPA, 2010).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo de incubatório (RI) foi cedido pela usina de compostagem Agregare (Cascavel – PR). Cascas de ovos, invólucro do embrião, ovos não eclodidos e pintainhos mortos caracterizavam a composição do resíduo. Todas as análises do experimento foram realizadas nas dependências do Laboratório de Análises de Resíduos Agroindustriais (LARA) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Cascavel – PR).

Imediatamente após a chegada do RI ao LARA, foram coletadas cinco amostras para determinar a umidade do material por gravimetria, em estufa de circulação de ar a 105 °C, até peso constante. Também foram preparadas, em béqueres, cinco soluções aquosas na proporção de 10 g de RI e 50 mL de água destilada, as quais foram agitadas em mesa agitadora a 160 rpm durante 30 minutos, ficando em repouso por mais 30 minutos para, então, terem o pH e a condutividade elétrica (CE) aferidos. As leituras foram realizadas por meio de um pHmêtro de bancada (TECNAL®, modelo TEC-3MP) e um condutivímetro de bancada (MS Tecnopon®, modelo mCA 150).

A umidade, pH e CE do RI foram $63,37 \pm 2,11\%$, $8,25 \pm 0,30$ e $0,29 \pm 0,02 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Foram conduzidos dois ensaios para o tratamento químico dos RI.

No primeiro ensaio, utilizou-se ácido fosfórico (H_3PO_4) e, no segundo ensaio, ácido nítrico (HNO_3). As concentrações de cada ácido em cada ensaio definiram os tratamentos, os quais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Descrição dos tratamentos no ensaio com H_3PO_4 e no ensaio com HNO_3

Tratamentos	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
Primeiro ensaio					
Resíduo de incubatório (g)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Volume de H_3PO_4 (mL)	25,0	22,5	20,0	17,5	15,0
Água destilada (mL)	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Concentração de ácido (%)	100	90	80	70	60
Segundo ensaio					
Resíduo de incubatório (g)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Volume de HNO_3 (mL)	25,0	22,5	20,0	17,5	15,0
Água destilada (mL)	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Concentração de ácido (%)	100	90	80	70	60

As reações químicas ocorreram em elenmayers de vidro, com volume útil de 500 mL. Após serem adicionados a água destilada e o respectivo ácido ao RI, os elenmayers foram agitados manualmente por aproximadamente 2 min. A agitação manual foi para evitar o transbordamento da mistura, sendo tal processo realizado no interior de uma capela para impedir a inalação dos gases liberados pelas reações.

Após o preparo dos dois ensaios, as misturas ficaram em reação por 21 horas. Na sequência, todos os erlenmeyers receberam 50mL de água destilada e foram agitados em mesa shaker, a 160 rpm durante 20 min, para facilitar o desprendimento da mistura da parede interna dos recipientes.

Posteriormente, as misturas foram submetidas a um processo de peneiramento (121 mesh), a fim de separar a fração sólida com granulometria superior à malha da peneira. Os sólidos grosseiros retidos pela peneira foram lavados com 150mL de água destilada para extrair todo o produto remanescente e, na sequência, acondicionados em latinhas identificadas e com peso conhecido, para determinação da umidade com auxílio de estufa a 105 °C até atingirem peso constante. As amostras secas foram pesadas em balança de alta precisão para calcular o rendimento a partir da diferença de massa seca.

As frações que atravessaram a peneira foram armazenadas em béqueres de 250 mL, sendo posteriormente homogeneizadas para aferir o pH e a CE.

Os tratamentos que apresentaram os melhores resultados estatísticos de rendimento foram reproduzidos com três repetições para mensurar o rendimento dos produtos formados pelos tratamentos ácidos.

As soluções aquosas foram armazenadas em béqueres e encaminhadas à estufa, a 45 °C durante 72 horas, com o objetivo de evaporar o excesso de água. Posteriormente, as amostras foram liofilizadas (Terroni®, Enterprise II) e pesadas em balança de alta precisão, para efetuar o cálculo de rendimento do fosfato de cálcio (primeiro ensaio) e do nitrato de cálcio (segundo ensaio).

