



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Aproveitamento de Casca de Ovo para Aplicações Industriais

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Gestão e Tecnologia do Ambiente

Autor

Catarina Henriques Figueira

Orientador

Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Júri

Presidente Professor Doutor Ricardo António Lopes Mendes
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra
Professor Doutor Maria Teresa Freire Vieira
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Vogais Doutora Ana Rita Farinha
Investigadora da Universidade de Coimbra

Orientador Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Coimbra, Setembro, 2014

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

Albert Einstein

Aos meus pais.

Agradecimentos

Todo este trabalho seria impossível sem a ajuda e compreensão da Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira. Agradeço-lhe a oportunidade de desenvolver este tema e espero ter cumprido as suas expectativas.

Agradeço à Rita e à Sílvia pela disponibilidade, por toda a ajuda que me deram, desde a ensinar-me as regras do laboratório ao apoio e esclarecimento de dúvidas e também aos restantes membros do CEMUC e colegas da “sala do raio X”.

Agradeço ao João Duarte e ao Rúben pela ajuda nos trabalhos laboratoriais e palavras de incentivo.

Agradeço aos meus pais toda a ajuda, paciência e força que me deram ao longo destes anos, sem nunca me deixarem desistir.

Agradeço à minha irmã que teve que aturar as crises e sempre esteve lá para ouvir os desabafos, dando-me sempre a força (e sermões) necessários.

Agradeço aos meus grandes amigos Cândida, João Diogo, João Filipe, Tiago, Joana, Ana e Catarina por todas as palavras de entusiasmo, força, paciência e por todos os cafés e jantares que combinávamos para relaxar do trabalho. Levo-vos no coração.

Obrigada a todos vós.

Resumo

O presente estudo visa analisar a aptidão das cascas de ovo como matéria-prima que possa substituir materiais naturais que têm composição química análoga. Na verdade, existem centenas de milhares de milhões de ovos de galinha/ano, que podem ser usados nas mais diversas aplicações alimentares. A utilização destes ovos resulta na rejeição das suas cascas, que podem ser aplicadas na fertilização dos solos ou consideradas como um resíduo e lançadas para aterro, no caso das aplicações industriais dos ovos.

A casca de ovo possui uma membrana interna agregada, que por si só tem valor para aplicações na área da cosmética e mesmo farmacêutica, mas que para o caso em estudo não foram consideradas, pois a presença de matéria orgânica não era benéfica para as aplicações industriais pretendidas, que se limitavam à casca propriamente dita.

Hoje em dia há várias soluções físicas e químicas vocacionadas para a separação industrial da membrana da casca de ovo, essencialmente dedicadas à utilização da membrana para recuperar os seus constituintes essenciais.

No presente estudo o alvo é o aproveitamento das cascas de ovo, essencialmente constituídas por carbonato de cálcio em aplicações onde este composto é normalmente usado como aditivo em processos industriais, ou seja como matéria-prima secundária. O carbonato de cálcio de origem geológica, após tratamentos físicos e químicos é um aditivo comum utilizado em várias indústrias, desde a indústria do papel à indústria dos polímeros (plásticos e elastómeros). Assim, após um estudo de caracterização estrutural da casca (com e sem membrana) e do efeito da temperatura, foram analisadas as eventuais possibilidades de utilização da casca de ovo como matéria-prima (aditivo) de diversos materiais.

Palavras-chave: Casca de ovo, Sustentabilidade, Carbonato de Cálcio, Calcário, Matéria-prima secundária.

Abstract

This study aims to analyze the suitability of eggshells as raw material that can replace natural materials that have similar chemical composition. In fact, there are billions of chicken eggs / year, which can be used in various food applications. The use of these eggs results in the rejection of their shells, which can be applied and the soil fertilization or considered as waste and thrown directly into the garbage or sent to landfill, in the case of industrial applications of eggs.

The egg shell has an aggregate inner membrane, which itself is valuable for applications in cosmetic and pharmaceutical areas, but for the case study they were not considered, because the organic matter was not beneficial for the intended industrial applications which are limited to the shell itself.

Nowadays there are several physical and chemical solutions aimed for industrial separation of eggshell membrane that mainly use the membrane to recover the main constituents.

In the present study the target is the use of egg shells, mainly made of calcium carbonate in applications where this compound is commonly used as an additive in industrial processes, ie as secondary raw material. Calcium carbonate of geological origin, after physical and chemical treatments, is a common additive used in various industries since the paper industry to the polymers industry (elastomers and plastics). Thus, after studying structural characterization of the shell (with or without membrane) and the effect of temperature, the possible options for the use of egg shell as a raw material (additive) for various materials were analyzed.

Keywords Eggshell, Sustainability, Calcium Carbonate, Limestone secondary raw material.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Siglas	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Características do ovo	1
1.2. Revisão Bibliográfica	3
2. Material, Métodos e Técnicas experimentais	8
2.1. Preparação da Casca de Ovo	8
2.1.1. Com membrana	8
2.1.2. Sem membrana	10
2.2. Caracterização física das cascas de ovos	12
2.2.1. Morfologia	12
2.2.2. Granulometria	12
2.2.3. Análise química	12
2.2.4. Identificação de grupos químicos funcionais	13
2.2.5. Análise física	13
2.2.6. Avaliação da cor	14
2.3. Calcário	14
3. Resultados e discussão	17
3.1. Caracterização da casca de ovo	17
3.1.1. Morfologia	17
3.1.2. Análise Física	18
3.2. Preparação da casca de ovo	19
3.2.1. Casca de ovo com membrana	19
3.2.2. Casca de ovo sem membrana	24
3.2.3. Análise química	27
3.2.4. Análise da transmitância	27
3.2.5. Avaliação da cor	28
4. Aplicabilidade	30
4.1. PVC	30
4.2. Decréscimo de emissão de rádon	34
5. Conclusões	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
ANEXO A	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Casca de ovo com membrana.....	8
Figura 2.2 Equipamento de moagem.....	9
Figura 2.3 Forno elétrico.....	10
Figura 2.4 Casca de ovo sem membrana.....	10
Figura 2.5 Equipamento de crivagem.....	11
Figura 2.6 Equipamento de análise granulométrica.....	12
Figura 2.7 Pedra de Calcário.....	14
Figura 2.8 DRX do Calcário.....	15
Figura 2.9 Curva granulométrica do calcário moído durante 30 minutos.....	15
Figura 3.1 Micrografias SEM em diferentes localizações na casca de ovo para diferentes ampliações (A= zona externa; B= zona interna e C= secção transversal).	18
Figura 3.2 DRX da casca de ovo "tal e qual".....	19
Figura 3.3 Casca de ovo com membrana após moagem com atmosfera controlada de nitrogénio.....	19
Figura 3.4 Casca de ovo com membrana após moagem sem atmosfera controlada.....	20
Figura 3.5 Casca de ovo calcinada a 200°C.....	20
Figura 3.6 Casca de ovo calcinada a 300°C.....	21
Figura 3.7 Casca de ovo calcinada a 600°C.....	21
Figura 3.8 DRX da casca de ovo calcinada a 200°C.....	22
Figura 3.9 DRX da casca de ovo calcinada a 300°C.....	22
Figura 3.10 Casca de ovo calcinada a 300 °C após moagem com atmosfera controlada....	23
Figura 3.11 Casca de ovo calcinada a 300 °C após moagem sem atmosfera controlada. ...	23
Figura 3.12 Casca de ovo sem membrana após moagem.....	24
Figura 3.13 Curva de granulometria da casca de ovo moída durante 30 minutos.....	25
Figura 3.14 Curva de granulometria da casca de ovo moída durante 240 minutos.....	26
Figura 3.15 Curva de granulometria da casca de ovo moída durante 8 horas.....	27
Figura 3.16 Espectroscopia de infravermelhos.....	28
Figura 3.17 DRX da casca moída durante 30 e 240 minutos.....	29
Figura 4.1 Equipamento de avaliação do binário da mistura com o tempo.....	32
Figura 4.2 Aspeto da Mistura (1).....	32

Figura 4.3 Aspeto da Mistura (2).....	32
Figura 4.4 Evolução do binário de mistura em função do tempo. a: mistura (1), b: mistura (2)	33
Figura 4.5 Casca de ovo moída e calcinada a 180°C durante 6 minutos.	33
Figura 4.6 Casca de ovo moída durante 8 horas.....	33

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Distribuição de tamanhos de partículas da casca do ovo moída durante 30 e 240 minutos.	24
Tabela 3.2 Distribuição de tamanhos de partículas da casca do ovo moída durante 8 horas.	25
Tabela 3.3 Ensaios da avaliação da cor e comparação com branco de calibração.	28

SIGLAS

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

CaCO₃ – Carbonato de Cálcio

CaO – Óxido de cálcio

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

DRX – Difrração de Raios X

FRX – Fluorescência de Raios X

ICDD - International Centre for Diffraction Data

IEC - International Egg Commission

INE – Instituto Nacional de Estatística

IPN – Instituto Pedro Nunes

LER – Lista Europeia de Resíduos

TR – Thermoplastic Rubber

PP – Polipropileno

pcr – Partes por cem de resina

PVC – Policloreto de vinilo

rpm – Rotações por minuto

1. INTRODUÇÃO

Hoje em dia existe uma maior necessidade em transformar resíduos em matéria-prima devido à grande quantidade de resíduos produzidos todos os dias. Reciclar, reutilizar e reduzir são as palavras de ordem no dia-a-dia para nos levar a um modo de vida sustentável e produzir menos resíduos ou a aproveitá-los de forma eficiente. Como foi referido no Infoday Nacional de Matérias-Primas em Lisboa, no dia 23 de Janeiro de 2014, “muitos dos resíduos são atualmente designados como matéria-prima secundária”, ou seja utilizados em vários processos, substituindo a matéria-prima original.

O ovo é uma fonte de proteína natural e contém elementos essenciais para o desenvolvimento do cérebro e dos músculos do ser humano, na prevenção de doenças e tem também efeitos positivos na visão a partir da fase mais adulta do Homem (IEC). A produção mundial atual de ovos é de 59,2 milhões de toneladas. A casca do ovo é a proteção necessária para preservar o conteúdo essencial do ovo, quer para a procriação quer para o seu consumo alimentar, e representa cerca de 11% do seu peso total (Oliveira *et al.*, 2013).

O principal objetivo deste estudo é verificar a viabilidade da substituição do carbonato de cálcio mineral (comercial) pelo carbonato de cálcio existente nas cascas de ovo.

1.1. Características do ovo

A casca de ovo de galinha consiste essencialmente em materiais cerâmicos com uma percentagem relativamente reduzida de materiais orgânicos (incluindo proteínas) ou seja é composta em grande parte de carbonato de cálcio, com pequenas quantidades de fosfato de cálcio e carbonato de magnésio e matéria orgânica. A sua cor pode variar de branco ao castanho ou mesmo a outras cores como o cor-de-rosa e o azul, dependendo essencialmente dos pigmentos que ocorrem quer na cutícula quer no exterior da casca. Na verdade, a casca de ovo tem duas membranas, uma externa, que é também designada por pele de ovo (cutícula) e uma interna. Esta camada externa impede que o ovo seque e

assegura que os micro-organismos não penetrem a casca durante a sua estadia no interior da galinha. Após postura a cutícula seca e pode ser eliminada por lavagem. O interior da casca possui uma membrana, designada por membrana interna, que tem também por função afastar as bactérias, manter a estrutura espacial das proteínas fazendo com que as moléculas não se desenrolem e percam sua configuração original.

