



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

O Tratamento da Casca de Ovo para criar um Homótipo do Carbonato de Cálcio Natural

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

Autor

Cândida Cláudia Rodrigues da Silva

Orientadora

Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Júri

Presidente Professor Doutor Adélio Manuel Rodrigues Gaspar
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogal Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

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

Colaboração Institucional



Coimbra, julho 2015

The greater our knowledge increases the more our ignorance unfolds.

John F. Kennedy

Aos meus pais e irmão.

Agradecimentos

Todo o trabalho aqui apresentado foi possível graças a várias pessoas, às quais quero deixar o meu sincero agradecimento.

Em primeiro lugar, quero agradecer à Professora Doutora Teresa Vieira, pela oportunidade que me proporcionou ao continuar a investigar este tema, pelas ótimas condições de trabalho fornecidas, por todas as orientações e pela disponibilidade e paciência que sempre teve para mim e para as minhas dúvidas.

Um obrigado também à Doutora Paula Piedade, sempre prestável e atenciosa, que me indicou o artigo que mudou a minha tese e impulsionou os trabalhos que se desenvolveram a partir dele.

Aos meus pais e irmão, os meus faróis, sempre disponíveis e presentes em todos os momentos deste longo percurso académico, pela oportunidade que me deram, por nunca deixarem de acreditar, por não desistirem, pelos conselhos e pela paciência infinita.

Aos colegas do IPN, que foram incansáveis e ajudaram em grande parte deste trabalho. Um obrigado especial ao pessoal da sala da microfabricação, especialmente ao João Duarte e à Telma Ferreira, que se mostraram sempre disponíveis para qualquer dúvida, orientaram a minha iniciação ao laboratório e se mostraram sempre preocupados com o decorrer deste trabalho.

Ao José João, o companheiro de laboratório sempre pronto a dar uma “mãozinha” no que fosse preciso, que estabeleceu o contato com os SASUC e acompanhou de perto todo o trabalho desenvolvido.

Aos SASUC, pelo fornecimento das inúmeras cascas de ovo utilizadas neste trabalho.

Por último, um agradecimento especial aos meus amigos, que foram um grande pilar durante estes meses. Por estarem presentes, sempre prontos para ouvir os desabafos em situações críticas, por ajudarem a descontrair dos momentos menos bons e pelo companheirismo, um grande obrigado.

A todos vós, muito obrigado!

Resumo

O crescente consumo de ovos com consequente aumento da sua casca implica um crescendo de resíduos que têm de encontrar novas aplicações para além das convencionalmente existentes, como alteração do pH de terra para cultivo, em particular de plantas ornamentais. No âmbito da estratégia da comunidade europeia expressa no Horizon 2020 há obrigatoriedade de recuperação de resíduos, atribuindo-lhes o estatuto de matéria-prima secundária. Neste sentido, houve que encontrar novas estratégias para a utilização desta matéria-prima.

O presente estudo teve como objetivo contribuir para transformar um resíduo – casca de ovo - em matéria-prima secundária, visando um largo espectro de aplicações industriais. Desta forma, pode-se promover uma diminuição de custo, em relação ao da extração da matéria-prima, quiçá conseguindo melhores propriedades no produto final e, concomitantemente, contribuir para a melhoria da vertente ambiental, pois evita a deposição de grandes quantidades de casca de ovo em aterro.

Desta forma, promovendo a sustentabilidade e tendo em conta a reutilização da casca de ovo, este estudo centrou-se no reaproveitamento da casca de ovo para aplicações como carga na indústria dos polímeros. Neste estudo ficou comprovado que a casca de ovo, essencialmente composta por carbonato de cálcio, quando reduzida a pó e com tratamentos específicos, possui uma cor branca, sobretudo antes de ser submetida a temperaturas superiores à temperatura ambiente, mas também após ter sido sujeita à temperatura de processamento típica de polímeros tradicionais. De referir que as propriedades mecânicas que advêm da substituição da carga convencional são semelhantes às resultantes da utilização de pó de casca de ovo. Assim, é esperado que o pó de casca de ovo possa entrar no mercado em competição direta com o carbonato de cálcio de outras origens.

Palavras-chave: Casca de ovo, Branqueamento, Carga, PVC, Sustentabilidade.

Abstract

The growing consumption of eggs with consequent increase of its shell implies an increase of residues which have to find new applications in addition to the conventionally existing ones, such as changes in soil pH for cultivation, in particular ornamental plants. At the dawn of the European Community's strategy expressed in Horizon 2020, there is waste recovery obligation by assigning them the status of secondary raw material. Accordingly, it was necessary to find new strategies for the use of this raw material.

This study aimed to contribute to transforming waste - eggshell - in secondary raw material, aimed at a broad spectrum of industrial applications. Thus, one can promote a reduction in cost in relation to the extraction of raw materials, perhaps achieving improved properties in the final product, and concomitantly contribute to the improvement of environmental considerations, it prevents the deposition of large quantities of eggshell in landfills.

Accordingly, promoting sustainability and considering eggshell reuse, this study focused on the egg shell used as filler in the polymer industry. In this study it was demonstrated that the eggshell, mainly composed of calcium carbonate, when turned into powder and after specific treatments, has a white color, in particular before being subjected to temperatures above room temperature but also after being subjected to the typical processing temperatures of traditional polymers. It is noted that the mechanical properties that come of the conventional filler are similar to those resulting from the use of eggshell powder as filler. Thus, it is expected that the eggshell powder can enter the market in direct competition with calcium carbonate from other sources.

Keywords Eggshell, Whitening, Filler, PVC, Sustainability.

Índice

Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	viii
Simbologia e Siglas	ix
Simbologia.....	ix
Siglas	ix
INTRODUÇÃO.....	1
Enquadramento.....	1
Objetivos.....	2
Estrutura da dissertação	3
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1.1. Da formação e características da casca de ovo	4
1.1.1. Influência da galinha na pigmentação da casca.....	8
1.2. Do carbonato de cálcio: considerações gerais e tipologias.....	9
1.2.1. Carbonato de Cálcio Natural (CCN)	10
1.2.2. Carbonato de Cálcio Precipitado	13
1.3. Da aplicabilidade do carbonato de cálcio na indústria.....	14
1.3.1. Função das cargas (<i>fillers</i>).....	14
1.3.2. Indústria Papeleira	15
1.3.3. Tintas	15
1.3.4. Indústria de Polímeros	16
1.3.5. Outras aplicações	16
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
2.1. Preparação da casca de ovo.....	18
2.1.1. Matéria-prima	18
2.1.2. Tratamento da matéria-prima	18
2.2. Metodologia Experimental	19
2.2.1. Moagem	19
2.2.2. Centrifugação.....	20
2.2.3. Secagem.....	21
2.2.4. Análise do pó após secagem.....	22
2.2.5. Processamento de pós	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.1. Preparação da casca de ovo.....	30
3.1.1. Moagem.....	30
3.1.2. Centrifugação.....	31
3.1.3. Secagem.....	31
3.2. Análise de pós após secagem.....	32
3.2.1. Morfologia das partículas de pó	32
3.2.2. Tamanho das partículas de pó	34

3.2.3. Estrutura dos pós	35
3.2.4. Composição química dos pós	36
3.2.5. Colorimetria.....	37
3.3. Processamento de pós	38
4. CASO DE ESTUDO	40
4.1. Preparação e avaliação do comportamento da mistura.....	40
4.2. Extrusão	42
4.3. Propriedades mecânicas à tração	43
CONCLUSÕES.....	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
ANEXO A	A
ANEXO B	B
APÊNDICE A	E

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura da casca de ovo (Adaptado de Balaz(2014)).....	5
Figura 1.2 - Esquematização do oviduto de uma galinha (Adaptado de http://www.docampoamesa.com/2013_05_01_archive.html).....	6
Figura 1.3 - Pormenor da camada mamilar (Adaptado de Heyn (1963)).....	6
Figura 1.4 – Pormenor da camada em paliçadas – clivagem dos cristais de calcite (adaptado de Heyn (1963)).....	7
Figura 1.5 – Diferentes colorações de casca de ovo (Fonte: http://www.backyardchickens.com/t/446872/chickens-that-lay-blue-eggs).....	9
Figura 1.6 – Estrutura cristalina da calcite (Fonte: http://soils.wisc.edu/facstaff/barak/temp/soil8510/notes/new_carbonates.html)..	10
Figura 1.7 – Estrutura cristalina da aragonite (Fonte:(Parker, Thompson, Lennie, Potter, & Tang, 2010)).....	11
Figura 1.8 – Estrutura cristalina da vaterite (Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Vaterite).....	12
Figura 1.9 - Estrutura cristalina da dolomite (Fonte: https://www.lib.utexas.edu/geo/balcones_escarpment/images/crystals.jpg).....	13
Figura 1.10 – Estrutura cristalina do CCP.....	14
Figura 2.1- Cascas de ovo no estado de recepção	18
Figura 2.2- Moinho de bolas PM400, da marca Retsch	20
Figura 2.3- Centrifugadora Multifuge 1L, da marca Heraeus	21
Figura 2.4- Estufa	21
Figura 2.5 - Equipamento de microscopia de varrimento electrónico disponível no CEMUP (Fonte: http://www.cemup.up.pt/).....	22
Figura 2.6 - Difração de partículas por laser (Mastersizer 2000, da marca Malvern).....	23
Figura 2.7 - Espectrofotómetro de Raios X.....	24
Figura 2.8 - Difratómetro de Raios X, modelo PW 1710, da marca Phillips.....	25
Figura 2.9 - Espectrofotómetro Coloreye XTH, da marca Gretagmacbeth.....	26
Figura 2.10 - Equipamento de termogravimetria, modelo Evolution, da marca SETSYS..	27
Figura 2.11 - Forno eléctrico.....	27
Figura 2.12 – Misturadora modelo Plastograph, da marca Brabender.....	28
Figura 3.1- Líquido resultante da moagem.....	30
Figura 3.2 – Separação de fases após processo de centrifugação.....	31