O experimento foi conduzido sob as premissas do delineamento inteiramente casualizado (PIMENTEL-GOMES; GARCIA, 1990), tendo cada ensaio cinco tratamentos com quatro repetições. Os resultados foram submetidos à ANOVA e analisados mediante o teste de comparação múltipla de médias de Tukey, a 5% de significância. Por fim, foi aplicada a técnica de regressão para determinar um modelo estatístico capaz de descrever o rendimento do tratamento ácido nas condições estabelecidas no experimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio 1: ácido fosfórico

A reação da casca do ovo com o ácido fosfórico se deu da seguinte forma:



Os resultados referentes às análises de umidade, pH e CE do resíduo de incubatório *in natura*, antes da reação do ácido fosfórico são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Valores médios da umidade, pH e CE do resíduo de incubatório *in natura* antes da reação como ácido fosfórico

Amostras	Umidade (%)	Ph	C.E.
1	62,83	8,48	0,31
2	63,46	8,12	0,28
3	66,76	8,23	0,30
4	60,96	8,59	0,28
5	62,86	7,82	0,26
Média	63,37	8,25	0,29
Desvio Padrão	2,11	0,30	0,02

Os resultados referentes ao tratamento químico dos resíduos de incubatório utilizando diferentes concentrações de ácido fosfórico são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Valores médios do pH, CE e % rendimento da recuperação de cálcio contido nos resíduos de incubatório em função da concentração de ácido fosfórico utilizado na reação

Concentração Ácido fosfórico (%)	pH	CE	% rendimento
100	1,54 c	4,27 a	84,8 a
90	1,57 c	4,09 a	78,8 ab
80	2,07 b	3,38 b	69,0 bc
70	1,97 b	3,09 b	58,2 cd
60	2,33 a	2,45 c	52,7 d

Considerando os resultados obtidos e apresentados na Tabela 3 e submetendo-os à análise de correlação, observou-se que quanto maior a concentração de ácido fosfórico utilizado para a recuperação do cálcio contido no RI, menores os valores de pH ($r=-0,93$), maiores os valores de CE na mistura ($r=0,99$) e, desta forma, maior o rendimento da reação, ou seja, mais cálcio é recuperado dos RI ($r=0,99$).

Com relação ao pH do produto da reação entre o ácido fosfórico e o resíduo de incubatório, principalmente nas concentrações de 100% e 90%, pode-se inferir sobre a possibilidade da reutilização da fração líquida resultante da reação, submetendo nova

quantidade de resíduo de incubatório à fração líquida resultante da primeira reação. Esta possibilidade diminuiria os custos do tratamento, fator importante na adoção da tecnologia. Ainda assim, a cada reutilização a quantidade de água presente no RI diminuiria a eficiência da recuperação do cálcio, como pode ser observado nos valores da % de rendimento, ou seja quanto menor a concentração do ácido, menor o rendimento da recuperação do cálcio contido no RI.

Caso o tratamento químico dos RI ocorresse nas próprias Usinas de Compostagem (UC), onde atualmente ocorre a estabilização deste material, a fração líquida resultante da reação com o ácido fosfórico, em função de sua acidez, teria uma aplicação direta nas próprias leiras. Zhang e Sun (2016) utilizaram vinagre de bambu durante a fase termofílica das leiras de compostagem, pois este pode neutralizar a emissão de amônia e reduzir a volatilização de N, aumentando, portanto, a retenção de N no composto final.

Os valores da CE apresentados na Tabela 3 confirmam a maior solubilização dos componentes do RI, principalmente o CaCO_3 , que, ao reagir com o ácido fosfórico forma sais (GOMES et al., 2012) o que conseqüentemente aumenta a CE. Considerando o cenário das unidades de compostagem (UC), a maior CE indica que uma maior quantidade de nutrientes seria acrescentada às leiras de compostagem, no caso da aplicação da fração líquida resultante da reação, o que aumentaria o valor agrônômico do composto final.

O maior rendimento, considerando a solubilização e conseqüente recuperação do cálcio contido nos RI ocorreu nas maiores concentrações do ácido fosfórico, ou seja, 100 e 90%. Em função disso, a análise de regressão aplicada resulta em uma equação de primeiro grau, pois quanto maior a concentração do ácido, maior o rendimento (Figura 1).