A casca de ovo de galinha consiste essencialmente numa estrutura composta de 4 camadas: a cutícula na superfície exterior, uma camada esponjosa (calcária) e uma camada lamelar no interior e uma membrana interior. A composição química da casca de ovo é a seguinte: Carbonato de Cálcio (94%), Carbonato de Magnésio (1%), Fosfato de Cálcio (1%) e matéria orgânica essencialmente glicoproteínas (4%) (Tsai *et al.*, 2008).

Existem dois principais fatores que poderão ter em conta na definição da cor da casca de ovo: a porosidade e a presença de porfirina. A cor da casca de ovo está associada à história da criação da galinha. Os ovos brancos são produzidos comercialmente por linhas derivadas principalmente da raça White Leghorn, enquanto os ovos acastanhados são produzidos por galinhas derivadas de um elevado número de raças, incluindo Barred Plymouth Rock, Rhode Island Red, Rhode Island Branco, Australorp, New Hampshire, e provavelmente outros. Estas aves eram mantidas em bandos nas quintas e fazendas no século passado e ovos castanhos foram entendidos pelo consumidor como mais naturais ou saudáveis do que os ovos brancos (Scott *et al.*, 2000).

A casca forma-se no interior do útero da galinha, local onde é formada uma matriz orgânica pela secreção de uma massa viscosa e turva. Esta massa solidifica e ocorre uma deposição de iões Ca^+ formando a casca. No útero ocorre ainda a secreção de porfirinas que darão cor à casca do ovo (WebVideoQuest de Fisiologia Veterinária, 2014). Porfirinas consistem em cada um dos corantes naturais derivados da porfina.

Segundo Gonzales (2000), durante a calcificação da casca ocorre a formação dos poros (6.000 a 8.000 por ovo) que correspondem às áreas de cristalização incompleta. Os poros funcionam como mecanismo de comunicação física entre o ovo e o meio ambiente, permitindo trocas gasosas de oxigénio, dióxido de carbono e vapor de água, que ocorrem por difusão passiva.

Tanto a casca como a membrana interior têm valor económico. A casca de ovo, sendo uma fonte rica em minerais, pode utilizado para fins medicinais, como aditivo alimentar ou como suplemento de cálcio, como componente de fertilizante e constituinte

de implantes ósseos (Oliveira *et al.*, 2013). Também tem sido aplicada como bioenchimento em compósitos de matriz polimérica (Toro *et al.*, 2007). A membrana do ovo é composta por glicoproteínas que contém colagénio (Tipos I, V e X) que pode ser usado na produção de cosméticos (Oliveira *et al.*, 2013).

Segundo o INE (2014), em 2013 em Portugal Continental foram produzidas 125 452 toneladas de ovos de galinha, em que a casca representa cerca de 11% do peso do ovo, ou seja, resultaram 13 799,7 toneladas de casca de ovo como resíduo. Este resíduo resultante de processos industriais é usado na agricultura na correção do pH dos solos ácidos, mas, segundo Oliveira *et al.* (2013), atualmente este é um resíduo subvalorizado e por isso devem-se aplicar novas medidas para adicionar valor a este tipo de resíduo, tais como utilizá-lo como matéria-prima para outras atividades. Apesar de tudo, a casca de ovo ainda não ganhou grande atenção no que diz respeito à sua conversão de resíduo em novo material. No entanto, este tipo de resíduo tem todas as condições para poder ser utilizado como matéria-prima secundária capaz de substituir aplicações onde a calcite de origem geológica é utilizada como subproduto, por exemplo, nas áreas do plástico, papel e borracha, e ao mesmo tempo diminuir este tipo de resíduo resultante das indústrias alimentares.

O conceito de sustentabilidade pode ser aplicado se for demonstrado que a reutilização industrial deste resíduo como uma fonte alternativa de carbonato de cálcio (CaCO_3) contribui para o impacto nas reservas naturais de calcite que é uma fonte natural não-renovável (Oliveira *et al.*, 2013).

1.2. Revisão Bibliográfica

Em Portugal o consumo anual de ovos *per capita* é de 8,4 kg (dados de 2013 do INE), a casca de ovo resultante desse consumo tem sido aproveitada timidamente em diversas áreas, essencialmente na agricultura.

No entanto, noutros países outras aplicações têm sido encontradas. Na alimentação, após prévia dissolução da casca em ácido acético, o pó daí resultante é indicado como remédio para a osteoporose e doenças das articulações dos humanos, mas também como suplemento de cálcio para as galinhas poedeiras para aumentar a produção

de ovos e a qualidade da casca de ovo e também como estabilizador de solos usados na construção (King'ori, 2011).

Segundo Liao *et al.*, (2010, *apud* Oliveira *et al.*, 2013) e De Paula *et al.*, (2008, *apud* Oliveira *et al.*, 2013), derivados de resíduo de casca de ovo podem ser utilizados para remover diversos metais pesados de soluções aquosas. Yoo *et al.*, (2009) afirma que o CaCO_3 da casca de ovo poderia substituir certos minerais usados no tratamento do papel para melhorar a opacidade, o brilho, a textura e também a resistência mecânica do papel.

A casca de ovo também poderá ser utilizada como um catalisador sólido na transesterificação de óleos vegetais com metanol para produzir biodiesel, como Wei *et al.*, (2008) comprovou através da calcinação de casca de ovo de onde resultou um catalisador sólido. Este catalisador mais económico e fácil de obter poderia tornar o processo de produção de biodiesel mais económico e fazer frente aos preços dos outros combustíveis.

Oliveira *et al.*, (2013) chegaram à conclusão que não era muito comum usar-se casca de ovo em processos industriais e apresentou várias propostas para adicionar valor à casca de ovo como matéria-prima para novos produtos. Em seguida estão enunciadas algumas das suas propostas:

- Cálcio para suplementos nutricionais para humanos;
- pó de casca de ovo para fertilizante agrícola/hortícola, ração animal e/ou remoção de metais pesados;
- Carbonato de cálcio para fertilizantes, rações animais, remoção de metais pesados e tratamento de papel com separação da membrana;
- uso de óxido de cálcio (CaO) como catalisador na produção de biodiesel;
- purificação de carbonato de cálcio;
- produção de hidroxiapatite.

Segundo Glatz *et al.* (2011), a casca de ovo pode ser aplicada para diversos fins tais como:

- no aumento da quantidade de minerais em diversos compostos;
- impedimento da propagação de lesmas e caracóis, por espalhamento à volta das plantas;
- em misturas com sementes de ração;
- no aumento da resistência do cimento;

- na produção de mosaicos
- em diversos trabalhos artísticos.

Neves (1998) refere que o CaO (resultante da calcinação da casca de ovo) matéria-prima usada na indústria química na produção de cal e que a casca de ovo seria uma ótima matéria-prima secundária para o sector de construção.

O carbonato de cálcio de origem geológica é um dos enchimentos mais utilizados em plásticos. A seleção de uma carga ou reforço, e outros aditivos numa formulação de plásticos, depende das propriedades pretendidas e dos objetivos definidos, tais como no caso do carbonato de cálcio redução de custos.

Para se poder selecionar o carbonato de cálcio é necessário ter em atenção as características seguintes:

- finura: a finura da carga é definida pelo tamanho médio e máximo das partículas (QuimiNet, 2011);
- superfície revestida ou tratada: o revestimento do carbonato de cálcio para evitar a formação de aglomerados; o revestimento poderá atuar como lubrificante externo e interno dos elementos produzidos, o que levará a uma poupança económica na compra de lubrificantes na fórmula do composto (QuimiNet, 2011)
- pureza química: impurezas, tais como a sílica e silicatos livres, pois são abrasivos; segundo Titow (1984), existem apenas alguns locais onde os depósitos de calcário, mármore ou calcite são puros o suficiente para o processamento de PVC;
- cor: a brancura de uma carga é afetada por impurezas, uma carga branca permite a redução de dióxido de titânio.

Para além de poder minimizar quer a quantidade de polímero e óxido de titânio a usar na composição do PVC, há outras vantagens na utilização de carbonato de cálcio como a melhoria da resistência ao impacto, rigidez. O aumento da rigidez poderá levar a uma redução da espessura dos componentes produzidos e baixar o custo do produto.

Polímeros como o polipropileno (PP) por norma usam aditivos inorgânicos como carbonato de cálcio mineral e o talco (Pukanszky, *et al.*, 1995; Svehlova *et al.*, 2003; Zuideruïn *et al.*, 2003, *apud* Toro *et al.*, 2007). Devido à sua composição química e à sua vasta disponibilidade, a casca de ovo é uma fonte potencial para aditivos de PP (Toro *et al.*, 2007). Segundo Zhu *et al.* (2014), na indústria do plástico, tem-se utilizado partículas de CaCO₃ inseridas como reforço no PP para aumentar a resistência ao impacto, que

depende da dispersão, forma e tamanho das partículas de reforço. Uma boa distribuição ocorre quando não existe aglomeração, embora as partículas de CaCO_3 tenham tendência a aglomerar devido às suas características hidrofílicas e à elevada energia superficial. Quanto mais finas são as partículas, maior será a probabilidade de ocorrer aglomeração. Estes compósitos são depois utilizados na produção de diversos produtos do sector dos plásticos.

As características da casca de ovo demonstram a viabilidade de usar casca de ovo no processo para aplicação de compósitos em grandes quantidades, económicos, leves e resistentes, que podem ser usados na indústria automóvel, fábricas, camiões, em casas e em escritórios (Toro *et al.*, 2007).

No entanto, como já foi referido há em certas aplicações necessidade de eliminar a parte orgânica essencialmente ligada à cutícula e à membrana. Segundo Yoo *et al.* (2009), para utilizar apenas a casca de ovo, existem métodos de separação para retirar a membrana como o denominado Dissolved Air Flootation (DAF), que consiste na separação da membrana da casca usando um coluna de separação, injetando água e onde as partículas mais leves (membranas) flutuam e as mais pesadas (casca) ficam no fundo da coluna. Recolhem-se em separado e secam-se as partículas de casca a 100°C para as poder manipular. Caso ainda haja membrana agregada à casca, Yoo *et al.* sugere 3 métodos para determinar se a membrana resistente pode ser retirada:

- tratamento com ácido acético: submersão da casca recuperada em ácido acético com 5% de acidez a temperatura ambiente durante um período de tempo dependendo do peso de casca recuperado (Yoo *et al.* aplicou este método durante duas horas para 10g, usando 250 ml de ácido acético);
- tratamento com levedura: espalha-se a casca recuperada numa solução tampão de fosfato ($\text{pH}=7$) com uma certa quantidade de extrato levedura e é mantida esta mistura a 30°C por duas horas (o autor utilizou 10g de casca de ovo e 0,3g de extrato de levedura); procede-se à lavagem da casca de ovo com água desionizada e volta-se deixar durante 30 minutos a 80°C para parar a atividade das leveduras; ao fim dos 30 minutos as cascas são lavadas com água desionizada;
- tratamento a alta temperatura – calcinação: neste caso calcina-se a casca a 600°C por duas horas.

Segundo Oliveira *et al.* (2013), a separação total da membrana da casca é um processo caro e pouco seguro do ponto de vista ambiental, sendo estas as principais

dificuldades no processamento da casca de ovo *de per si*. Empresas como a *ATEKNEA Solutions Hungary Limited Liability Company* estão atualmente a desenvolver projetos como o “Shellbrane” no âmbito da separação da membrana da casca para ovos industriais (*ATEKNEA Solutions Hungary Limited Liability Company*, 2014), que segundo a LER é considerado um “Material impróprio para consumo ou processamento” com o código 02 02 03.

2. MATERIAL, MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A matéria-prima em estudo é a casca de ovo de galinha fornecida pela Empresa Derovo, que ainda apresentava membrana interna. Para a eliminação da membrana foi usado o processo de calcinação, como o sugerido por Yoo *et al.* e também a remoção mecânica por destacamento da membrana da casca. Como padrão, foi utilizado calcário que é a rocha cujo principal componente é o carbonato de cálcio que é uma substância química de fórmula $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ (Carbonato de Cálcio e Magnésio) de elevada pureza e alvura, baixa absorção, quando micronizado apresenta distribuições micrométricas adequadas a diversas aplicações (InfoEscola, 2014).