Figura 3.3 – Aspeto do pó de casca de ovo: a) após secagem e b) após moagem com pilão.	32
Figura 3.5 - Pormenor da porosidade na casca de ovo	33
Figura 3.4 – Aspeto da seção transversal da casca de ovo: a) sem tratamento ; b) após tratamento com hipoclorito de sódio	33
Figura 3.6 - Pó de casca de ovo	34
Figura 3.7 - Curvas granulométricas do pó de casca de ovo e do CCP D1200.....	35
Figura 3.8 - DRX do pó de casca de ovo	36
Figura 3.9 – Curva termogravimétrica dos pós de casca de ovo	38
Figura 4.1 - Variação do binário das misturas em função do tempo	40
Figura 4.2 – Variação da cor da mistura em função do tempo de ensaio (esq. 10 min; dir. 7 min).	41
Figura 4.3 – Aspeto final da mistura	41
Figura 4.4 – Esquematização de uma extrusora (adaptado de http://www.ufrgs.br/lapol/processamento/l_42.html).	42
Figura 4.5 – Coloração do fio extrudido (esq. carga: pó de casca de ovo; dir. carga: BSH) 43	
Figura 4.6 - Equipamento de ensaios à tração	44
Figura A.0.1 - Ficha de Indexação do Carbonato de Cálcio (ICDD)	A
Figura B.0.1 – Aspeto do PVC aditivado com pó de casca de ovo após mistura na Plastograph	B
Figura B.0.2 – Aspeto do PVC aditivado com BSH após granulação.....	C
Figura B.0.3 – Aspeto do PVC aditivado com pó de casca de ovo após granulação	C
Figura B.0.4 – Aspeto do fio extrudido a partir do PVC aditivado com pó de casca de ovoC	

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Composição das misturas (pcr)	29
Tabela 2.2 – Composição das misturas (% pd)	29
Tabela 3.1 - Composição química do Pó de Casca de Ovo	37
Tabela 3.2 – Ensaio de colorimetria e comparação com padrão de calibração e CCP D1200	38
Tabela 3.3 - Colorimetria antes e após tratamento térmico a 200°C	39
Tabela 4.1 – Resultados do ensaio de tração aos materiais extrudidos	44

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

Al_2O_3 - Alumina

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Cal Hidratada / Portlandite

CaCO_3 – Carbonato de Cálcio / Calcite

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - Dolomite

CaO – Óxido de Cálcio/ Cal Viva

CO_2 – Dióxido de Carbono

NaCl – Halite

Siglas

CCG – Carbonato de Cálcio Geológico

CCN – Carbonato de Cálcio Natural

CCP – Carbonato de Cálcio Precipitado

CEMUC - Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

CEMUP – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade do Porto

CIE - *Commission Internationale de l'Eclairage*

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LOI – *Loss of Ignition*

pcr – Partes por Cem de Resina

PVC – Policloreto de Vinil / Policloroetano [IUPAC]

rpm – Rotações por Minuto

SASUC – Serviços de Ação Social da Universidade de Coimbra

TG – Termogravimetria

INTRODUÇÃO

A realização da presente dissertação surge no seguimento dos estudos sobre a casca de ovo, iniciados em 2014 no Grupo de Nanomateriais e Microfabricação (CEMUC) do Departamento de Engenharia Mecânica (FCTUC), com o intuito de encontrar novas aplicações para um resíduo que é produzido com relativa abundância.

Enquadramento

O consumo de ovos tem vindo a aumentar exponencialmente nos últimos tempos, porque o ovo é uma fonte de proteína de baixo custo e de fácil obtenção. Em Portugal a produção de ovos cresceu cerca de 6% apenas no último ano, sendo atualmente o consumo anual de 165 ovos per capita (Silva, 2015). Um aumento do consumo de ovos implica o incremento de resíduos de casca de ovo, que, quando descartados, contribuem para a poluição do ambiente (King'ori, 2011). Anualmente, milhares de toneladas de cascas de ovo são depositadas em aterro, sem qualquer tipo de tratamento ou reaproveitamento.

De acordo com King'ori (2011), a casca de ovo e a sua membrana orgânica representam, aproximadamente, 10,2% do peso total do ovo, e a sua composição é maioritariamente calcária (casca) e proteica (membrana orgânica). Mesmo quando depositados em aterro, os resíduos de casca de ovo são um problema ambiental de elevada importância, uma vez que, devido à presença de microorganismos na membrana orgânica, originam odores desagradáveis, poluem a envolvente e podem até ser um risco para a saúde pública e contaminar recursos hídricos (Dakhel, 2008). Contabilizando todos estes fatores de risco, facilmente se conclui que a reutilização das cascas de ovo é uma ótima solução para combater os problemas ambientais que lhe estão inerentes.

Com o aumento da exploração dos recursos naturais não-renováveis, a utilização e o reaproveitamento de resíduos, para aplicações convencionais ou não, é cada vez mais habitual, tendo em conta o conceito emergente de sustentabilidade e ecologia industrial.

Os impulsionadores deste último conceito defendem que os resíduos de uma determinada atividade industrial podem facilmente servir como matéria-prima, mesmo que secundária, diminuindo o impacto da indústria no ambiente (Frosch & Gallopoulos, 1989).

Objetivos

O presente estudo teve como objetivo principal transformar um resíduo em matéria-prima secundária para um largo espectro de aplicações industriais. Desta forma, promove-se uma diminuição de custo na extração da matéria-prima, quiçá conseguindo-se melhores propriedades no produto final e, concomitantemente, contribui-se para a melhoria da vertente ambiental, pois é evitada a deposição de grandes quantidades de casca de ovo em aterro.

Na presente dissertação, a tarefa mais significativa do estudo foi o branqueamento total do pó de casca de ovo, antes e após tratamento térmico, de modo a conseguir resultados análogos aos da matéria-prima natural, em aplicações preconizadas para a sua incorporação.

O estudo analisa o comportamento do pó de casca de ovo como carga do poli(cloreto de vinilo) (PVC) e compara os resultados conseguidos com o de misturas idênticas, fabricadas de igual modo, mas com carbonato de cálcio natural revestido com ácido esteárico.

Em consequência, o objetivo primordial da dissertação consiste na otimização de resultados anteriores (Figueira, 2014), de modo a tornar a utilização do CaCO_3 proveniente da casca de ovo uma realidade na indústria. Para concretizar este objetivo tiveram-se em consideração os seguintes itens:

- metodologia para a remoção da membrana orgânica do ovo;
- melhoria da eficiência da moagem seca vs húmida;
- estudo do comportamento do pó com a temperatura;
- análise colorimétrica do pó após moagem e após tratamento térmico;
- e, aplicabilidade do pó na indústria de polímeros.

Estrutura da dissertação

Após uma introdução que visa dar a conhecer ao leitor a temática abordada e familiarizá-lo com os assuntos discutidos, é apresentado o tema selecionado, assim como o seu enquadramento geral e referidos os objetivos pretendidos com o presente estudo.

No Primeiro Capítulo, intitulado Revisão Bibliográfica, é apresentado o resumo crítico dos principais trabalhos já realizados na temática, a que se teve acesso, com especial enfoque na formação e caracterização do ovo de galinha, assim como no carbonato de cálcio e sua aplicabilidade na indústria.

No Segundo Capítulo são relatados todos os procedimentos experimentais efetuados neste estudo, é também apresentada uma breve descrição dos equipamentos utilizados, assim como do seu modo de funcionamento e parâmetros em jogo.

No Terceiro Capítulo compilam-se os principais resultados do estudo seguido de uma breve discussão. Em seguida, é aquilatada a sua aplicação, através de um caso de estudo (Quarto Capítulo). Por último, são apresentadas as principais conclusões e eventuais trabalhos futuros.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Da formação e características da casca de ovo

A casca de ovo de galinha é um compósito biocerâmico que ostenta uma estrutura que à primeira vista aparenta simplicidade, mas resulta de um processo de formação bastante complexo. Esta pequena “carcaça”, que funciona como barreira protetora entre o conteúdo do ovo e o meio externo, permite a troca gasosa e de água entre o meio exterior e o ovo propriamente dito. Na sua grande maioria, é composta por calcite, para além de uma pequena fracção proteica, constituída essencialmente por colagénio de várias tipologias (Barbosa, 2011).