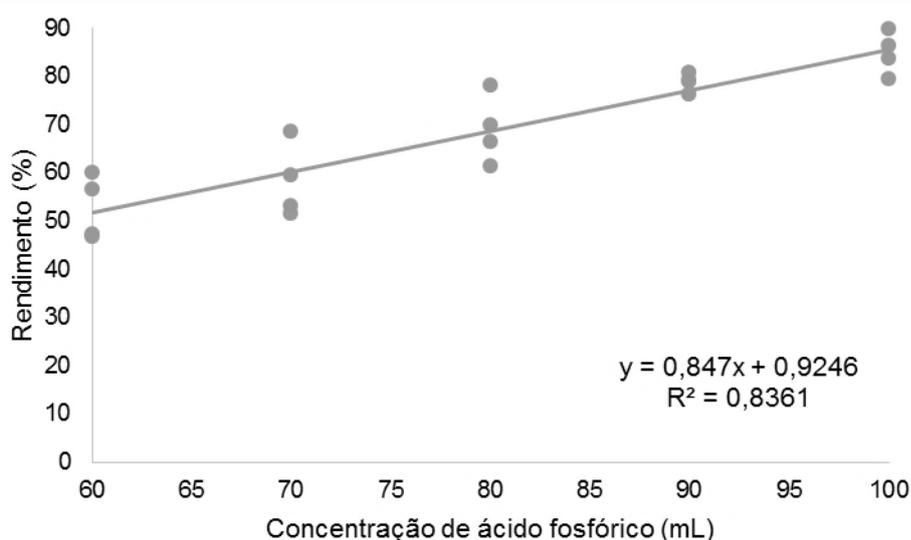


Figura 1 Análise de regressão em função dos valores médios do rendimento da solubilização do cálcio contido nos resíduos de incubatório e da concentração do ácido fosfórico.

Ainda considerando os rendimentos obtidos, deve-se mencionar que a membrana da casca de ovo não foi degradada com a presença do ácido, em nenhuma das concentrações

avaliadas. O que se observou foi sua maior degradação, praticamente de 100%, da casca do ovo nas concentrações de 100 e 90%, como pode ser visualizado na Figura 2.



Figura 2 Aspecto do material retido na peneira (fração sólida) após a reação com ácido fosfórico, utilizada para cálculo do rendimento da dissolução da casca de ovo

O material retido na peneira (fração sólida) no caso dos tratamentos 100 e 90% é praticamente constituído pela membrana da casca de ovo. Este material é rico em proteínas e tem sido amplamente estudado em função de suas propriedades. Silva et al. (2012) avaliaram e comprovaram efeitos positivos do uso da membrana em mistura com amido e outros constituintes na elaboração de filmes para superfícies de revestimento de embalagens que estejam em contato com alimentos. Oliveira et al. (2009) propõem a produção de hidrolisado e de concentrado proteico a partir da membrana da casca de ovos, considerando 80% de rendimento. Os autores destacam ainda que os hidrolisados proteicos são geralmente utilizados para modificar propriedades funcionais de alimentos e em alimentos dietéticos, como fonte de pequenos peptídeos e aminoácidos. Já os concentrados proteicos aparecem como uma solução plausível para a crescente procura por alimentos proteicos, uma vez que proporcionam grande percentual de proteínas, numa ingestão relativamente pequena de alimento (em termos volumétricos), possuindo menor percentual de ingestão de outros nutrientes, particularmente os lipídeos.

Como os maiores rendimentos estatisticamente significativos ocorreram apenas entre as concentrações de 100 e 90%, foram considerados apenas estes tratamentos para proceder à determinação do rendimento da produção do sal (provavelmente fosfato mono e bicálcico), resultante da reação entre o RI e o ácido fosfórico. Durante T₁, ou seja, o ácido fosfórico na concentração de 100% apresentou uma produção de 40,36 g ± 0,63, enquanto T₂ no qual a concentração do ácido fosfórico foi de 90%, obteve produção de 38,77 g ± 0,31.

Os rendimentos obtidos são interessantes. Em termos reais, pode-se, em função dos resultados encontrados, estimar que cada tonelada de resíduo de incubatório (MS) gerará em média 2,5 toneladas do sal, fosfato mono ou bicálcico, quando em reação com o ácido fosfórico em concentração de 100%. Para a reação com o ácido fosfórico a 90% de concentração, esse rendimento foi de 2,4 toneladas. Considerando um valor de R\$ 1.300,00 pela tonelada do fosfato bicálcico (obtida em 09/09/2016), cada tonelada de RI (MS) ou aproximadamente 1,58 toneladas de RI (MN) renderão, em média, R\$ 3.250,00 e R\$ 3.120,00 nas concentrações de 100 e 90%, respectivamente. Claramente, há de se enfatizar que há necessidade de realização de análise específica para constatação da pureza do sal obtido.

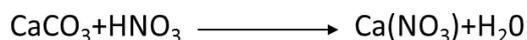
Obviamente, tem-se que considerar as impurezas presentes no sal obtido, uma vez que, além da casca de ovo, estavam presentes outros componentes no RI. Mesmo assim, o rendimento é expressivo. Também há de se observar que não foi realizada uma análise específica para constatação da composição química do sal obtido na reação dos RI com o ácido fosfórico, o que torna a discussão ainda muito especulativa. No entanto, pode-se constatar ao menos um potencial de utilização do sal gerado como fonte alternativa do fosfato mono ou bicálcico.