2.1. Preparação da Casca de Ovo

2.1.1. Com membrana

A casca de ovo apresenta uma cor castanha clara que contém grandes porções de membrana (Figura 2.1).



Figura 2.1 Casca de ovo com membrana.

Para a caracterização da casca de ovo foram aplicadas as seguintes técnicas experimentais: a moagem e a calcinação.

2.1.1.1. Moagem

A moagem é um processo usado para obter partículas de dimensões reduzidas e distribuição de tamanhos adequadas a eventuais aplicações. Da facilidade ou dificuldade de obter estas características se pode aquilatar da possibilidade de recuperar as cascas de ovo de uma forma sustentada

A moagem foi realizada nas instalações do CEMUC num moinho de bolas (Pulverisette 6) (Figura 2.2), para 16,2 g de casca de ovo com membrana, foram usados dois ciclos de moagem de 15 minutos, com uma pausa de 10 minutos entre eles, a 300 rpm. A taça utilizada na moagem era de aço temperado 52100 (AISI), com dureza muito superior à da calcite, tal como as 20 bolas, de diâmetro de 10 mm. A moagem foi realizada em atmosfera com e sem nitrogénio numa taça com volume de 250 mL. A relação entre as bolas de aço e a quantidade de casca utilizada foi de 1:20, ou seja 22,5 g de casca de ovo.



Figura 2.2 Equipamento de moagem.

2.1.1.2. Calcinação

Com objetivo de eliminar qualquer vestígio de matéria orgânica, em particular a proveniente da membrana, promoveu-se a calcinação a 200°C, 300°C e a 600°C), utilizando um forno elétrico (CEMUC) (Figura 2.3), sempre com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto.

Durante 2h15min (sem contabilizar o tempo de aquecimento do forno) foram calcinadas a 200°C casca de ovo. Como a membrana ainda era visível, calcinaram-se

novamente a 200°C durante 7h10min, após este ciclo térmico o peso reduziu cerca de 45 % de peso em relação ao da casca de ovo inicial. De seguida, foi calcinada 300°C e a 600°C, durante 2h15min.



Figura 2.3 Forno elétrico.

2.1.2. Sem membrana

Para utilizar casca de ovo sem membrana procedeu-se à remoção mecânica, com o auxílio de uma pinça, da membrana da casca. Como em laboratório apenas são efectuadas experiências em pequena escala pode-se recorrer a esta técnica, mas em aplicações industriais em grande escala onde será necessário uma grande quantidade de casca de ovo sem membrana terá que se recorrer a equipamentos de remoção de membrana.

Utilizaram-se cascas de ovos com o exterior de cor castanha e o interior de cor branca (Figura 2.4).



Figura 2.4 Casca de ovo sem membrana.

2.1.2.1. Moagem

A moagem incidiu numa primeira fase em condições análogas às usadas nas cascas com membrana, mas sem atmosfera de azoto, durante 240 minutos, tirando uma pequena porção ao fim de 30, 60, 120 e 240 minutos. A quantidade de casca de ovo utilizada foi a necessária para corresponder a uma razão de 1:20 (massa do material versus massa das bolas de aço do moinho).

Foram realizadas mais moagens durante 30 minutos a 450 rpm, sem atmosfera controlada e com pausa de 10 minutos após 15 minutos e durante 30 minutos a 550 rpm com pausa de 10 minutos em cada 10 minutos para aquilatar se o tamanho das partículas varia com o aumento do tempo, para a mesma rotação. Em seguida, o tempo de moagem foi aumentado para 8 horas.

2.1.2.2. Crivagem

A crivagem é uma das técnicas mais diretas e simples de aplicar na determinação da distribuição de tamanhos de partículas de uma amostra. Pode ser aplicada manualmente se as partículas tiverem uma dimensão média ou mecanicamente se as partículas tiverem dimensões pequenas. Como no caso em estudo, a crivagem era de um pó com partículas pequenas, utilizou-se o equipamento Fritsch (Figura 2.5).

Procedeu-se à crivagem do pó de casca de ovo sem membrana moído durante 30 minutos e 240 minutos (4 horas) e calcularam-se as percentagens de tamanhos de partículas através da massa das partículas que passaram através de cada peneiro. Foram usados peneiros de malha 45 μm e 28 μm , sendo que cada crivagem foi feita durante 20 minutos com 2 segundos de intervalo com uma amplitude de 3.0 mm. Para a amostra moída durante 8 horas apenas foi utilizado o peneiro de malha 45 μm .



Figura 2.5 Equipamento de crivagem.

2.2. Caracterização física das cascas de ovos

2.2.1. Morfologia

A morfologia da casca de ovo da parte exterior, interior e em seção transversal foi analisada por recurso a microscopia eletrónica de varrimento (SEM). O microscópio usado neste estudo era de alta resolução com canhão de emissão de campo ou cátodo frio da marca *FEI*, modelo Quanta 400FEG ESEM.

2.2.2. Granulometria

Para determinar a distribuição de tamanho das partículas da amostra, recorreu-se a um ensaio de granulometria, efetuado no equipamento Marven Mastersizer 2000 (Figura 2.6) através de difração a laser. Este consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem a amostra e na aplicação de leis estatísticas aos valores medidos. A distribuição das partículas é apresentada pelo peso de cada classe, pelo volume e pelo número de partículas inseridas em cada classe (Dias, 2004)

A análise granulométrica foi realizada ao pó de casca de ovo na categoria intermédia, ou seja com partículas com tamanho inferior a 45 μm e tamanho superior a 28 μm para o pó resultante da moagem a 30 minutos e a 240 minutos. Também foi realizada ao pó que foi moído durante 8 horas e com tamanho de partículas inferior a 45 μm .



Figura 2.6 Equipamento de análise granulométrica.

2.2.3. Análise química

A análise química foi realizada através de Fluorescência de Raios X (FRX). Este método é utilizado para determinar a composição química qualitativa e quantitativa

dos elementos presentes no pó de casca de ovo e foi aplicado ao pó de casca de ovo resultante da moagem de 30 minutos, com tamanho de partículas entre os 28 μm e os 45 μm .

2.2.4. Identificação de grupos químicos funcionais

A espectroscopia de infravermelhos permite a medição do número de onda e a intensidade da absorção de luz infravermelha por um material.

Aplicou-se esta técnica utilizando o equipamento Jasco, modelo FTIR 4200 em modo ATR (Attenuated Total Reflectance). Os espectros foram registados com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e uma acumulação de 64 interferogramas. As cascas foram previamente moídas durante 30 e 240 minutos, em que as partículas tinham tamanho inferior a 45 μm e superior a 28 μm .

2.2.5. Análise física

A análise física das matérias-primas em estudo foi conseguida utilizando a técnica de (micro)difração de raios X (DRX). Esta técnica tem como objetivo a caracterização dos materiais sólidos ou em pó, e fornece informações precisas e detalhadas quanto à qualificação, quantificação e caracterização dos minerais presentes na amostra, sem destruir a amostra. A microdifração permite analisar áreas de 250x250 μm^2 . Este método não é restringido apenas aos minerais, pois pode ser aplicado a diversos materiais como metais, entre outros.

A (micro)difração de raios X foi realizada no equipamento X'Pert PRO, PANalytical do CEMUC. Este equipamento é constituído por uma fonte de raios X, um goniómetro e um detetor unidirecional, que pode ser rodado sobre a amostra. Permite identificar, através da indexação recorrendo a fichas ICDD (International Centre for Diffraction Data), os minerais presentes na casca de ovo.

A microdifração de raios X foi efetuada com 3 rotações do anticátodo de 40 minutos cada, quer na parte interior e quer na exterior da casca calcinada a 200 e 300°C e não calcinada, com uma tensão de 45 kV e uma intensidade de corrente de 40 mA, em ângulo $\theta - 2\theta$ entre 5° a 70° com um passo de 0.0393° de aquisição por canal. O anticátodo usado foi o de cobre com $K\alpha_1 = 0,15405980 \text{ nm}$ e $K\alpha_2 = 0,15444260 \text{ nm}$.

2.2.6. Avaliação da cor

Para efeitos de medição de cor, existem vários métodos que se poderiam utilizar. Neste caso aplicou-se o método CIE $L^*a^*b^*$ que é uma forma padronizada de condensar o espectro de cores de uma amostra num conjunto simples de números que caracterizam a cor. O espaço da cor é caracterizado por três parâmetros definidos que são necessários conhecer: a^* , b^* e L^* . O L^* representa a alteração na tonalidade de branco para preto; o a^* representa a mudança de cor no espaço da cor vermelha, que é positivo na direção do vermelho e negativo na direção do verde; o b^* representa a mudança de cor no espaço da cor amarela, que é positivo no sentido do amarelo e negativo na direção do azul. Estes parâmetros são baseados nos valores de triestímulo (CIE X, Y, Z) e têm como referência um padrão branco (X-Rite, 2007).

O ensaio da avaliação de cor foi efetuado com recurso ao equipamento ColorEye XTH, Gretagmacbeth. Por cada amostra foram efectuados 3 ensaios e determinados os valores médios dos parâmetros L^* , a^* e b^* , para uma posterior comparação com o branco de calibração.

Esta avaliação foi feita à amostra de pó de casca de ovo moída durante 30 minutos com tamanho inferior a $45\ \mu\text{m}$ e superior a $28\ \mu\text{m}$.

2.3. Calcário

O calcário é o material inorgânico tipicamente usado nas indústrias que utilizam CaCO_3 para vários processos. Em geral, tem uma cor clara e esbranquiçada, como se pode observar na Figura 2.7.



Figura 2.7 Pedra de Calcário.

Para caracterizar este material, foi usada uma amostra de calcário após moagem no moinho de bolas a 300 rpm durante 15 minutos, com um intervalo de 10 minutos seguido de um novo ensaio num total de 30 min.

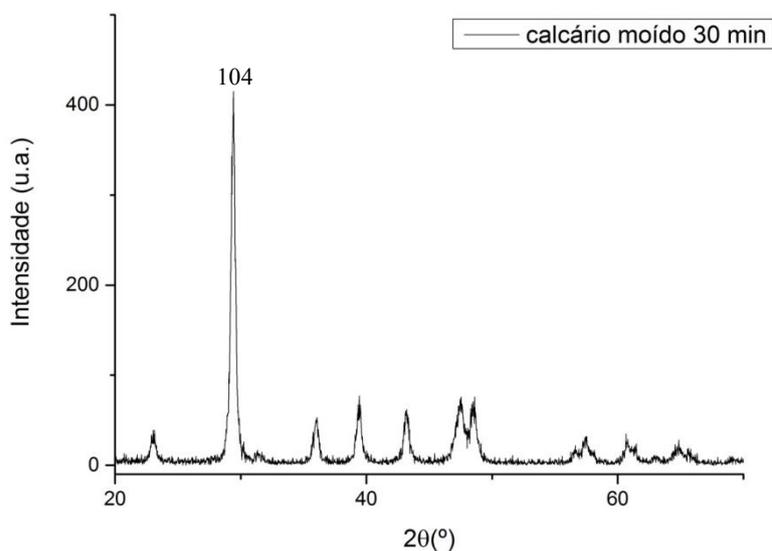


Figura 2.8 DRX do Calcário.

Na Figura 2.8 pode-se observar que o pico de maior intensidade situa-se à volta dos 29° . Foi feita a indexação da ficha ICDD 86-2334, presente no ANEXO A.