Em termos químicos, a casca de ovo é essencialmente constituída por carbonato de cálcio, que representa aproximadamente 94% da sua composição, mas contém também 4% de matéria orgânica variada, assim como vestígios de carbonato de magnésio (1%) e fosfato de cálcio (1%) (Figueira, 2014).

A casca de ovo é organizada e composta por seis camadas estruturalmente distintas (Figura 1.1). Do interior para o exterior, pode ser observada a membrana orgânica (interior e exterior), a camada mamilar, a camada paliçada, a camada vertical cristalina e a cutícula. Esta estrutura passa por vários estágios até estar completamente formada (Guru & Dash, 2014).

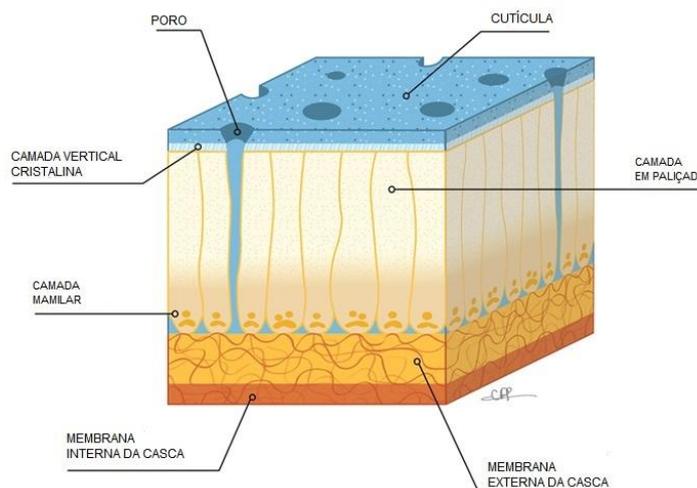


Figura 1.1 - Estrutura da casca de ovo (Adaptado de Balaz(2014)).

Para formar uma estrutura rica em calcite (CaCO_3), a galinha obtém o cálcio a partir da ração que lhe é administrada diariamente, enquanto que o ião carbonato é gerado pela reacção de água presente no útero da galinha com CO_2 proveniente dos processos metabólicos deste animal (Barbosa, 2011).

Quando o cálcio proveniente da ração não é suficiente para formar ovos, a galinha recorre à massa óssea dos seus próprios ossos mais longos, que contêm grandes quantidades de cálcio. Uma vez que a casca está formada ao fim de 16h, há uma deposição de cálcio a uma velocidade de 125 mg de cálcio por hora (Chang, 2005).

É possível dividir a casca de ovo em duas partes: a parte orgânica, composta pelas membranas da casca (interna e externa) e cutícula e a parte inorgânica (calcificada), composta pelas camadas mamilar, em paliçada e vertical cristalina. (Baião, et al., 2012)

O processo de formação de toda a estrutura tem início no istmo, uma das zonas do oviduto da galinha (Figura 1.2), que origina as membranas da casca e os núcleos mamilares da camada mamilar, em torno dos quais, numa fase posterior é precipitada a calcite. (Barbosa, 2011)

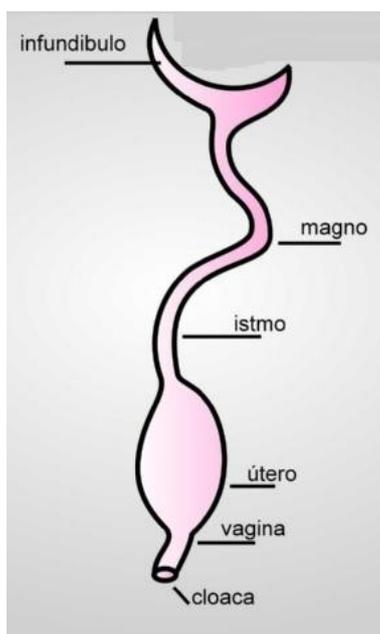


Figura 1.2 - Esquemática do oviduto de uma galinha (Adaptado de http://www.docampoamesa.com/2013_05_01_archive.html).

Numa fase inicial, após a formação das membranas orgânicas, microcristais de calcite são depositados com orientação aleatória na superfície da membrana orgânica interna para formar os nódulos mamilares que iniciam a gênese da camada mamilar (Figura 1.3) (Heyn, 1963). De acordo com o autor, a mineralização da restante matriz – camada em

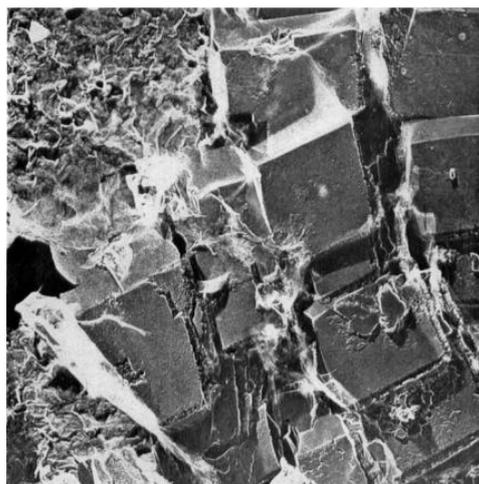


Figura 1.3 - Pormenor da camada mamilar (Adaptado de Heyn (1963)).

paliçadas- ocorre numa fase mais avançada e de forma totalmente diferente. Esta camada é formada na parte inicial do útero da galinha (Figura 1.2), e a sua espessura é superior às restantes. Áreas cristalinas contínuas são depositadas numa orientação radial e agrupam-se em blocos cristalinos, que exibem um padrão de clivagem típico, que permite perceber que os cristais depositados assumem uma estrutura romboédrica característica da calcite (Figura 1.4). Cada coluna de blocos de calcite da camada paliçada apresenta um diâmetro compreendido entre os 20 e 30 μm (Perrot, Scott, & Board, 1981).

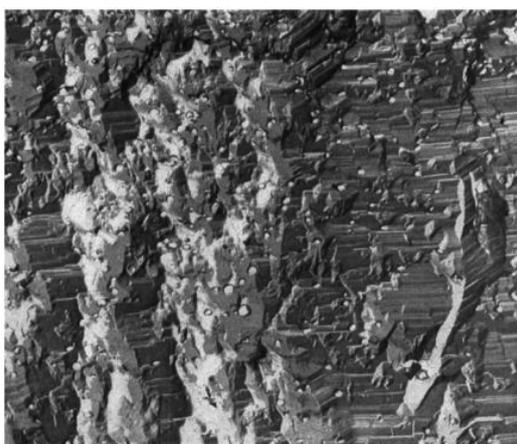


Figura 1.4 – Pormenor da camada em paliçadas – clivagem dos cristais de calcite (adaptado de Heyn (1963)).

Quando a mineralização está concluída, a matriz assume uma estrutura que se assemelha a uma esponja, com poros de grandes dimensões – paliçadas. Esta camada termina alinhada perpendicularmente à superfície da casca, onde se encontra a camada vertical cristalina (Barbosa, 2011).

A camada vertical cristalina põe término à parte calcificada da casca de ovo. É uma camada de espessura muito reduzida, de aproximadamente 8 μm , indicando que as condições de deposição da calcite se alteraram. Nos ovos de galinha, as alterações passam pela mudança de orientação dos cristais, que se apresentam com orientação paralela à superfície do ovo e com a diminuição do seu tamanho (Perrot, Scott, & Board, 1981).

Fernandez et al (1997) afirmaram que o sulfato de dermatano e o sulfato de queratano controlam o crescimento cristalino, pois apresentam afinidade com o ião cálcio e influenciam a precipitação de carbonato de cálcio *in vitro*. Aquando da deposição desta camada, e nos instantes que se seguem, os níveis séricos de sulfato de dermatano da

galinha sobem, o que implica o retardamento da precipitação de carbonato de cálcio e a redução de tamanho dos cristais precipitados.

Para completar a formação da casca de ovo, a galinha segrega um complexo orgânico lubrificante que se sobrepõe à superfície mineral da casca, originando a cutícula. Este complexo é maioritariamente constituído por proteínas associadas a polissacarídeos e lípidos (Barbosa, 2011).

1.1.1. Influência da galinha na pigmentação da casca

Num estado primordial da concepção do ovo, todos os ovos são brancos. Aqueles que não são depositados com esta coloração, sofrem uma deposição de pigmentos coloridos aquando da passagem do ovo pelo oviduto da galinha. Esta passagem tem a duração de 26 horas, durante a qual o processo de formação da casca propriamente dita decorre em, aproximadamente, 20 h (Munn, 2013).

De um modo geral, em termos de raça, as galinhas estão divididas em três grandes categorias: as galinhas de raça pura, as galinhas de raça híbrida e as galinhas de raça local. No que toca às galinhas poedeiras, que podem ser de raça pura ou híbrida, existem várias raças de galinha, que fazem variar a cor do ovo que é depositado (Figura 1.5).