Teixeira et al. (2005) citaram que a utilização de fosfato monobicálcico no Brasil é recente e o número de pesquisas utilizando esta fonte é incipiente. O fosfato monobicálcico é resultante da reação do ácido fosfórico com o concentrado apatítico, em condições que favorecem a evaporação do flúor. É um produto que se caracteriza pela maior presença de fosfato monocálcico, cuja característica é a alta solubilidade em água. Possui, no mínimo, 20% de fósforo, relação mínima fósforo/flúor de 60/1 e máxima de cálcio/fósforo de 1,15/1. Portanto, pode se tornar uma fonte viável para alimentação de monogástricos com a finalidade de balancear os níveis de cálcio e de fósforo das rações.

Caso as características do sal obtido não sejam compatíveis com a possibilidade de utilização como aditivo em ração para animais, certamente haverá possibilidade de utilização no solo como fonte de fósforo e cálcio. Viégas, Miranda e Freire (1970) realizaram quatro ensaios de adubação do milho com diversos fosfatos na presença de NK entre 1961-62, em diferentes localidades do estado de São Paulo. No conjunto dos quatro ensaios e dos seis fosfatos estudados, as doses de 60 e 120 kg/ha⁻¹ de P₂O₅ total proporcionaram aumentos de, respectivamente, 24 e 35 por cento. Os autores relatam que, na média das duas doses, o aumento devido ao superfosfato simples correspondeu a 1030 kg/ha de grãos e concluem que, atribuindo-se valor 100 a esse aumento, os índices referentes aos outros fosfatos seriam: superfosfato triplo, 98; fosfato bicálcico, 71; fosfato Alvorada, 51; fosforita de Olinda, 50; apatita de Araxá, 40.

5.2 Ensaio 2: ácido nítrico

A reação da casca do ovo com o ácido nítrico se deu da seguinte forma:



Os resultados referentes à umidade, pH e CE do resíduo *in natura* antes da reação com o ácido nítrico são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Valores médios da umidade, pH e CE do resíduo de incubatório *in natura* antes da reação com o ácido nítrico

AMOSTRA	Umidade (%)	p.H	C.E.
1	55,33	7,16	0,22
2	56,08	7,38	0,2
3	55,25	7,27	0,2
4	50,72	7,32	0,17
5	54,98	7,4	0,22
Média	54,47	7,31	0,2
DVP	2,14	0,1	0,02

Os resultados referentes ao tratamento químico dos resíduos de incubatório utilizando diferentes concentrações de ácido nítrico são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Valores médios do pH, CE e % rendimento da recuperação de cálcio contido nos resíduos de incubatório em função da concentração de ácido nítrico utilizado na reação

Concentração Ácido nítrico (%)	pH	CE	% rendimento
100	0,50 c	12,3 a	72,2 a
90	0,56 bc	11,1 ab	71,6 a
80	0,99 b	8,8 bc	68,5 ab
70	3,40 a	6,5 cd	65,5 bc
60	3,51 a	6,1 d	62,8 c

A exemplo do que foi observado com os resultados obtidos na reação com ácido fosfórico, ao submeter os resultados da Tabela 4 à análise de correlação, observou-se que quanto maior a concentração de ácido nítrico utilizado para a recuperação do cálcio contido no RI, menores os valores de pH ($r=-0,92$), maiores os valores de CE na mistura ($r=0,98$) e maior o rendimento da reação, ou seja, mais cálcio é recuperado dos RI ($r=0,98$).

Os valores de pH da fração líquida resultante da reação entre os RI e o ácido nítrico foram menores nas três primeiras concentrações do ácido (100, 90 e 80%) e maiores nas duas últimas (70 e 60%) quando comparados aos valores obtidos na reação com ácido fosfórico (Tabela 3). Este resultado pode permitir maior rendimento do reaproveitamento da

fração líquida resultante da reação dos RI com o ácido nítrico do que com o ácido fosfórico, considerando as três primeiras concentrações utilizadas.

Os valores médios da CE observados na fração líquida resultante da reação dos RI com o ácido nítrico foram também superiores aos obtidos na reação com ácido fosfórico em todas as concentrações avaliadas. Entretanto, deve-se mencionar que os rendimentos da dissolução do cálcio das cascas de ovo no ensaio com o ácido nítrico foi menor do que o observado no ensaio com ácido fosfórico. Portanto, pode-se inferir que a maior CE observada na reação dos RI com o ácido nítrico provavelmente foi proveniente de uma maior degradação da membrana da casca de ovo. Esta afirmação advém da observação de que a membrana encontrava-se mais tenra e se deformava com mais facilidade com a força da ação de peneiramento. Também é provável que a reação com ácido nítrico tenha sido mais eficiente na degradação de outros componentes do RI além da membrana.