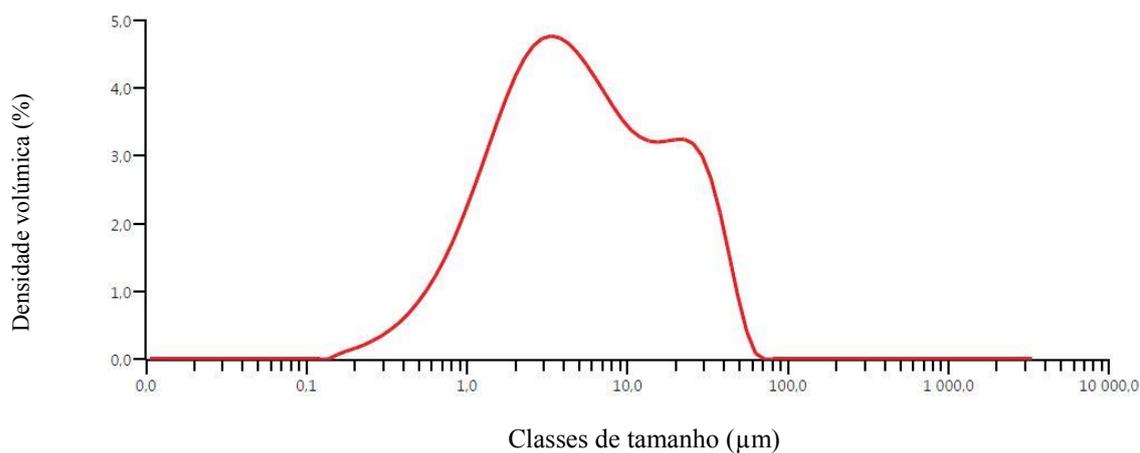


Figura 2.9 Curva granulométrica do calcário moído durante 30 minutos.

Na Figura 2.9 está representada a curva granulométrica do calcário moído durante 30 minutos. O tamanho médio das partículas moídas a 30 minutos é de 10,2 μm , sendo que 10% das partículas têm até 1,03 μm , 50% das partículas têm até 4,71 μm e 90% das partículas têm até 26,1 μm . Desta análise pode-se observar que o calcário é um pó fino com partículas de tamanho reduzido em relação aos pós obtidos nos diferentes processos de moagem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

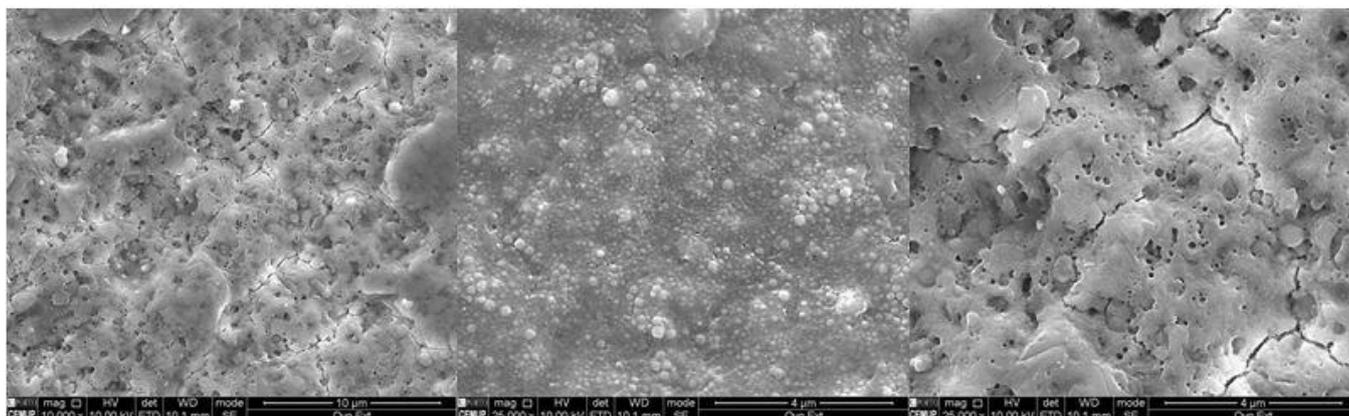
Nesta secção estão apresentados os resultados das técnicas experimentais aplicadas e descritas na Secção 2.

3.1. Caracterização da casca de ovo

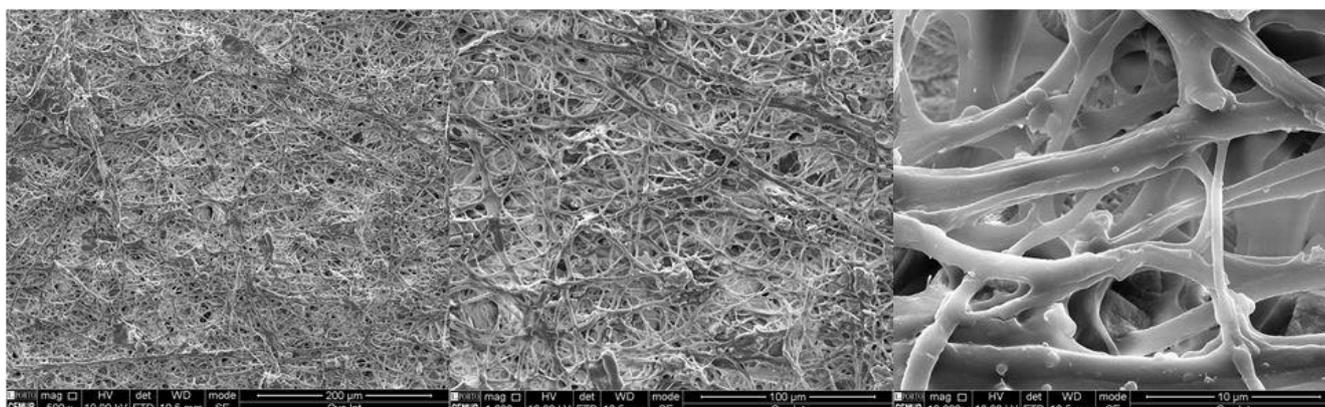
3.1.1. Morfologia

Da análise da Figura 3.1 é notório na superfície externa da casca uma morfologia com defeitos, porosa, com poros de dimensão variável, com uma forma mais ou menos circular. No entanto, da observação da seção transversal do ovo se conclui que esta porosidade não atravessa totalmente a casca do ovo, mas o interior da casca possui porosidade em abundância que poderá promover o transporte do ar da parte externa para a parte interna do ovo. A casca interna é constituída essencialmente por fibras com uma morfologia de não tecido de espessura muito reduzida em relação à parte designada por externa. O carbonato de cálcio apresenta-se do exterior para o interior com morfologia típica terminando no designado filtro (casca interior) através de uma zona designada como mamiliana e com um número significativo de pontos de contacto com a zona inferior, mostrando que a casca de ovo possui uma resistência significativa (Toledo *et al.*, 1982).

A – Exterior:



B – Interior:



C - Secção transversal:

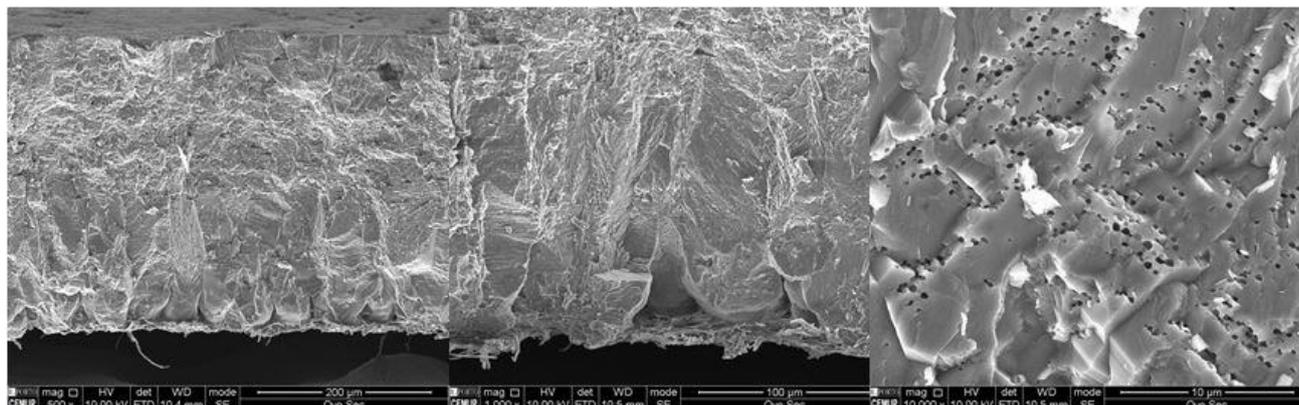


Figura 3.1 Micrografias SEM em diferentes localizações na casca de ovo para diferentes ampliações (A= zona externa; B= zona interna e C= secção transversal).

3.1.2. Análise Física

Em ambos os lados apresentam aproximadamente os mesmos picos, mas a intensidade do pico (104) e do pico (110) é muito superior na parte externa da casca, de notar neste último pico a intensidade é maior do que o esperado, tendo em conta a ficha ICDD (85-0849) (ANEXO A). Assim, a relação entre os picos de maior intensidade do lado interior da casca e do lado exterior da casca de ovo é de 1:3. Além disso, como referido, o pico (110) ao apresentar maior intensidade relativa do que o indicado na ficha correspondente aos picos de difração da calcite, denuncia a possibilidade de haver uma orientação preferencial do lado exterior (Figura 3.2).

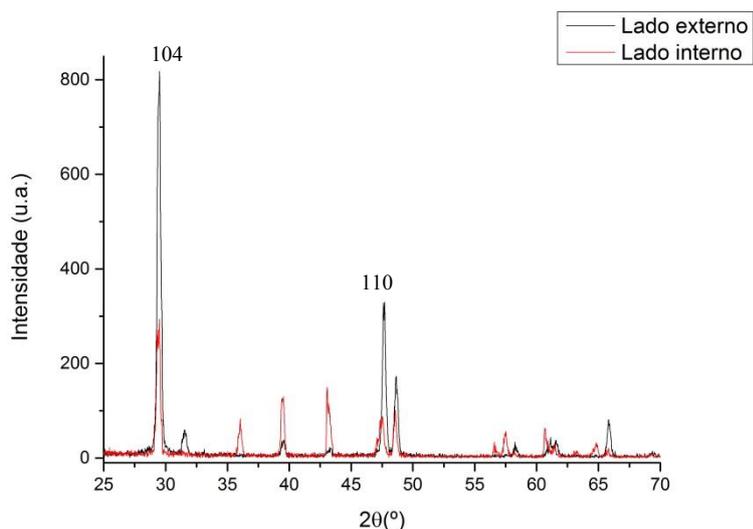


Figura 3.2 DRX da casca de ovo "tal e qual".

3.2. Preparação da casca de ovo

3.2.1. Casca de ovo com membrana

3.2.1.1. Moagem

A moagem em atmosfera controlada resultou num pó castanho muito aglomerado com bastantes pedaços de dimensão significativa (Figura 3.3), enquanto a moagem sem atmosfera controlada resultou num pó de cor clara, apenas com alguma aglomeração e alguns pedaços de casca de ovo aglomerados (Figura 3.4).



Figura 3.3 Casca de ovo com membrana após moagem com atmosfera controlada de nitrogénio.



Figura 3.4 Casca de ovo com membrana após moagem sem atmosfera controlada.

3.2.1.2. Calcinação

Na calcinação a 200°C, ocorreu uma diminuição do peso (cf. Cap.2). A parte exterior da casca de ovo calcinada ficou num tom castanho pouco mais escuro que o inicial em contrapartida o interior da casca assumiu uma cor bastante mais escura que o exterior, notando-se ainda restos de membrana queimada que apresenta um tom mais escuro que a casca de ovo calcinada, (Figura 3.5).