Existem galinhas brancas, de raça *Leghorn Brancas*, que depositam uma grande quantidade de ovos totalmente brancos. Os ovos acastanhados provêm das galinhas castanhas (devido à cor das suas penas), que podem ser, entre outras, da raça *Rhode Island Vermelha* ou *New Hampshire*.

As galinhas da raça *Araucana* e *Ameraucana* depositam um pigmento de cor azulada (oocianina) no ovo, enquanto este viaja pelo oviduto. O pigmento consegue penetrar na casca, o que resulta numa coloração azul no seu interior e exterior. As galinhas que põem ovos castanhos depositam o pigmento ooporfirina no ovo numa fase tardia do processo de formação da casca, impedindo que o pigmento passe para o seu interior, ficando apenas a superfície com uma coloração castanha. No caso das galinhas de raça *Olive Egger* (ou *Easter Egger*), um tipo de raça híbrida onde se cruzam galinhas que possuem pigmentos castanhos com galinhas que possuem pigmentos azuis, as cascas de ovo resultantes apresentam uma coloração esverdeada. A intensidade desta cor está

relacionada com o pigmento castanho que a galinha apresenta- quanto mais escuro for, mais verde torna o ovo (Munn, 2013).



Figura 1.5 – Diferentes colorações de casca de ovo (Fonte: <http://www.backyardchickens.com/t/446872/chickens-that-lay-blue-eggs>).

1.2. Do carbonato de cálcio: considerações gerais e tipologias

O cálcio é um metal alcalino terroso que não se encontra facilmente na natureza na sua forma atómica devido à sua reatividade elevada. É bastante comum reagir com outros elementos, originando sais iónicos, compostos por uma parte eletricamente positiva- o cálcio- e por uma parte eletricamente negativa, que pode variar consoante os elementos com que o cálcio reage. No caso do carbonato de cálcio, o ião carbonato (CO_3^{2-}) é a parte negativa do composto (Silberberg, 2012).

A quantidade de carbonato de cálcio existente na crosta terrestre é bastante elevada, sendo considerado o sexto mineral mais abundante no nosso planeta. Para além de poder ser encontrado na natureza, é um sal simples, que resulta da reacção do dióxido de carbono (CO_2) com cal viva (CaO) ou morta ($Ca(OH)_2$) e é facilmente fabricado em laboratório.

1.2.1. Carbonato de Cálcio Natural (CCN)

O carbonato de cálcio existente na natureza, conhecido por Carbonato de Cálcio Natural (CCN) ou Carbonato de Cálcio Geológico (CCG), é extraído das rochas calcárias que são formações rochosas cuja composição tem pelo menos 50% de minerais carbonatados, como a calcite (CaCO_3) ou a dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). A dolomite apresenta menor grau de pureza, uma vez que algum do cálcio existente na sua formação foi substituído por magnésio.

a) Morfologias e estruturas cristalinas

O CCN é um mineral polimorfo, com três estruturas cristalinas possíveis para a mesma composição química. A sua forma mais “pura” é a calcite, conhecida pela sua clivagem perfeita, que apresenta uma estrutura cristalina romboédrica (Figura 1.6). Esta estrutura é caracterizada por três eixos cristalográficos horizontais com comprimento idêntico que formam entre si ângulos de 120° , e um eixo vertical com simetria ternária, que faz com que a imagem do cristal se repita três vezes por rotação, pelo que também pode ser caracterizada como estrutura trigonal (Neves, 2008).

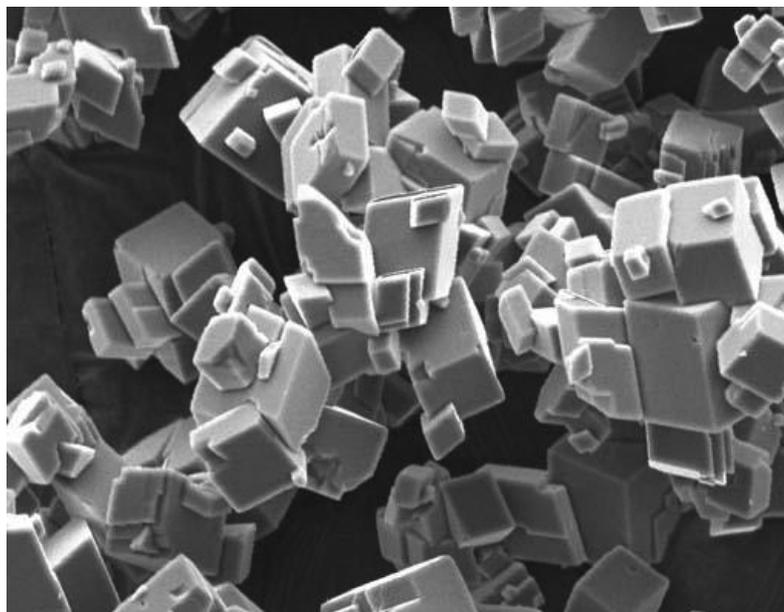


Figura 1.6 – Estrutura cristalina da calcite (Fonte: http://soils.wisc.edu/facstaff/barak/temp/soil8510/notes/new_carbonates.html).

A aragonite é outra das formas cristalinas do CaCO_3 . É de qualidade “inferior” devido ao facto de ser menos estável e com um nível de solubilidade em água superior, quando comparada com a calcite. A sua estrutura cristalina apresenta os três eixos cristalográficos perpendiculares entre si, mas todos diferem no tamanho, sendo designada de estrutura ortorrômbica (Figura 1.7) (Neves, 2008).

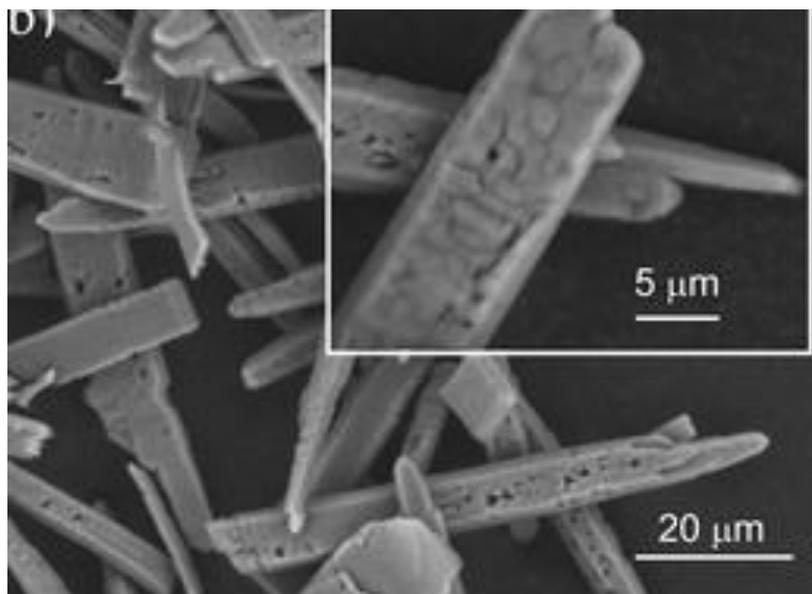


Figura 1.7 – Estrutura cristalina da aragonite (Fonte:(Parker, Thompson, Lennie, Potter, & Tang, 2010)).

Também considerada como forma polimorfa do CaCO_3 , a vaterite é a variante menos encontrada na Natureza, devido à sua estabilidade muito reduzida. Apresenta uma estrutura cristalina hexagonal (Figura 1.8), constituída por três eixos horizontais de comprimento idêntico e separados entre si por ângulos de 120° e um eixo vertical de simetria senária, que faz com que a imagem do cristal se repita seis vezes por rotação, originando cristais com faces hexagonais (Neves, 2008).

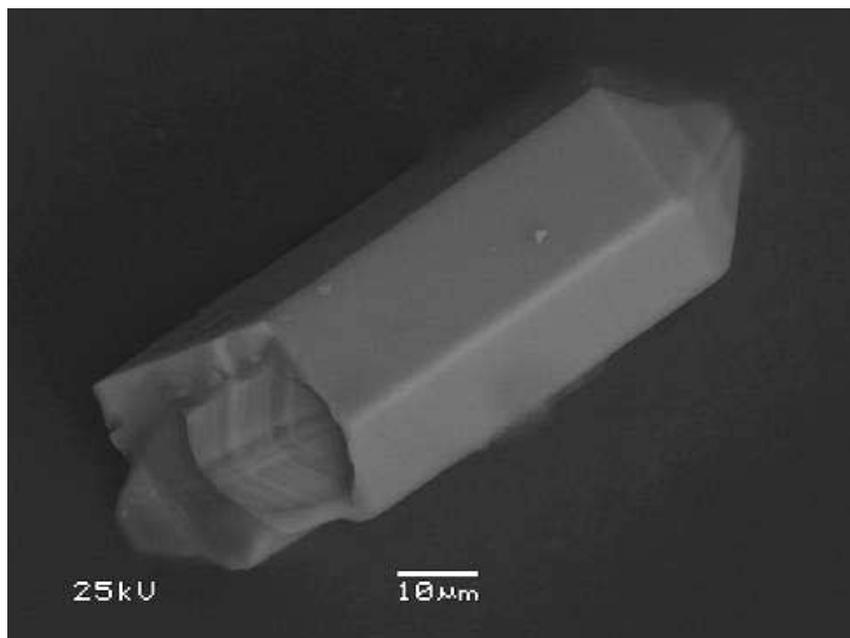


Figura 1.8 – Estrutura cristalina da vaterite (Fonte: <https://en.wikipedia.org/wiki/Vaterite>).