Na Figura 3 pode-se observar a diferença visual da fração sólida (principalmente membrana) resultante do peneiramento.



Figura 3 Característica visual da fração sólida resultante do peneiramento das reações com ácido fosfórico (100 e 90%) e ácido nítrico (100, 90 e 80%). Da esquerda para a direita: 100 e 90% ácido fosfórico; 100, 90 e 80% ácido nítrico.

Visualmente, percebe-se diferença tanto na coloração da fração sólida resultante das reações do RI com os ácidos fosfórico e nítrico, como na presença de maior ou menor quantidade de casca de ovo em função das concentrações. Provavelmente a reação com os diferentes ácidos provocou alteração na composição das membranas. Estas alterações necessitam ser avaliadas para estabelecer possibilidade de aproveitamento das membranas para os diferentes fins já mencionados em literatura.

Os rendimentos estatisticamente maiores considerando a solubilização e consequente recuperação do cálcio contido nos RI ocorreu nas concentrações de 100, 90 e 80% do ácido nítrico. Em função disso, a análise de regressão aplicada resulta em uma equação de primeiro grau, pois quanto maior a concentração do ácido, maior o rendimento (Figura 4).

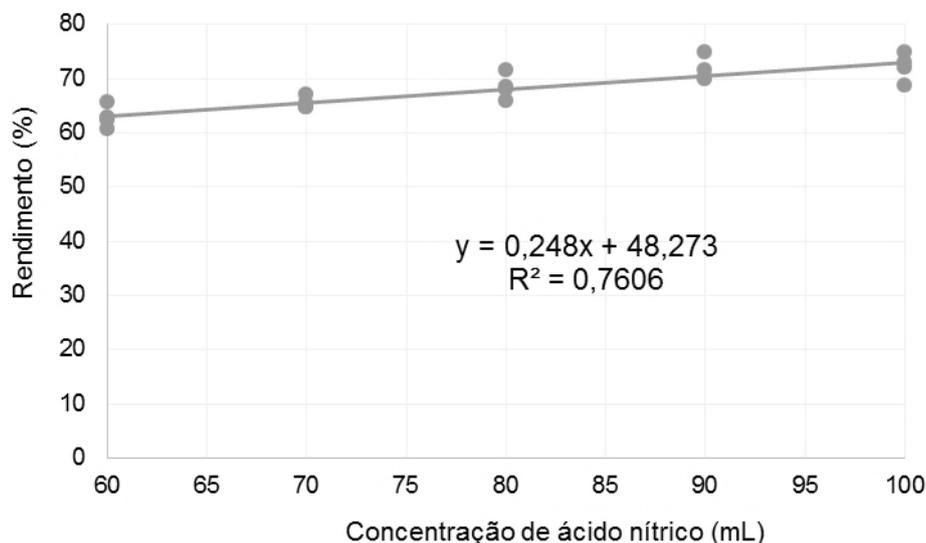


Figura 4 Análise de regressão em função dos valores médios do rendimento da solubilização do cálcio contido nos resíduos de incubatório e da concentração do ácido nítrico.

Considerando as equações de regressão obtidas no ensaio 1 (Figura 1) e no ensaio 2 (Figura 4), observa-se que o coeficiente angular na Figura 1 é maior do que o coeficiente angular na Figura 4. Isto revela que há maior influência da concentração do ácido no rendimento da solubilização do cálcio contido nas cascas de ovo quando utilizado o ácido fosfórico do que quando utilizado o ácido nítrico, sendo o primeiro, portanto, mais eficiente na recuperação do cálcio contido nos RI.

Considerando apenas os tratamentos (concentrações) que proporcionaram os maiores rendimentos na solubilização do cálcio contido nos RI (100, 90 e 80%), procedeu-se à nova reação com ácido nítrico para determinação da produção do sal proveniente da reação, provavelmente o nitrato de cálcio. Para T₁, ou seja, o ácido nítrico na concentração de 100%, obteve-se uma produção de 27,69 g ± 3,38. Para T₂, no qual a concentração do ácido nítrico foi de 90%, obteve-se produção de 24,61 g ± 4,95. Finalmente, para T₃, no qual a concentração do ácido nítrico foi de 80%, obteve-se uma produção de 24,10 g ± 2,07. Em termos reais, pode-se, em função dos resultados encontrados, estimar que cada tonelada de resíduo de incubatório (MS) gerará em média 2,0, 1,8 e 1,7 toneladas do sal, nitrato de cálcio, quando em reação com o ácido nítrico em concentração de 100, 90 e 80%, respectivamente. Considerando um valor de R\$ 4.530,00 pela tonelada do nitrato de cálcio (obtida em 08/09/2016 na empresa NUTRIPLANT), cada tonelada de RI (MS) ou aproximadamente 1,83 toneladas de RI (MN) renderão em média, R\$ 9.060,00, R\$ 8.154,00