Figura 3.5 Casca de ovo calcinada a 200°C.

A casca de ovo calcinada a 300°C apresentava uma cor mais pálida no exterior da casca, enquanto o interior da casca mostrava novamente um aspeto bastante escuro, sendo ainda visível pedaços de membrana de cor preta (Figura 3.6).



Figura 3.6 Casca de ovo calcinada a 300°C.

A casca de ovo calcinada a 600°C ficou quase totalmente reduzida a cinzas com alguns pedaços pequenos de casca de ovo intactos, tudo com uma cor cinzenta (Figura 3.7).



Figura 3.7 Casca de ovo calcinada a 600°C.

Através da calcinação podemos constatar que, em termos de eliminação da membrana, este procedimento não é o mais eficiente, pois há ainda membrana. Assim, terá que se investigar novos processos para a remoção da casca de ovo.

A presença da cutícula exterior (que também não foi retirada) poderá ter tido influência na alteração da cor do exterior da casca.

3.2.1.3. Análise Fásica

A análise DRX de ambos os lados da casca de ovo (externa e interna) calcinada a 200°C (Figura 3.8) e a 300°C (Figura 3.9) mostra a existência de calcite (carbonato de cálcio), onde os picos do tipo (104) continuam a apresentar uma maior relevância do que os correspondentes à face externa, sendo um indicador de uma possível orientação

preferencial da calcite no interior do ovo, que está em conformidade com a morfologia transversal da casca de ovo. Na Figura 3.8 pode ser observado também que a relação de intensidades entre os picos de maior intensidade do lado interno e do lado externo é de 1:5 e após calcinação a 300°C é de 1:11. Estes resultados evidenciam uma maior orientação dos picos de maior intensidade relativos ao exterior do ovo mais significativa do que antes da calcinação. As fichas ICDD indexadas para a casca de ovo calcinada a 200°C são: lado externo – 72-1650, lado interno – 72-1650; e para a casca de ovo calcinada a 300°C são: lado externo – 81-2027, lado interno – 24-0027 (ANEXO A)

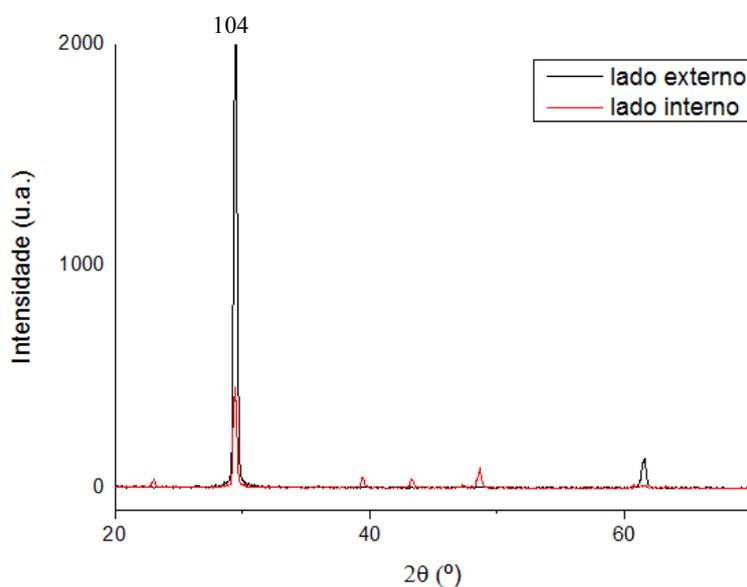


Figura 3.8 DRX da casca de ovo calcinada a 200°C.

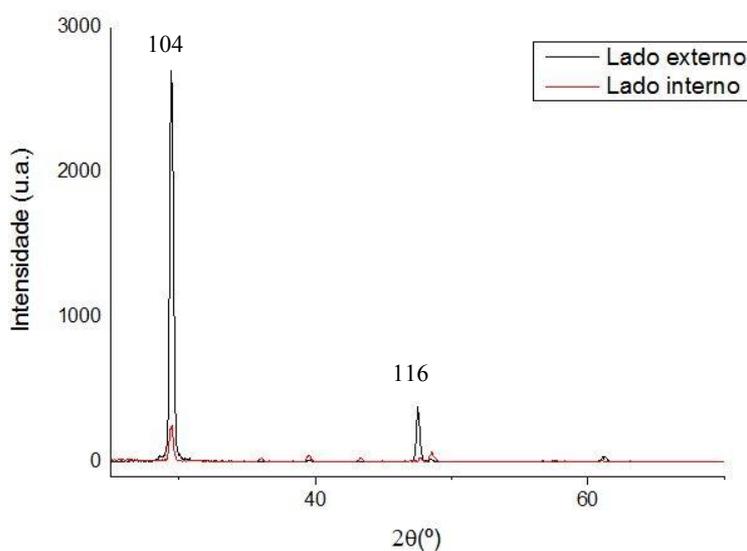


Figura 3.9 DRX da casca de ovo calcinada a 300°C.

3.2.1.4. Moagem de casca de ovo calcinada

Como se pode observar na Figura 3.10, a moagem em atmosfera controlada continua a não ser muito vantajosa, pois resulta sempre um pó mais aglomerado. Também se pode observar que a calcinação alterou a cor do pó, tendo resultado num pó mais escuro do que após moagem da casca de ovo sem tratamento. Na Figura 3.11 pode-se observar que após moagem sem atmosfera controlada resulta um pó mais solto e com pouca aglomeração, igualmente com cor escura.



Figura 3.10 Casca de ovo calcinada a 300 °C após moagem com atmosfera controlada.



Figura 3.11 Casca de ovo calcinada a 300 °C após moagem sem atmosfera controlada.

3.2.2. Casca de ovo sem membrana

3.2.2.1. Moagem

O pó resultante da moagem da casca de ovo sem membrana tem uma cor muito clara, praticamente branca a olho nu (Figura 3.12).



Figura 3.12 Casca de ovo sem membrana após moagem.

3.2.2.2. Crivagem

Na Tabela 3.1 está visível a distribuição de tamanho de partículas em percentagem mássica que passaram nos crivos de 45 μm e 28 μm de malha.

Tabela 3.1 Distribuição de tamanhos de partículas da casca do ovo moída durante 30 e 240 minutos.

	30min de moagem	Percentagem mássica (%)	240min de moagem	Percentagem mássica (%)
Partículas >45μm	9,47 g	51,08	8,871 g	49,21
Partículas entre 45 e 28μm	7,886 g	42,54	9,077 g	50,36
Partículas <28μm	1,183 g	6,38	0,078 g	0,43
Massa total	18,538 g		18,025 g	

Na Tabela 3.2 está a distribuição de partículas que atravessaram o peneiro de 45 μm durante a crivagem.

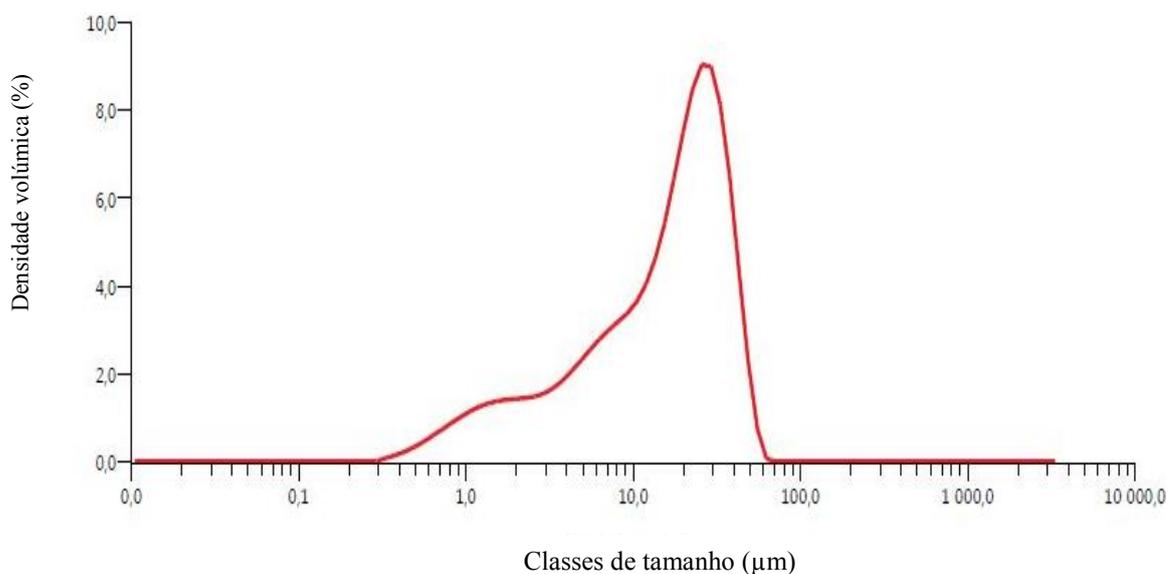
Tabela 3.2 Distribuição de tamanhos de partículas da casca do ovo moída durante 8 horas.

	8 h de moagem	Percentagem mássica (%)
Partículas >45μm	7,858 g	43,5
Partículas <45μm	10,207 g	56,5
Massa total	18,065 g	

Através da análise dos resultados presentes na Tabela 3.1 e Tabela 3.2 pode-se atestar que quanto maior o tempo de moagem, maior é a percentagem de partículas que passam através do peneiro de 45 μ m, apesar de não ser uma diferença muito significativa.

3.2.2.3. Granulometria

O ensaio de granulometria (Figura 3.13 e na Figura 3.14) mostra a distribuição granulométrica das partículas em função do tempo de moagem.

**Figura 3.13** Curva de granulometria da casca de ovo moída durante 30 minutos.

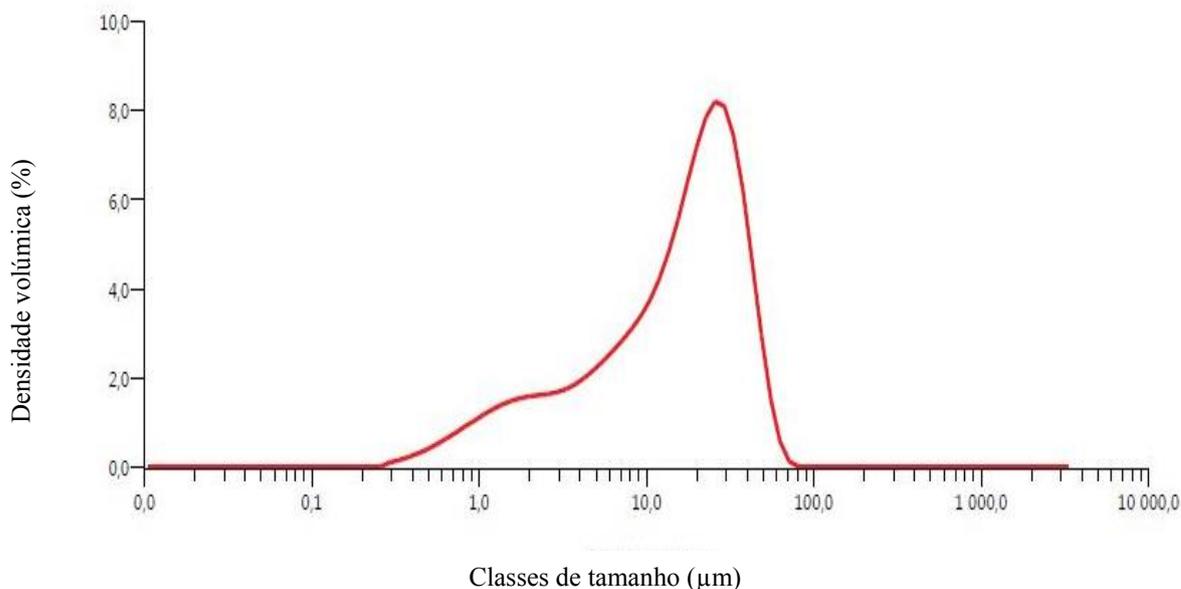


Figura 3.14 Curva de granulometria da casca de ovo moída durante 240 minutos.