A estrutura cristalina do carbonato de cálcio é uma característica importante quando se fala de difração de luz. Dependendo da disposição dos cristais, a luz que atravessa este mineral difrata de maneira diferente. Como este mineral é utilizado para funções de aditivção em diversos produtos, por vezes é necessário aplicar carbonato de cálcio com a morfologia adequada, dependendo da finalidade do produto que se pretende obter. A indústria papelreira, por exemplo, deve ter em conta a estrutura cristalina do carbonato de cálcio que utiliza, pois é uma propriedade que influencia a qualidade do produto final. Neste caso específico, utiliza-se o Carbonato de Cálcio Precipitado (CCP), onde a estrutura cristalina sofre um processo de otimização para corresponder às necessidades.

b) Breves considerações sobre a Dolomite

A dolomite é um mineral de elevada abundância na crosta terrestre, que combina carbonato de cálcio com magnésio, apresenta cristais romboédricos de faces curvadas (Figura 1.9) e uma dureza ligeiramente superior à da calcite, que pode chegar a 4 na escala de Mohs (enquanto que a dureza da calcite aproxima-se de 3 na mesma escala). A cor deste

mineral é branca, mas pode apresentar variações com a presença de impurezas químicas (Melo, 2010).

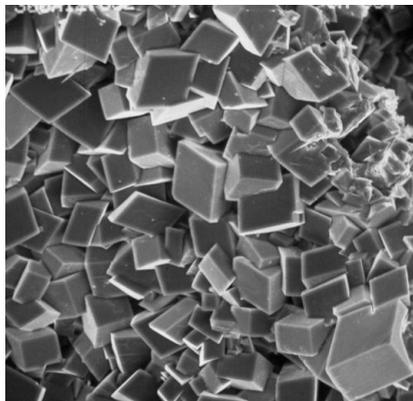


Figura 1.9 - Estrutura cristalina da dolomite (Fonte: https://www.lib.utexas.edu/geo/balcones_escarpment/images/crystals.jpg).

1.2.2. Carbonato de Cálcio Precipitado

O carbonato de cálcio produzido industrialmente (CCP) é formado a partir de um processo químico controlado e apresenta características um pouco distintas do CCN. Ele pode apresentar diferentes estruturas cristalinas (romboédrica, prismática ou escalenoédrica) consoante as necessidades, devido à manipulação das condições de fabrico. A pureza e a uniformidade de tamanho das partículas são outros parâmetros facilmente controlados, que fazem com que o CCP apresente características únicas que permitem o seu uso em aplicações onde o CCN não consegue resultados satisfatórios. A estrutura cristalina mais usual no CCP é a escalenoédrica (Figura 1.10), com cristais em forma de pirâmide dupla de duas pontas, e com agregação considerável (Melo, 2010).

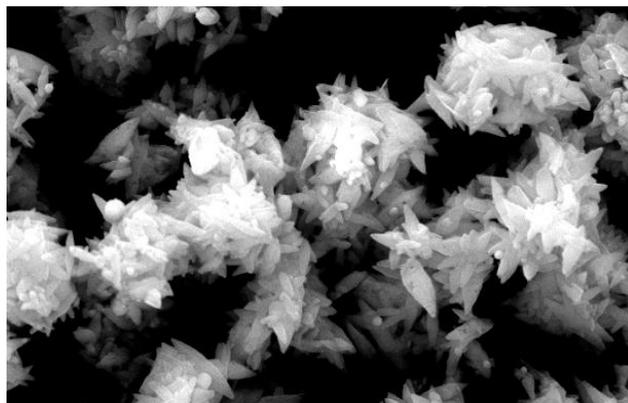


Figura 1.10 – Estrutura cristalina do CCP

1.3. Da aplicabilidade do carbonato de cálcio na indústria

Um dos fatores de interesse do carbonato de cálcio é a sua utilização em inúmeras aplicações industriais, que abrangem áreas tão distintas como a da indústria alimentar, da produção de tintas ou mesmo a indústria cosmética. Os atrativos deste mineral passam pela sua fácil obtenção e a preço reduzido, mesmo quando produzido sinteticamente. Segundo Tegethoff et al (2001), o carbonato de cálcio é considerado uma matéria-prima moderna e é uma das cargas mais utilizadas na indústria. Contudo, há necessidade, para a sua utilização, de recorrer à trituração e moagem/peneiração.

1.3.1. Função das cargas (*fillers*)

Extensores e *fillers* são minerais de baixo custo, usados sobretudo para reduzir custos e dar consistência a tintas, papel, plásticos, borracha e selantes. Incluídos nesta vasta gama de minerais encontram-se minerais argilosos, como a caulinite e o talco, mas também minerais não-argilosos, como é o caso do carbonato de cálcio natural e do carbonato de cálcio precipitado (Christidis, Makri, & Perdikatsis, 2004).

Os minerais utilizados como carga são virtualmente insolúveis no meio de aplicação e usam-se para aumentar o volume, para conseguir/melhorar determinadas propriedades técnicas e influenciar características ópticas (Tegethoff, Rohleder, & Kroker, 2001).

O desempenho das cargas industriais resulta das características inerentes ao mineral e ao processamento. Para uma utilização bem sucedida de uma carga há certos requisitos a

considerar (por parte do *filler*), tais como a dureza, o tamanho e a forma da partícula, a cor, o índice de refração e as propriedades químicas (Christidis, Makri, & Perdikatsis, 2004).

1.3.2. Indústria Papeleira

Os aditivos e cargas utilizados pela indústria papeleira na produção de papel afetam de uma forma direta as propriedades finais do produto. A pasta de papel, cuja designação técnica é *furnish*, quando aditivada, melhora o seu potencial papeleiro, ou seja, as suas propriedades estruturais (entre as quais a gramagem, a espessura e o índice de mão), óticas (entre as quais a brancura e a opacidade), de resistência mecânica (entre as quais resistência à tração e ao rasgamento) e de absorção, são consideravelmente aprimoradas (Ferreira P. , 2008).

O carbonato de cálcio é um aditivo comumente utilizado por esta indústria, que consome anualmente, aproximadamente, 3,7 milhões de toneladas deste composto, dado a sua fácil obtenção e baixo preço, melhorando várias propriedades do papel tais como a brancura, a opacidade e a qualidade de impressão. O CCP é, por norma, o carbonato de cálcio preferido pela indústria, dado o seu elevado grau de pureza, as suas partículas uniformes e a sua estrutura cristalina escalenoédrica. Atua como substituto do caulino e do dióxido de titânio. É usual existirem unidades de produção de CCP no interior de uma fábrica de papel com normas de funcionamento/produção específicas e que produzem um determinado tipo de carbonato de cálcio, consoante as propriedades pretendidas para o produto final (Melo, 2010).

1.3.3. Tintas

Para além de melhorar as propriedades da tinta, o CaCO_3 é utilizado como forma de reduzir a quantidade de dióxido de titânio, melhorar as capacidades de resistência à abrasão do filme de tinta e conferir-lhe um aumento de brilho e um maior poder de cobertura (Melo, 2010).

A composição de uma tinta inclui, para além da presença de cargas/aditivos, corantes e óleos secantes, o pigmento e o veículo, que correspondem, respetivamente, à parte sólida (em pó) e à parte líquida da tinta.

As cargas são caracterizadas pelo seu estado sólido, e têm como função primordial espessar a tinta ou aumentar o seu volume, para além de evitarem a sedimentação do pigmento, ao mesmo tempo que reduzem o custo de produção da tinta (Marques, 1985). De acordo com a autora, a carga mais utilizada nesta indústria, principalmente para tintas látex de interior e exterior, é o carbonato de cálcio, devido à sua capacidade de aumentar a opacidade e a brancura das tintas. Quando se utiliza CCN, devido ao tamanho e forma das partículas deste tipo de carbonato de cálcio, o poder de cobertura é pequeno, pelo que, há necessidade de adicionar dióxido de titânio. No entanto, este problema pode ser ultrapassado se se utilizar o CCP em vez do CCN.

1.3.4. Indústria de Polímeros

Nesta indústria é muito usual recorrer à composição do polímero, de modo a modificar as suas propriedades. Os aditivos podem alterar as propriedades estruturais como a dureza, a flexibilidade, e previnem/diminuem a degradação do polímero durante a sua produção e ao longo do seu tempo de vida. Para além disso, tornam o custo de produção mais baixo.