e R\$ 7.701,00 nas concentrações de 100, 90 e 80%, respectivamente. Obviamente há de se enfatizar que há necessidade de realização de análise específica para constatação da pureza do sal obtido.

O nitrato de cálcio é utilizado na adubação de culturas olerícolas e frutícolas como fonte de nitrogênio, principalmente. Cardoso e Hiraki (2001) avaliaram doses (100, 200 e 300 kg.ha⁻¹) e épocas de aplicação (9 e 20 dias após a semeadura) de nitrato de cálcio em cobertura na cultura do rabanete. Os autores não observaram interação entre as doses e as épocas estudadas e concluíram que a adubação nitrogenada em cobertura foi importante para aumentar a produção de raízes em rabanete e que se esta não for parcelada, deve ser realizada preferencialmente no início do ciclo da cultura e não próximo ao final. Souza et al. (2009) realizaram avaliação física e química de frutos de mamoeiro Tainung n°1', sob aplicação de duas fontes nitrogenadas (sulfato de amônio e nitrato de cálcio) durante o ciclo da cultura. Os autores concluíram que as duas fontes nitrogenadas e suas combinações, influenciaram significativamente na firmeza da polpa, na acidez titulável e na relação de sólidos solúveis/acidez titulável. Quanto aos parâmetros físicos, o uso de sulfato de amônio em 100% do ciclo é a melhor alternativa; entretanto, frutos de melhor qualidade química são obtidos com aplicação de nitrato de cálcio em até 50% do ciclo da cultura.

Tanto com relação à reação com ácido fosfórico como com o ácido nítrico, entende-se que há possibilidade de aumentar o rendimento da solubilização do cálcio contido nos RI caso sejam implementados alguns parâmetros, como agitação e temperatura (GOMES et al., 2012). Tal afirmação pressupõe que novos estudos devem ser conduzidos em condições controladas e variando-se estes parâmetros, visando aumentar o rendimento da reação.

6 CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Há possibilidade de recuperar o cálcio contido nos resíduos de incubatório por meio de tratamento com ácido fosfórico e ácido nítrico;
- Os maiores rendimentos na solubilização do cálcio contido nos resíduos de incubatório ocorrem nas concentrações de 100 e 90% de ácido fosfórico;
- Os maiores rendimentos na solubilização do cálcio contido nos resíduos de incubatório ocorrem nas concentrações de 100, 90 e 80% de ácido nítrico;
- O ácido fosfórico é mais eficiente na recuperação do cálcio contido nos resíduos de incubatório;
- O ácido nítrico promove maior degradação de outros componentes do resíduo de incubatório o que gera uma fração líquida com maior condutividade elétrica.