Como se pode observar na Figura 3.13, o tamanho médio das partículas moídas após 30 minutos é de 15 µm, em que 10% têm uma granulometria que pode atingir como valor mínimo 1,89 µm, 50% das partículas têm até 16,8 µm e 90% das partículas têm até 38,3 µm. Na Figura 3.14, o tamanho médio das partículas moídas a 240 minutos é de 13 µm, 10% das partículas têm diâmetro até 2,06 µm, 50% até 17,3 µm e 90% até 36,7 µm. Assim, um aumento do tempo de moagem não tem grande influência no tamanho de partículas, apesar de o tamanho médio das partículas ter diminuído em cerca de 13%, mas este valor não é muito significativo.

A curva de granulometria da casca de ovo moída durante 8 horas está apresentada na Figura 3.15. O tamanho médio das partículas moídas a 8 horas é de 15 µm, em que 10% das partículas têm até 1,49 µm, 50% até 10,2 µm e 90% têm até 32,1 µm.

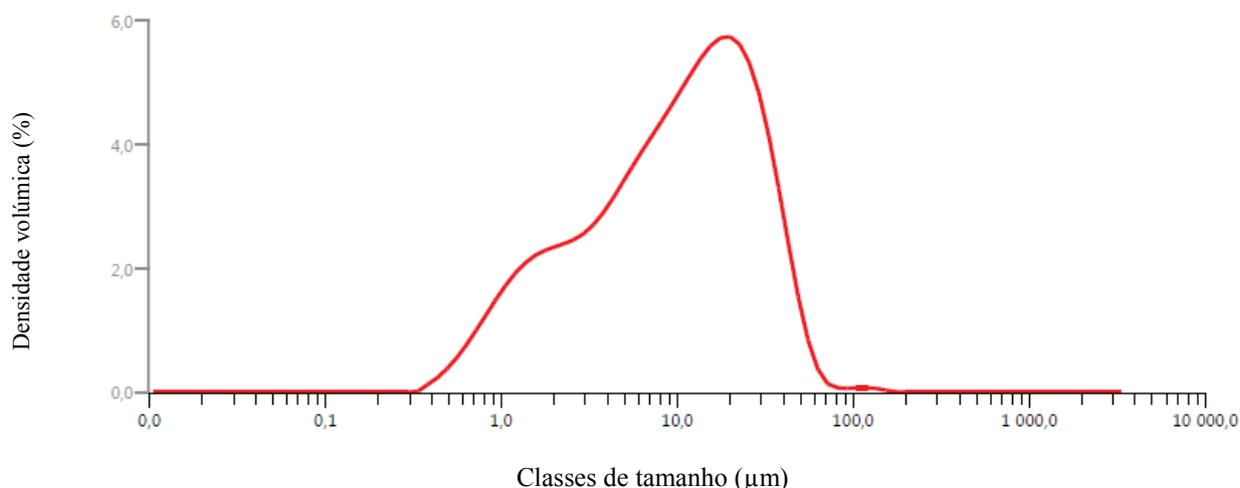


Figura 3.15 Curva de granulometria da casca de ovo moída durante 8 horas.

3.2.3. Análise química

Da análise química qualitativa através de FRX, o elemento presente na casca em maior quantidade foi o Cálcio (CaCO_3).

Os elementos presentes em menor quantidade foram os seguintes:

- Estrôncio (SrO)
- Fósforo (P_2O_5)
- Enxofre (SO_3)
- Ferro (Fe_2O_3)

E ainda em quantidade residual os seguintes:

- Sódio (Na_2O)
- Alumínio (Al_2O_3)

A presença de enxofre poderá ser explicada através de uma contaminação da amostra.

3.2.4. Análise da transmitância

Na Figura 3.16 não existe nenhuma alteração aos picos fundamentais da calcite e atesta-se que o tempo de moagem apenas levou a uma ligeira perda de massa. As duas cascas calcinadas apresentam picos de absorção similares.

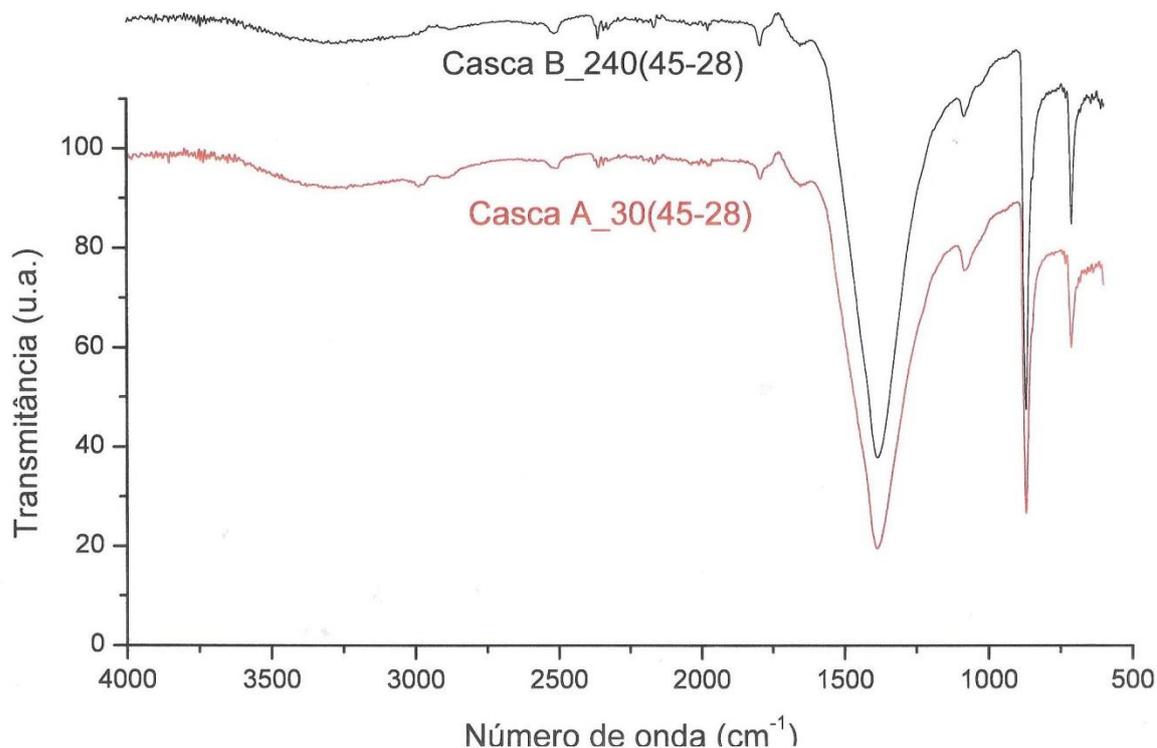


Figura 3.16 Espectroscopia de infravermelhos

3.2.5. Avaliação da cor

Através dos ensaios realizados para a avaliação da cor, bem como dos valores de referência para o branco, foi possível concluir que o pó de casca de ovo apresenta um determinado espectro muito próxima do branco, como se pode retificar na Tabela 3.1. Assim, a cor da casca de ovo moída aproxima-se do branco, apesar de não ser exactamente branca.

Tabela 3.3 Ensaio da avaliação da cor e comparação com branco de calibração.

	Ensaio	1	2	3	Média	Branco
Parâmetro	L*	92,36	92,47	92,46	92,43	95,83
	a*	-0,30	-0,23	-0,26	-0,26	-0,24
	b*	3,52	3,56	3,57	3,55	2,78

3.2.5.1. Análise física

Através da análise DRX da casca moída a 30 e a 240 minutos (Figura 3.17), esta revela que a diferença de tempos de moagem apenas influencia a intensidade dos picos principais sendo que há uma perda de intensidade com o aumento do tempo de moagem. Através da comparação com a Figura 2.8, pode-se afirmar que existe uma correspondência com a análise DRX do calcário, pois os picos estão localizados nas mesmas zonas, havendo apenas diferenças nas intensidades. A ficha ICDD correspondente está presente no ANEXO A e corresponde à mesma ficha do calcário moído (86-2334).

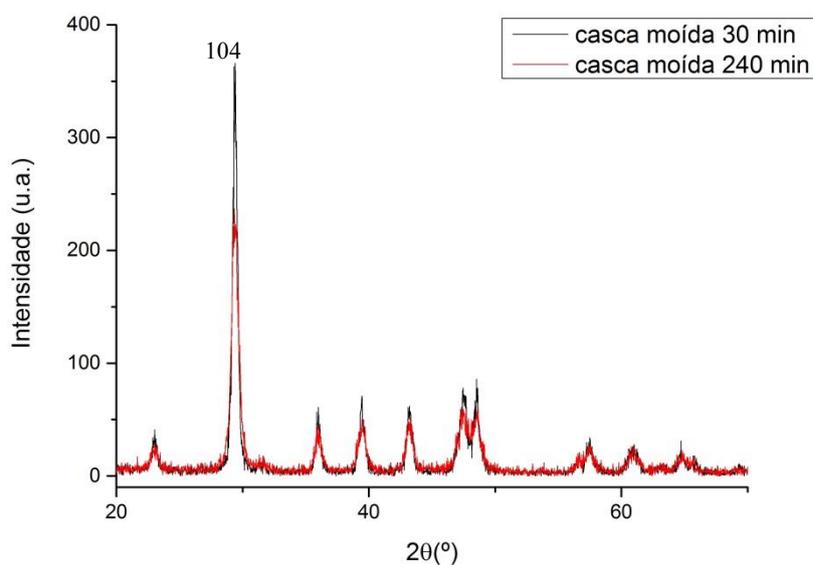


Figura 3.17 DRX da casca moída durante 30 e 240 minutos.

4. APLICABILIDADE

O policloreto de vinilo (PVC) é um dos plásticos mais usados na produção de tubos, mangueiras, persianas, revestimento de cabos eléctricos para a construção e de cabos para a indústria automóvel e também das comunicações, entre outros. No entanto, a sua composição para além do polímero contém outros aditivos dos quais é de destacar o carbonato de cálcio.

4.1. PVC

A empresa Compogal – Indústria de Polímeros, S.A. é uma empresa cujos objectivos são a composição de misturas de PVC, TR e SEBS (estireno - etileno/butileno – estireno) de acordo com as especificações e exigências de cada cliente de acordo com a aplicação pretendida.

Para verificar a aplicabilidade na indústria do PVC do carbonato de cálcio, usufruiu-se da tecnologia da empresa Compogal para incorporar o pó de casca de ovo no PVC por eles produzido. Para tal, utilizou-se 100g de pó de casca de ovo moído durante 8 horas com d_{50} de 10 μm , superior ao carbonato de cálcio usado que possui um d_{50} de 2,5 μm . Na empresa, realizaram-se as misturas com auxílio de um equipamento denominado Plasticorder, que avaliar a evolução do binário de mistura em função do tempo.

Assim, duas misturas foram usadas, uma utilizando o pó de carbonato de cálcio geológico (BSH) (mistura normal) e outra utilizando o pó de casca de ovo.