Os aditivos dividem-se em várias categorias: aditivos de modificação, que provocam modificações ao nível das propriedades físicas do polímero e aditivos de protecção, que actuam a nível químico. Na subdivisão dos aditivos de modificação encontram-se, entre outros, as cargas de reforço, extensores, espumantes e plasticizantes, enquanto que na subdivisão dos aditivos de protecção encontram-se antioxidantes, lubrificantes e estabilizantes térmicos, entre outros.

O CaCO_3 pode ser classificado como aditivo de reforço, com capacidades para melhorar a resistência à tração, a abrasão, a tenacidade ou a resistência à compressão do polímero, mas também como extensor, uma vez que apresenta um custo reduzido em relação à matriz do polímero, reduzindo o preço final do produto (UFRGS).

1.3.5. Outras aplicações

Para além das três indústrias anteriormente referidas de uma forma mais extensiva, o carbonato de cálcio é aplicável a inúmeras outras situações, que envolvem:

- a agricultura, onde atua como fertilizante de solos;
- a indústria pecuária, sendo incluído nas rações fornecidas aos animais
- a protecção do meio ambiente, onde é utilizado em diversas vertentes, como dessulfurização de gases de escape em centrais eléctricas, tratamento de águas ou neutralizante de águas super acidificadas;
- produtos do dia-a-dia, desde a pasta de dentes, ao giz dos quadros escolares e aos medicamentos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação da casca de ovo

2.1.1. Matéria-prima

A matéria-prima utilizada para realização do trabalho experimental da dissertação foi a casca de ovo “cru” (ovo não cozinhado), após utilização do ovo em fins culinários (Figura 2.1).



Figura 2.1- Cascas de ovo no estado de recepção

2.1.2. Tratamento da matéria-prima

Aquando da realização do trabalho experimental, a casca de ovo não é utilizada no estado em que é descartada na cozinha, i.e. não é recuperada tal e qual. A remoção da membrana orgânica é fundamental para a obtenção de resultados satisfatórios, dado que estudos anteriores comprovaram que a parte orgânica do ovo é um dos fatores responsáveis pela coloração acastanhada do pó da casca de ovo resultante da moagem e tratamento térmico. Assim, antes de se iniciarem os trabalhos experimentais, as cascas de ovo foram

sujeitas a uma imersão em hipoclorito de sódio com uma concentração de cloro ativo abaixo dos 5%, , durante um período de tempo variável. O hipoclorito de sódio tem a capacidade de dissolver a membrana orgânica do ovo sem que o carbonato de cálcio da casca seja afetado, tornando esta técnica bastante eficiente (Cusak & Fraser, 2002).

2.2. Metodologia Experimental

2.2.1. Moagem

Após remoção da membrana orgânica prepararam-se as cascas de ovo, procedendo à sua trituração/moagem. Neste trabalho, a moagem foi realizada a húmido, de modo a perceber qual era também o efeito do hipoclorito de sódio na coloração final do pó de casca de ovo.

Um moinho de bolas com o modelo *PM 400*, da marca *Retsch*, (Figura 2.2) foi o usado. Este moinho continha duas taças de alumina, com volume unitário de 250 ml. Na utilização deste moinho, é necessário ter em conta as proporções de material a moer. Para qualquer ensaio, quer a seco quer a húmido, segue-se o seguinte procedimento: divide-se cada taça em três terços e cada terço corresponde a um componente distinto- número de bolas, ar e material a moer.

No caso da moagem a húmido, o material a moer era composto pela casca de ovo e o líquido de moagem, que neste caso foi o hipoclorito de sódio. Como cada taça tinha 250 ml, cada parcela ocuparia cerca de 83 ml, que correspondeu a 65 bolas de alumina (41 bolas com 10 mm, 16 bolas com 15 mm e 8 bolas com 20 mm de diâmetros) e a 50 ml de lixívia e 33 ml de casca de ovo. Todos os ensaios foram realizados durante 30 minutos, a 250 rpm.



Figura 2.2- Moinho de bolas PM400, da marca Retsch

2.2.2. Centrifugação

No final de cada moagem a húmido tornou-se imperativo utilizar a centrifugação para separar o hipoclorito de sódio do carbonato de cálcio. A centrifugadora utilizada era do modelo *Multifuge 1L*, da marca *Heraeus* (Figura 2.3).

Cada amostra passou, numa fase inicial, por um processo de centrifugação bifásico (centrifugação simples + centrifugação com álcool) e posteriormente por um processo de separação trifásico (centrifugação simples + centrifugação com álcool + centrifugação com água). Entende-se por centrifugação simples o processo de separação do líquido da moagem, em que resultam duas fases: o carbonato de cálcio e o hipoclorito de sódio. O hipoclorito de sódio é separado e passa-se à centrifugação apenas com álcool, que consiste em encher novamente o tubo de Falcon, que contém o carbonato de cálcio, com álcool etílico, de modo a limpar o carbonato de cálcio e a eliminar possíveis vestígios de hipoclorito de sódio. Numa fase mais avançada deste trabalho, concluiu-se que adicionar às centrifugações água após as centrifugações com álcool tornava o processo de “purificação” do carbonato de cálcio ainda mais eficiente. Este último tipo de centrifugação é idêntico ao anterior sendo que a única diferença é a substituição do álcool por água.

Para cada centrifugação foram utilizados tubos de Falcon, e cada ensaio teve a duração de 5 minutos, a 2000 rpm. Um ensaio bifásico completo consistiu numa centrifugação simples e duas centrifugações com álcool, enquanto um ensaio trifásico completo consistiu numa centrifugação simples, duas centrifugações com álcool e duas centrifugações com água.



Figura 2.3- Centrifugadora Multifuge 1L, da marca Heraeus

2.2.3. Secagem

Após centrifugação, as amostras foram secas numa estufa (Figura 2.4), com diferentes intervalos de tempo e a diferentes temperaturas. Por vezes, após tratamento térmico em estufa, a secagem foi finalizada ao ar livre.



Figura 2.4- Estufa

2.2.4. Análise do pó após secagem

Após um período de secagem, o pó resultante da moagem ficou apto para os testes de caracterização. Neste trabalho experimental foram, entre outros, realizados os testes seguintes: tamanho das partículas, forma das partículas, composição química, estrutura e controlo de cor.

a) Morfologia das partículas de pó

A microscopia electrónica de varrimento permite obter imagens semelhantes às que se podem obter por microscopia óptica de reflexão, mas com uma resolução extraordinariamente superior. A esta técnica está geralmente associada a técnica de espectroscopia dispersiva de Raios X (EDS), que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos na superfície dos materiais.

Assim, foi possível caracterizar em detalhe, a casca de ovo antes e após moagem, a morfologia da sua superfície e a porosidade. Foi utilizado o microscópio de varrimento electrónico de modelo Genesis X4M, da marca EDAX, do CEMUP, na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Figura 2.5).



Figura 2.5 - Equipamento de microscopia de varrimento electrónico disponível no CEMUP (Fonte: <http://www.cemup.up.pt/>).

b) Tamanho das partículas de pó

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras e no seu tratamento estatístico. Este processo foi realizado pela difração de partículas por laser (*Malvern Mastersizer 2000*) (Figura 2.6) e permitiu medir a mediana do tamanho de partículas de pós (d_{50}) e a sua distribuição.



Figura 2.6 - Difração de partículas por laser (Mastersizer 2000, da marca Malvern).

c) Composição química dos pós

A análise espectrométrica por fluorescência de Raios X é uma técnica que permite a análise qualitativa e quantitativa de um material. Para o caso em estudo, recorreu-se ao espectrofotómetro de Raios X (PANalytical Axios Max WDS, onde WDS = Espetrometria por Dispersão de Comprimento de Onda) (Figura 2.7).

Neste estudo, pós de casca de ovo em análise foram prensados, com ajuda de um ligante, na proporção de 10g de amostra para 2g de ligante, de modo a formar uma pastilha e esta foi analisada para determinar a sua composição química. A pastilha utilizada no ensaio realizado apresentava um diâmetro de 41 mm, uma espessura de 5,1 mm e foi submetida a análise com o auxílio do programa de semi-quantificação OMNIAN.



Figura 2.7 - Espectrofotômetro de Raios X

d) Estrutura dos pós

Para identificar as fases presentes nos vários pós em função do tratamento a que foram sujeitos, recorreu-se à técnica de difração de raios X. O difratômetro *Philips PW 1710* foi o equipamento utilizado para estes ensaios (Figura 2.8). Este equipamento é composto por um anticátodo, um colimador e um monocromador de grafite, um detector unidirecional em arco de círculo com amplitude de 120° e com resolução de $0,01^\circ$ e geometria Bragg – Bretano.

O seu funcionamento consiste na emissão de um feixe de raios X com determinado comprimento de onda (λ) cuja difração na amostra juntamente com a medição da distância entre planos atômicos permite tirar conclusões sobre a estrutura cristalina da amostra em análise. De acordo com a Lei de Bragg [1]

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad [1]$$

em que d representa a distância interatômica entre planos, θ representa o ângulo de incidência em relação ao plano considerado, λ corresponde ao comprimento de onda de Raios X incidente e n corresponde a um número inteiro.