REFERÊNCIAS

- AIRES, A., M.; KROETZ NETO, F. F.; MACHADO, C. R.; LUCAS JUNIOR, J. de. Quantificação e caracterização química e orgânica da compostagem de resíduos de incubatório de frangos de corte in: Simpósio Internacional Sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, 2011 Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2011.
- ARAÚJO, W. A. G.; ALBINO, L. F. T. Incubadoras de único e múltiplo. In: ARAÚJO, W.A.G.; ALBINO, L.F.T. Commercial incubation. Viçosa. **Transworld Research Network**, 2011.Cap. 4, p.698
- ASSOCIAÇÃO Brasileira de Proteína Animal. **Relatório anual 2015**. Disponível em: <http://abpabr.com.br/storage/files/versao_final_para_envio_digital_1925a_final_abpa_relatorio_anual_2016_portugues_web1.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2016.
- AUGUSTO, K.V.Z.; KUNZ, A. Tratamento de dejetos de aves poedeiras comerciais. 2009. Disponível em: <<http://www.alice.cnpq.br/bitstream/123456789/920821/1/tratamentodedejetosdeaves.pdf>>. Acesso em 1 maio 2016.
- ÁLVAREZ, J. A.; OTERO, L.; LEMA, J. M. A. Methodology for optimizing feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. **Bioresource Technology**, online, v. 101, n. 4, p. 1153-1158, 2010.
- BERNARDI, F. H. **Uso do processo de compostagem no aproveitamento de resíduos**. 2011, 80 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, p. 17-22, 2011.
- BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Relato Setorial – Avicultura 2007. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/rsfrango.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2014.
- BRAZILIAN CHICKEN. **Relatório anual 2012**. Disponível em <<http://www.brazilianchicken.com.br/industria>>. Acesso em: 29 jun. 2014.
- CARDOSO, A. I. I.; HIRAKI, H. Avaliação de doses e épocas de aplicação de nitrato de cálcio em cobertura na cultura do rabanete. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 19, n. 3, p. 328-331, 2001.
- CARLETTI FILHO, P. T. **Divisão de custos e alimento estratégico de uma cadeia de suprimentos integrada verticalmente: o caso do frango brasileiro**. Dissertação (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 0001/1986**. Brasília, SEMA, 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>> 23 nov. 2014.
- CORTEZ, J. W.; BONILHA, M. A. F. M.; TEIXEIRA, A. N. S. Efeito de diferentes níveis de nitrato de cálcio em alface no sistema hidropônico. **Núcleos Ituverava**, Ituverava, São Paulo, v.6, n.1, 263-270, 2009.
- COSTA, K. A. P.; FAQUIN, V.; OLIVEIRA, I. P. Doses e fontes de nitrogênio na recuperação de pastagens de capim-marandu. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 62, n.1, p.192-199, 2010.

DELGADILLO-VARGAS, O.; GARCIA-RUIZ, R.; FORERO-ÁLVAREZ, J. Fertilising technique sand nutriente balances in the agriculture industrialization transition: the case of Sugarcane in the Cauca river valley (Colombia),1943–2010. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, online, ed. 218, p. 150-162, 2016.

EMBRAPA. Sistemas de produção de melão. 2010. Disponível em: <https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Melao/SistemaProducaoMelao/nutricao_e_adubacao.html>. Acesso em: 29 ago. 2016.

ERNANI, P. R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages: O autor, 2008. 230p.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Nutrição mineral de plantas: princípios e perspectivas**. Londrina: Editora Planta, 2006.

FERREIRA, C. H. Sistema de integração de aves como modelo de produção para acesso de pequenos e médios produtores. VII Seminário de Aves e Suínos – Ave Sul. Regiões 2007, III Seminário de Aquicultura, Mari Cultura e Pesca Conjuntural, **Anais...** 10 a 12 abr. 2007. Belo Horizonte, 2007.

FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L. da; MILORI, D. M. B. P.; SIMOES, M.L.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. da C. Interferência da lignina na quantificação de radicais livres no processo de compostagem. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 364-369, 2010.

GLATZ, P.; MIAO, Z.; RODDA, B. Handling and treatment of poultry hatchery waste: a review. **Sustainability**, online, v. 3, n. 1, p. 216-237, 2011.

GOMES, L. C.; LELLO, B. C.; CAMPOS, J. B.; SAMPAIO, M. Síntese e caracterização de fosfato de cálcio a partir da casca do ovo de galinha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, n. 348, p. 448-452, 2012.

KIEHL, J. E. **Fertilizantes orgânicos**. Agronômica Ceres Ltda. Piracicaba, ed.1, p. 492, 1985.

KIKUTI, H. **Resposta do feijoeiro (cv, BRS - MG Talismã) a doses de nitrogênio e fósforo**. 2014, 139 p. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2014.

MAGALHAES, M. A. de; MATOS, A. T. T. de; DENICULI, W.; TINIO, D. E. F. F. Compostagem de bagaço de cana-de-açúcar triturado utilizando material filtrante de águas residuárias da suinocultura. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 2, p. 466-471, 2006.

MARTINEZ, L. M.; VELASCO, V.; ARTURO, V. V.; LUNA, R. R.; VALLE, J. R. E.; ANGELES, G. V. C.; LUGO, M. L. M. Effect of calcium nitrate and substrates on tomato yield. **Revista Mexicana de Ciências Agrícolas**, México, n. 6 (extra), p. 1175-1184, 2013.

MARTINHO, H. M. **Avaliação de efetividade de arranjos tecnológicos e processuais na melhoria do desempenho ambiental da produção de fosfato bicálcico**. 2014, 170 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

MATTER, J. M. **Co-digestão de resíduo de incubatório**. 2011, 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2011.

NASCIMENTO, G. A. Z. **Utilização de resíduos avícolas para produção de energia e biofertilizante na gestão de propriedades rurais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul, 2011.