A mistura convencional tem a seguinte composição (1) utilizam-se as seguintes proporções:

- Resina S 1000 S - 100 pcr
- BSH (carga) - 40 pcr
- P 510 (estabilizante) – 5 pcr

A mistura com o pó de casca de ovo (2) foi feita na seguinte proporção:

- Resina S 1000 S - 100 pcr
- Pó de casca de ovo - 40 pcr

- P 510 (estabilizante) – 5 pcr

O primeiro passo foi o revestimento do pó de casca de ovo de modo a obter uma superfície uniforme para reduzir a abrasão das partículas. Este revestimento é feito através da mistura de ácido esteárico (0,8%) em 100g de pó de casca de ovo. Assim, foram adicionadas 0,8g de ácido esteárico, que apresenta uma cor branca e é composto por partículas esféricas, a 100 g de pó de casca de ovo. Esta mistura foi feita numa misturadora durante um minuto.

O segundo passo consistiu na mistura dos vários elementos na misturadora durante um minuto. Para a mistura (1), as quantidades utilizadas para obedecer às proporções impostas foram:

- 100g de BSH
- 250g de S 1000S
- 12,2g de P 510

Para a mistura (2), de modo a ficar tudo igual, utilizaram-se 100g de pó de casca de ovo, logo as quantidades dos constituintes foram as seguintes:

- 100g de pó de casca de ovo
- 250g de S 1000S
- 12,2g de P 510

Para a mistura (2), as 100g de BSH foram substituídas por pó de casca de ovo, mantendo-se as outras quantidades.

Durante a incorporação dos vários elementos, constatou-se que a casca de ovo é muito mais leve que BSH, pois enquanto um copo de medida de BSH bastava para cumprir as 100g, era necessário utilizar dois copos de medida de pó de casca de ovo para perfazer as 100g. Assim o volume da mistura (2) era superior ao volume da mistura (1) apesar de terem o mesmo peso, o que se poderia trazer alguma complicação ao inserir a mistura no equipamento de processamento. Isto pode ser explicado através da diferença entre a densidade do pó de casca de ovo e do carbonato de cálcio comercial.

No terceiro passo, inseriu-se 70g de cada mistura no equipamento Brabender Plasticorder (Figura 4.1) durante seis minutos a 180°C para verificar o tempo de estabilização do material. Deste terceiro passo resultaram as amostras presentes na Figura 4.2 e na Figura 4.3. Pode-se observar que a amostra resultante da mistura (1) tem uma cor branca enquanto a amostra resultante da mistura (2) tem um tom mais acastanhado. Esta

mudança de cor deve-se claramente à presença da casca de ovo, que deve reagir com o PVC. Na verdade, a mesma casca sem PVC e aditivos aquecida à temperatura de mistura, não apresentava qualquer mudança de cor visível em relação à inicial.



Figura 4.1 Equipamento de avaliação do binário da mistura com o tempo.



Figura 4.2 Aspeto da Mistura (1).



Figura 4.3 Aspeto da Mistura (2).

Durante o processo de mistura, através da análise dos dados provenientes do equipamento (Figura 4.4), pode-se atestar a temperatura máxima atingida em ambos os processos e o momento em que o material estabiliza, que é semelhante, com tendência a ser mais elevada na mistura (1). O tempo de plastificação da mistura (1) foi de 140 segundos, enquanto na mistura (2) foi de 52 segundos. Isto significa que na mistura (2) a plastificação ocorreu muito rapidamente, e o binário foi 37 Nm enquanto na mistura (1) foi de 57 Nm.

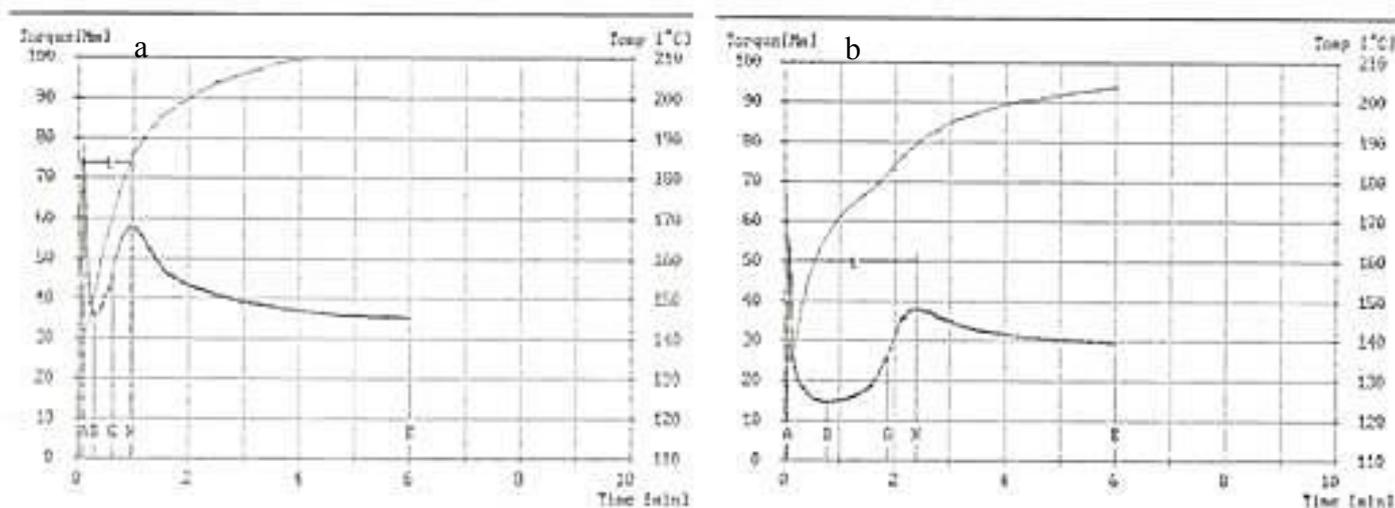


Figura 4.4 Evolução do binário de mistura em função do tempo. a: mistura (1), b: mistura (2)

Como se pode atestar na Figura 4.5 e na Figura 4.6, após calcinação a 180°C durante 6 minutos e moagem, a cor não difere significativamente da casca de ovo moída durante 8 horas utilizada na mistura (2).



Figura 4.5 Casca de ovo moída e calcinada a 180°C durante 6 minutos.



Figura 4.6 Casca de ovo moída durante 8 horas.

4.2. Decréscimo de emissão de rádio

Duarte (2014) realizou um estudo sobre o tratamento de escombros de antigas minas de urânio de forma a serem aplicadas em diversas actividades. Entre outros aditivos, o pó de casca de ovo foi usado com o objectivo de reduzir as taxas de exalação de rádio dos materiais geológicos em estudo. Segundo Duarte (2014, apud Rashid *et al.*, 2014), a aditivação do pó de casca de ovo em conjunto com pó de mármore com o material geológico no seu estudo pode permitir ao carbonato de cálcio, quando combinado com sílica, baixar o ponto de fusão desta, funcionando como um catalisador para a formação de fase vítrea nos produtos sinterizados, ou seja funcionar como um selante. Assim, o objectivo foi utilizar o pó de casca de ovo para diminuir o ponto de fusão da sílica, promovendo a fase vítrea.

Durante o estudo, Duarte (2014) constatou que durante um possível tratamento térmico quando a temperatura atingiu o valor de 850°C ocorrer a calcinação e a decomposição da calcite (CaCO_3) em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2). A presença do CaO combinado com a sílica funciona como promotor da fase vítrea.

Ao pó de casca de ovo moído durante 30 minutos foi realizada uma análise mineralógica, crivagem e um ensaio de granulometria. O pó de casca de ovo foi misturado com o material geológico em estudo em teores que variaram entre 10% e 20%, tal como os outros aditivos. De seguida, foi aplicado o processo de prensagem para uma posterior sinterização a 1150°C e a 1200°C.

Durante o processo de sinterização o provete expandiu devido à ocorrência de calcinação entre os 800°C e os 1000°C. Assim, quando atingidas estas temperaturas o CO_2 teve dificuldade em libertar-se, o que levou à expansão do sinterizado e conseqüentemente à perda de massa. Após a sinterização, todos os provetes apresentavam um aspeto acetinado o que indica a presença de uma fase vítrea que se deveu à contribuição da composição mineralógica do material estudado e a percentagem de aditivo adicionado (Duarte, 2014).

No final do processo de sinterização, o provete com 90% de material geológico e 10% de pó de casca de ovo apresentava o melhor resultado de vitrificação de entre todos os provetes com casca de ovo para avaliar a taxa de exalação de rádio. O difratograma de raios X da mistura de material geológico com o pó de casca de ovo permite observar que se formou uma fase amorfa e duas fases cristalinas: a anortite e a hematite.

De modo a apurar se o tratamento anterior foi realizado com sucesso, Duarte (2014) procedeu à comparação de taxas de exalação de rádio do material inicial e dos provetes sinterizados. Ao comparar os valores de emissão de rádio entre a mistura inicial com pó de casca de ovo e o provete sinterizado com casca de ovo, e comparando com todos os outros valores, confirmou-se que a adição do pó de casca de ovo ao material geológico foi a solução mais eficaz pois deu origem à melhor relação entre exalação de rádio antes e após a mistura com o aditivo (redução de 70%).

5. CONCLUSÕES

Ao longo do estudo foi possível perceber a dificuldade que a presença de membrana apresenta para os processos industriais, pois a matéria orgânica induz durante o processamento uma cor indevida para a maior parte das aplicações. A destruição da membrana por via térmica, ou seja por calcinação, conduz a alterações de cor incompatíveis com eventuais aplicações como corante e carga, e provou não ser um método eficaz na remoção da membrana da casca de ovo. Assim, a aplicação de tecnologia de remoção de membrana por via mecânica, que permita o descolamento da membrana, é um método no qual vale a pena investir caso a substituição do carbonato de cálcio mineral pelo carbonato de cálcio de cálcio da casca de ovo seja implementada.

O estudo de aplicabilidade do pó de casca de ovo na indústria do PVC teve um resultado ambíguo, pois provou-se que a substituição do carbonato de cálcio geológico resultou num material utilizável, se não houver uma exigência de cor branca. De notar que deverá haver algum ataque químico da casca de ovo pelo PVC ou seus aditivos à temperatura de mistura (180°C). Na verdade, a casca de ovo tratada termicamente a 180°C não induz qualquer alteração de cor. No entanto, há que aprofundar mais esta questão.

Em complemento é de referir que a casca de ovo moída apresenta outras potencialidades de aplicação. Através do estudo recente efetuado por Duarte (2014) é possível perceber que a utilização de casca de ovo como aditivo para o controlo da emissão de radon de material geológico radioactivo é um método eficaz, comparando com outras soluções.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATEKNEA Solutions Hungary Limited Liability Company (2014). Acedido em 21 de Agosto de 2014, em: <http://shellbrane.eu/>
- Dias, J. (2004). “A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos”.
- Duarte, J. P F. (2014). “Análise das potencialidades de aplicação de matérias-primas secundárias radioativas”, Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Compogal – Indústria de Polímeros S.A. (2014). Acedido em 13 de Agosto de 2014, em: <http://www.compogal.pt/index.htm>.
- Glatz, P., Miao, Z., Rodda, B., (2011). “Handling and Treatment of Poultry Hatchery Waste: A Review”. Sustainability, Vol. 3, Ed. 1, pp. 216-237.
- Gonzales, E., Macari, M. (2003). “Manejo da Incubação”, Campinas: FACTA, Ed. 2, pp. 97-124.
- InfoEscola (2014). “Magnésio”. Acedido em 7 de Setembro de 2014, em: <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/magnesio/>.
- Instituto Nacional de Estatística (2014), “Consumo humano de ovos per capita (kg/ hab.)”. Acedido em 3 de Setembro de 2014 em: <http://www.ine.pt>.
- International Egg Commission (2014). Acedido em 19 de Abril de 2014, em: <https://www.internationalegg.com/corporate/eggindustry/section.asp?id=24>.
- King’ori (2011). “A review of uses of Poultry Eggshells and Shell Membranes”. International Journal of Poultry Science, Vol. 10, Ed. 11, pp. 908-912.
- Neves, M. A. (1998). “Alternativas para valorização da casca de ovo como complemento alimentar e em implantes ósseos”. UFSC, Florianópolis.
- Oliveira, D. A., Benelli, P., Amante, E. R., (2013). “A literature review on adding value to solid residues: egg shells”. Journal of Cleaner Production, Vol. 46, pp. 42-47.
- QuimiNet (2011), “El carbonato de calcio en la fabricación de plásticos”. Acedido em 1 de Setembro de 2014, em: <http://www.quiminet.com/articulos/el-carbonato-de-calcio-en-la-fabricacion-de-plasticos-2576716.htm>.