No presente estudo, o cátodo é de cobalto com um comprimento de onda utilizado de $\lambda_{K\alpha}=0,1789$ nm e o intervalo de difração 2θ estava compreendido entre 5 e 70° . As condições operatórias foram voltagem de 40 kV, intensidade de corrente de 35 mA, passo de $0,025^\circ$ e tempo de aquisição por passo 1s.



Figura 2.8 - Difratómetro de Raios X, modelo PW 1710, da marca Phillips

e) Colorimetria

Os sistemas de cor CIE utilizam um sistema de três coordenadas para definir espectralmente a cor. Este espaço da cor inclui as coordenadas CIE XYZ, CIE $L^*C^*h^\circ$ e CIE $L^*a^*b^*$, estas últimas utilizadas pelo espectrofotômetro portátil utilizado no presente trabalho experimental, modelo *Coloreye XTH*, da marca *Gretagmacbeth* (Figura 2.9).

Um espectrofotômetro mede dados espectrais, isto é, mede a quantidade de energia luminosa que um objecto reflete em vários intervalos ao longo do comprimento de onda do espectro visível.

Quando uma cor é expressa em CIELAB há uma concordância de 75% com a cor visível pelo olho humano. As suas coordenadas têm o significado seguinte: o L^* define o valor de branco/preto (luminosidade), o a^* representa o valor de vermelho/verde e o b^* o valor de amarelo/azul presente na cor. Quando a^* assume valores positivos a cor apresenta maior percentagem de vermelho e quando assume valores negativos a cor tem maior predominância de verde. O mesmo se passa com o valor de b^* , mas neste caso o sentido positivo da coordenada aproxima a cor do amarelo, enquanto o sentido negativo a aproxima do azul (X-Rite, 2007).



Figura 2.9 - Espectrofotómetro Coloreye XTH, da marca Gretagmacbeth

2.2.5. Processamento de pós

Uma vez que o objetivo central da dissertação foi a aplicação dos pós resultantes de casca de ovo como aditivo de polímeros que são sujeitos durante o seu processamento a temperaturas superiores à temperatura ambiente, houve necessidade de conhecer o seu comportamento com a temperatura.

a) Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é um tipo de análise térmica que estuda a variação do peso de um material com a temperatura e o tempo. Um equipamento de termogravimetria (Figura 2.10) é composto por vários elementos distintos: forno, cadinhos fabricados com material inerte, balança de precisão e um sistema de passagem de gás para o exterior.

A amostra foi colocada no cadinho, que está ligado à balança de precisão. Depois de definir a temperatura desejada, assim como a taxa de aquecimento, a balança acompanhou a variação de massa da amostra em função do tempo. A temperatura foi medida por termopares.

Cada ensaio de TG teve a duração de 1 hora, e a temperatura utilizada foi 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e sem atmosfera controlada. O equipamento utilizado para estes ensaios foi o modelo Evolution, da marca SETSYS.



Figura 2.10 - Equipamento de termogravimetria, modelo Evolution, da marca SETSYS

b) Tratamento Térmico

Após análise termogravimétrica, o pó de casca de ovo foi sujeito às temperaturas consideradas significativas para aplicação industrial, usando um forno eléctrico (Figura 2.11). Assim, a taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, com um patamar de manutenção que variou entre 30 e 60 min. A velocidade de arrefecimento não foi imposta, tendo sido devida à inércia térmica do forno.



Figura 2.11 - Forno eléctrico

c) Avaliação do binário da mistura

Várias misturas de casca de ovo e PVC foram usadas para determinar o valor do binário, com temperatura controlada e em função da duração da mistura. Foi utilizado como equipamento a misturadora modelo *Plastograph*, da marca Brabender (Figura 2.12). Este equipamento era constituído por uma câmara de mistura com um volume de 55 cm³, onde se encontravam duas pás amovíveis que estavam ligadas a um dinamómetro. As pás ocupavam um volume de 16,5 cm³, pelo que o volume útil da câmara era de 38,5 cm³. Para além disso, um computador com o software WinMix estava conectado a este sistema, avaliando o esforço necessário (binário) para conseguir rodar as pás durante a mistura. A temperatura da mistura foi escolhida de acordo com a temperatura de amolecimento do PVC, e controlada pelo aquecimento a óleo. O termopar foi colocado numa das paredes da câmara de mistura, entre as duas pás.

Os dados para a preparação das misturas e as condições dos ensaios realizados no presente trabalho experimental foram fornecidos pela Compogal- Indústria de Polímeros, S.A..

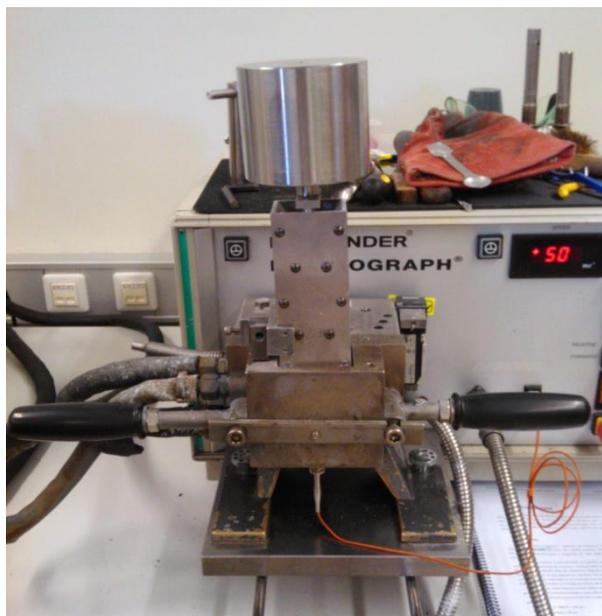


Figura 2.12 – Misturadora modelo Plastograph, da marca Brabender.

As misturas de PVC são geralmente quantificadas em pcr (partes por cem de resina), em que se considera que a resina (polímero) corresponde a 100 % da mistura, e todos os aditivos são somados a esta percentagem. (Jr., Nunes, & Ormanji, 2006)

Neste trabalho experimental fizeram-se dois tipos de mistura – a mistura 1, composta por PVC, estabilizante térmico e carbonato de cálcio, utilizado pela Compogal

(Carbonato de Cálcio BSH da Omya), e a mistura 2, composta por PVC, estabilizante térmico e pó de casca de ovo.

Nas tabelas (Tabela 2.1 e Tabela 2.2) estão compiladas as composições das diversas misturas, em partes por cem de resina (pcr) e em percentagem ponderal (% pd), respetivamente:

Tabela 2.1- Composição das misturas (pcr)

Mistura 1		Mistura 2	
PVC	100	PVC	100
Estabilizante	5	Estabilizante	5
BSH	40	CaCO₃ casca de ovo	40
Total	145		145

Tabela 2.2 – Composição das misturas (% pd)

Mistura 1		Mistura 2	
PVC	69	PVC	69
Estabilizante	3,45	Estabilizante	3,45
BSH	28	CaCO₃ casca de ovo	28
Total	100		100

Todos os componentes foram misturados com o auxílio de uma misturadora acessória (de lâminas) durante 1 minuto até se obter uma pré-mistura que foi posteriormente introduzida na câmara da *Plastograph*. As condições operatórias selecionadas foram as seguintes: temperatura 180°C, velocidade de rotação das pás 50 rpm e tempo de mistura 7 min. A mistura foi introduzida na câmara da *Plastograph* com o auxílio de um equipamento próprio de alimentação, e de imediato foi carregado manualmente com um pistão e uma massa tarada de 5kg, que eram parte integrante do equipamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo estão compilados os principais resultados correspondentes à preparação da casca de ovo tal e qual, após moagem e processamento.

3.1. Preparação da casca de ovo

A casca de ovo foi submetida a vários processos de preparação até ser transformada em partículas de pó.

3.1.1. Moagem

Depois de um ciclo de moagem a húmido (com hipoclorito de sódio) de 30 minutos de duração, constata-se que há formação de um líquido homogéneo relativamente espesso, de cor branca, composto pelo pó de casca de ovo e hipoclorito de sódio (Figura 3.1).



Figura 3.1- Líquido resultante da moagem

3.1.2. Centrifugação

Com o intuito de separar as fases do líquido gerado na moagem, foram efetuados vários ensaios de centrifugação, de modo a que fosse aproveitada a maior quantidade possível de pó.

As fases foram separadas com relativo sucesso (Figura 3.2), mas o pó resultante deste processo encontrava-se ainda com viscosidade excessiva.