NOGUEIRA, A. C. L.; ZYBERSZTAJA, D. **Coexistência de arranjos institucionais na avicultura de corte do estado de São Paulo**. Disponível em: <www.pensa.org.br/anexos/biblioteca/1932007111943_03-022.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2016.

NUNES, R. V.; POZZA, P. C., NUNES, C. G. V. Energy values of animal by-products for poultry. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 34, n. 4, p.1217-1224, 2005.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. Valorização de resíduos sólidos: casca de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos. In: **Second International Workshop Advanced Cleaner Production**. São Paulo. p.1-11, 2009.

OLIVEIRA, D. R. M. S.; NÄÄS, I. A. Issues of sustainability on the Brazilian broiler meat production chain. In: International Conference Advances in Production Management Systems, Rhodes. **Anais...** Rhodes, 2012.

OVIDO-RONDÓN, E. O. Tecnologias para mitigar o impacto ambiental da produção de frangos de corte. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 37, p.239-252, Viçosa, 2008.

PALHARES, J. C. P. Impacto ambiental causado pela produção de frango de corte e aproveitamento racional de camas. Conferência APINCO 2005 de Ciência e Tecnologia Avícolas. Campinas. **Anais..** São Paulo, v. 2, p. 43-59, 2005.

PIMENTEL-GOMES, F.; GARCIA, E. A interpretação econômica de um ensaio de adubação de Eucalyptus grandis. **IPEF**, Piracicaba, n.43-44, p.61-64, 1990.

RIBEIRO, M. B. **Financiamento do Investimento Produtivo na Economia Brasileira**. 2006. 151 f. Tese (Doutorado em Economia). Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

ROSA, I. V. Suplementação mineral de bovinos sob pastejo. In: Simpósio Brasileiro de Forrageiras e Pastagem, Campinas. **Anais..** Colégio brasileiro de nutrição animal, p. 2013-2043, 1994.

ROSATI, A. F. R. Efeito do fosfato bicálcico ou monocalcico sobre a digestibilidade do feno coast-cross. 2009. 63 f. **Dissertação** (Mestrado em Nutrição e Produção Animal). Universidade de São Paulo. Pirassununga, 2009.

SANTANA, A. L. A. **Digestibilidade do cálcio de fontes minerais avaliadas em suíno**. 2013. 38 f. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento de Animais Domésticos; Nutrição e Alimentação Animal; Pastagens e Forragicultura). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

SEIFFERT, N. F. Planejamento da atividade avícola visando qualidade ambiental. In: **Proceedings do Simpósio sobre resíduos da Produção Avícola**. Concórdia, SC. p. 1-20, 12 abr. 2000.

SILVA, J. F. da; GON, R. L. R.; KWIATKOWSKI, A.; SILVA, R. da. Atividade bactericida de filmes de amido contendo albumina, colágeno e membrana da casca de ovo. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, Campo Mourão, v.3, n.1, p.50-56, 2012.

TEIXEIRA, A. de O.; LOPES, D. C.; GOMES, P. C.; LOPES, J. B.; COSTA, L. F.; FERREIRA, V. P. de A.; PENA, S. de M.; MOREIRA, J. A.; BÜSEN, S. Níveis de substituição do fosfato bicálcico pelo monobicálcico em dietas para suínos nas fases de crescimento e terminação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 34, n. 1, p. 142-150, 2005.

TERZICH, M.; POPE, M. J.; CHERRY, T. E.; HOLLINGER, J. Survey of pathogens in poultry litter in the United States. **Journal of Applied Poultry Research**, Oxford, v.9, n.2, p.287-291, 2000.

UBA – União Brasileira de Avicultura. **Norma técnica de produção integrada de frango**: Coordenadores Ariel Antônio Mendes e Ibiara Correia de Lima Almeida Paz. São Paulo: União Brasileira de Avicultura, 2009, 64 p.

UNIÃO BRASILEIRA DE AVICULTURA - UBABEF. **Relatório anual**. Disponível em: <<http://www.ubabef.com.br/files/publicacoes/732e67e684103de4a2117dda9ddd280a.pdf>>. Acesso em: 05 jan. 2015.

VIÉGAS, G. P.; MIRANDA, L. T. de; FREIRE, E.S. **Adubação do milho XXVI — Ensaios com diversos fosfatos** (9.^a série). Bragantina, Campinas, v. 29, n. único, p.191-198, 1970.

ZANÃO JÚNIOR, L. A.; LANA, R. M. Q.; SÁ, K. A. Formas de parcelamento e fontes de adubação nitrogenada para a produção de couve-da-Malásia. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 23, n. 4, p. 965-969, 2005.