- Scott, T. A., Silversides, F. G., (2000) “The Effect of Storage and Strain of Hen on Egg Quality”. *Poultry Science*, Vol. 79, pp. 1725-1729.
- Titow, W. V., (1984). “PVC Technology”, Springer, pp 7-8.
- Toledo, B. V., Parsons, A. H., Combs Jr, G. F., (1982). “Role of ultrastructure in determining eggshell strength”. *Poultry Science*, Vol. 60, Ed. 3, pp. 596-572.
- Toro, P., Quijada, R., Yazdani-Pedram, M., Arias, J. L. (2007). “Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites”. *Materials Letter*, Vol.61, Ed. 22, pp. 4347-4350.
- Tsai, W. Yang, J., Hsu, H., Lin, C., Lin, K., Chiu, C., (2008). “Development and characterization of mesoporosity in eggshell ground by planetary ball milling”. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 111, Ed. 1-3, pp.379-386.
- WebVideoQuest de Fisiologia Veterenária (2014). “A formação do Ovo”. Acedido em 7 de Setembro de 2014, em: <http://www.uff.br/webvideoquest/SE/formacao.htm>.
- Wei, Z., Xu, C., Li, B., (2008). “Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production”. *Bioresourse Technology*, Vol. 100, Ed. 11, pp.2883-2885.
- X-Rite (2007), “A Guide to Understanding Color Communication.”
- Yoo, S., Hsieh, J. S., Zou, P., Kokoszka, J., (2009). “Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink-jet printing paper”. *Bioresourse Technology*, Vol. 100, Ed. 24, pp. 6416-6421.

ANEXO A

Ficha ICDD do Calcário e da casca de ovo moída e 30 e 240 min.

86-2334		Wavelength= 1.78897						C		
Ca(CO3)	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Calcium Carbonate	26.842	99	0	1	2	94.505	1	2	2	3
	34.281	999*	1	0	4	96.910	1	1	3	1
	36.670	21	0	0	6	97.864	5	3	1	2
Calcite	42.035	142	1	1	0	98.629	18	2	1	10
	46.112	176	1	1	3	99.397	2	0	1	14
	50.581	150	2	0	2	101.70	38	1	3	4
	55.318	63	0	2	4	103.119	16	2	2	6
	55.778	176	0	1	8	104.612	1	3	1	5
	56.988	184	1	1	6	105.396	4	1	2	11
	66.783	31	2	1	1					
	67.807	88	1	2	2					
	68.624	8	1	0	10					
	71.835	49	2	1	4					
	72.234	20	2	0	8					
	72.697	23	1	1	9					
	74.795	19	1	2	5					
	76.809	57	3	0	0					
	77.974	28	0	0	12					
	82.512	10	2	1	7					
	83.845	16	0	2	10					
	87.256	24	1	2	8					
	88.264	6	3	0	6					
	91.686	11	2	2	0					
	92.803	14	1	1	12					

Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.15
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)
 Ref: Markgraf, S.A., Reeder, R.J., Am. Mineral., 70, 590 (1985)

Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)
 a: 4.988(1) b: c: 17.061(1) A: C: 3.4204
 α : β : γ : Z: 6 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 2.713 Dm: 2.710 ICSD #: 040107

Peak height intensity. Specimen from Guam (cement infilling in a mollusk shell). R-factor: 0.022. PSC: hR10. Calc. density unusual but tolerable. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 367.61.

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.1

Ficha ICDD da casca de casca de ovo sem membrana

85-0849		Wavelength= 1.54056						C		
CaCO3	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Calcium Carbonate	23.10	120	0	1	2	77.370	16	1	1	12
	29.465	999*	1	0	4	78.601	1	2	2	3
	31.515	22	0	0	6	80.408	1	1	3	1
	36.038	133	1	1	0	81.121	5	3	1	2
	39.488	205	1	1	3	81.735	20	2	1	10
	43.243	141	2	0	2	82.346	3	0	1	14
	47.212	63	0	2	4	83.963	38	1	3	4
	47.624	179	0	1	8	85.00	20	2	2	6
	48.614	204	1	1	6	86.084	1	3	1	5
	56.676	30	2	1	1	86.691	4	1	2	11
	57.515	86	1	2	2					
	58.230	10	1	0	10					
	60.796	52	2	1	4					
	61.143	25	2	0	8					
	61.526	30	1	1	9					
	63.189	18	1	2	5					
	64.793	64	3	0	0					
	65.794	33	0	0	12					
	69.347	11	2	1	7					
	70.419	20	0	2	10					
	73.066	25	1	2	8					
	73.836	4	0	3	6					
	76.437	9	2	2	0					

Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.12
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)
 Ref: Elliott, N., J. Am. Chem. Soc., 59, 1380 (1937)

Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)
 a: 4.98032() b: c: 17.01869() A: C: 3.4172
 α : β : γ : Z: 6 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 2.728 Dm: ICSD #: 028827

Peak height intensity. PSC: hR10. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 365.57.

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.1

Fichas ICDD da casca de ovo calcinada a 200°C.

○ Lado interno:

72-1650		Wavelength= 1.54056					C				
CaCO3	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Calcium Carbonate	23.082	95	0	1	2	78.399	1	2	2	3	
	29.519	999*	1	0	4	80.166	1	1	3	1	
	31.709	22	0	0	6	80.889	4	3	1	2	
Calcite	35.943	132	1	1	0	81.889	22	2	1	10	
	39.441	194	1	1	3	82.887	2	0	1	14	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	43.151	149	2	0	2	83.766	40	1	3	4	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/lor.: 3.22	47.173	58	0	2	4	84.887	19	2	2	6	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	47.843	180	0	1	8	85.913	1	3	1	5	
Ref: Chessin, H., Hamilton, W.C., Acta Crystallogr., 18, 689 (1965)	48.675	196	1	1	6	86.904	6	1	2	11	
	56.524	36	2	1	1						
	57.374	91	1	2	2						
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	58.541	9	1	0	10						
a: 4.993(3) b: c: 16.917(2) A: C: 3.3681	60.700	45	2	1	4						
α : β : γ : Z: 6 mp:	61.265	19	2	0	8						
Ref: Ibid.	61.723	28	1	1	9						
	63.123	23	1	2	5						
	64.609	60	3	0	0						
	66.240	32	0	0	12						
Dx: 2.730 Dm: ICSD #: 018164	69.356	13	2	1	7						
	70.641	19	0	2	10						
	73.120	23	1	2	8						
Peak height intensity. R-factor: 0.029. PSC: hR10. At least one TF implausible. At least one TF missing. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 365.24.	73.768	4	3	0	6						
	76.208	9	2	2	0						
	77.731	15	1	1	12						

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

○ Lado externo:

01-0837		Wavelength= 1.54056				
CaCO3	2 θ	Int	h	k	l	
Calcium Carbonate Oxide	23.022	8	0	1	2	
	29.355	100	1	0	4	
	36.040	20	1	1	0	
Calcite	39.491	24	1	1	3	
Rad.: MoK α λ : 0.709 Filter: ZrO2 Beta d-sp:	43.253	20	2	0	2	
Cut off: Int.: Film 1/lor.:	47.305	32	0	2	4	
Ref: Hanawalt, et al., Anal. Chem., 10, 475 (1938)	48.650	24	1	1	6	
	57.557	16	1	2	2	
	61.344	12	1	1	9	
	62.726	5	1	2	5	
	64.677	8	3	0	0	
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	65.185	5				
a: 4.983 b: c: 17.019 A: C: 3.4154	69.581	3	2	1	7	
α : β : γ : Z: 2 mp: 1339	72.673	5	1	2	8	
Ref: Archs. Sci. Geneve	76.807	3	2	2	0	
	81.503	3	2	1	10	
	84.105	5	1	3	4	
	94.378	6	4	0	4	
Dx: 0.908 Dm: 2.710 SS/FOM: F $_{18}$ = 6(0.067, 43)	99.397	3	3	0	12	
ω : 1.4864 η : 1.658 ϵ : Sign: -2V:						
Ref: Ibid.						
Color: Various, white Melting point at 1025 atmospheres. Rhombohedral cell: a=6.361, α =46.7, PSC: hR3.33. Deleted by NBS. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 365.97.						

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Fichas ICDD da casca de ovo calcinada a 300°C

○ Lado interno:

24-0027		Wavelength= 1.54056					C
CaCO ₃		2 θ	Int	h	k	l	
Calcium Carbonate		23.070	29	0	1	2	
		29.454	100	1	0	4	
		31.543	2	0	0	6	
Calcite		35.985	7	1	1	0	
		39.419	18	1	1	3	
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54050	Filter:	d-sp: Calculated				
Cut off:	Int.: Calculated	I/ cor.: 1/ cor.:					
Ref: Smith et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1973)		43.166	27	2	0	2	
		47.146	4	0	2	4	
		47.645	17	0	1	8	
		48.578	34	1	1	6	
		56.557	2	2	1	1	
		57.400	15	1	2	2	
Sys.: Rhombohedral	S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	58.270	2	1	0	10	
a: 4.990	b:	c: 17.002	A:	C: 3.4072			
α :	β :	γ :	Z: 6	mp:			
Ref: Chesin et al., Acta Crystallogr., 18, 689 (1965)		60.689	3	2	1	4	
		61.520	2	1	1	9	
		64.651	5	3	0	0	
		65.868	3	0	0	12	
		70.411	3	0	2	10	
		81.679	3	2	1	10	
		83.782	3	1	3	4	
		84.858	3	2	2	6	
		94.721	2	4	0	4	
		95.091	2	3	1	8	
Peak height intensity. CAS #: 13397-26-7. Calcite group, calcite subgroup. PSC: hR10. Deleted: intensities are incorrect; Bayliss letter 3/21/88. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 366.63.							



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

○ Lado externo:

81-2027		Wavelength= 1.54184					C
Ca(CO ₃)		2 θ	Int	h	k	l	
Calcium Carbonate		23.067	101	0	1	2	
		29.419	999*	1	0	4	
		31.460	19	0	0	6	
Calcite, syn		35.989	141	1	1	0	
		39.432	173	1	1	3	
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated				
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/ cor.: 3.23					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		43.183	135	2	0	2	
Ref: Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Streltsova, N.R., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 49, 636 (1993)		47.142	63	0	2	4	
		47.541	183	0	1	8	
		48.537	186	1	1	6	
		56.595	28	2	1	1	
		57.432	84	1	2	2	
Sys.: Rhombohedral	S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	58.125	10	1	0	10	
a: 4.991(2)	b:	c: 17.062(2)	A:	C: 3.4186			
α :	β :	γ :	Z: 6	mp:			
Ref: Ibid.		60.705	50	2	1	4	
		61.040	25	2	0	8	
		61.419	24	1	1	9	
		63.091	16	1	2	5	
		64.698	55	3	0	0	
		65.667	32	0	0	12	
		69.233	10	2	1	7	
		70.294	19	0	2	10	
		72.943	24	1	2	8	
		73.716	6	0	3	6	
		76.318	9	2	2	0	
Peak height intensity. R-factor: 0.017. PSC: hR10. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 368.07.							



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1