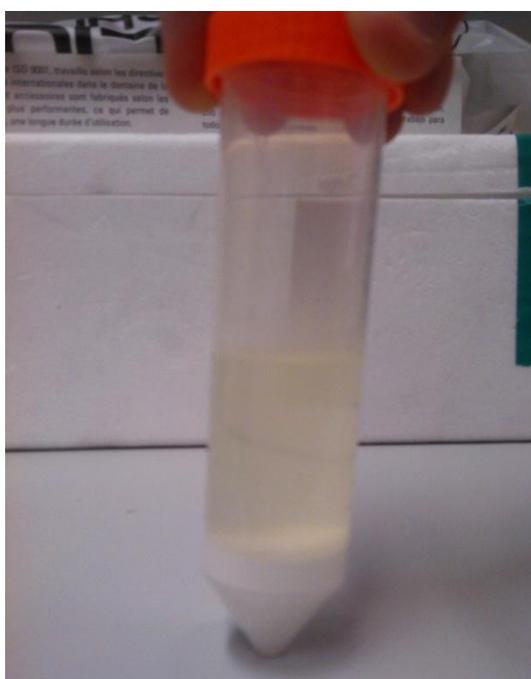


Figura 3.2 – Separação de fases após processo de centrifugação

3.1.3. Secagem

Para que o pó ficasse completamente seco foi colocado numa estufa a uma temperatura compreendida entre 60 e 110°C, com tempo variável de secagem, que em alguns casos foi mesmo de alguns dias.

Após secagem, o pó de casca de ovo, que se encontrava em blocos, foi moído com o auxílio de um almofariz e pilão, adquirindo o aspeto de pó branco (Figura 3.3). Em seguida, o pó foi analisado e caracterizado.

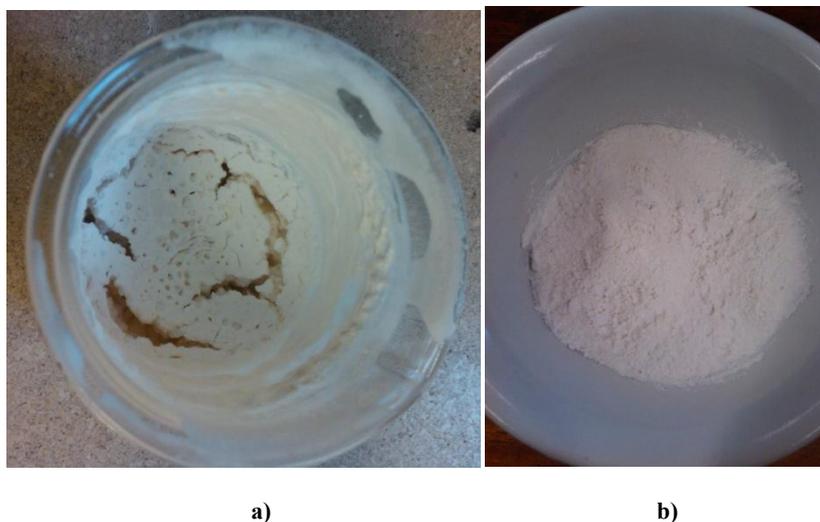


Figura 3.3 – Aspeto do pó de casca de ovo: a) após secagem e b) após moagem com pilão.

3.2. Análise de pós após secagem

O pó que foi produzido pelo tratamento de casca de ovo apresentou, a olho nu, uma coloração branca e uma granulometria ligeiramente menor à do CCN. Uma análise detalhada das suas características foi realizada por recurso aos testes anteriormente enunciados.

3.2.1. Morfologia das partículas de pó

A morfologia típica de casca de ovo (seção transversal) antes e após tratamento químico, assim como a sua porosidade foram observadas em detalhe. (Figura 3.4 e Figura 3.5)

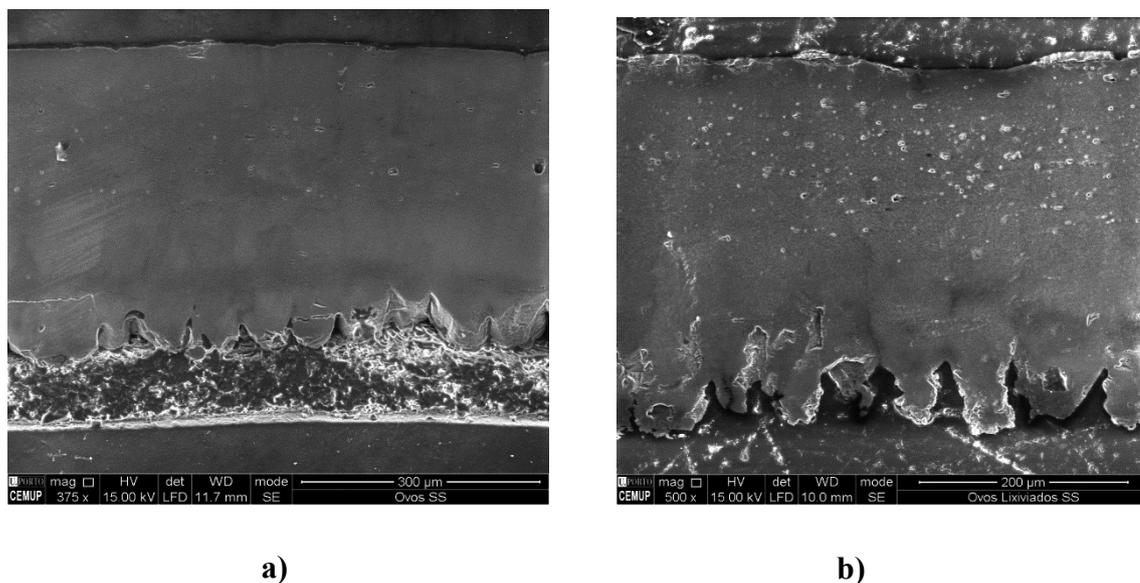
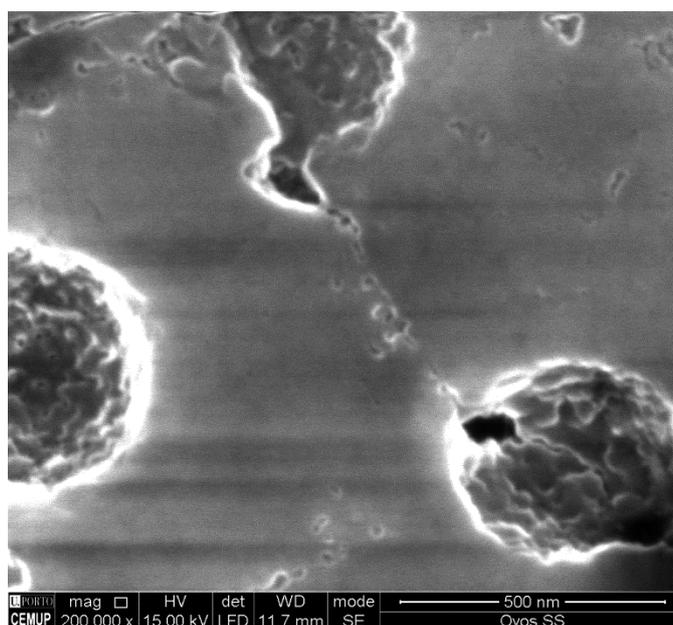


Figura 3.4 – Aspeto da seção transversal da casca de ovo: a) sem tratamento ; b) após tratamento com hipoclorito de sódio



De acordo com o observado, a casca é constituída, tal como referido na análise bibliográfica (Guru & Dash, 2014), por uma casca interna maioritariamente fibrosa e de espessura reduzida, enquanto a casca externa é maioritariamente calcária e apresenta bastantes pontos de contacto com a casca interior.

Além disso, foi possível inferir que a casca de ovo é bastante permeável, sendo constituída por poros micrométricos superficiais associados a uma infinidade de poros nanométricos na intercâmara, que contatam uns com os outros, ou seja, formam nanocanais, constituindo assim um sistema percolado. Tal permite a introdução de ar e nutrientes do exterior para o interior da casca de uma forma bastante controlada. A ampliação a que foram observadas as superfícies da casca de ovo (100 000x) tornou possível a detecção destes nanocanais (Figura 3.5).

O fato da casca sofrer lixiviação não altera a sua estrutura, apenas evidencia os poros existentes, apesar da sua imersão no líquido durante um período de tempo apreciável.

Em relação ao pó de casca de ovo, através das micrografias foi possível analisar a sua estrutura romboédrica (Figura 3.6).

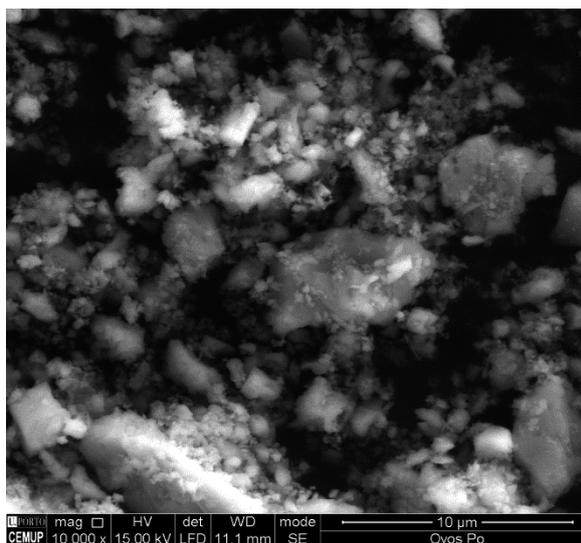


Figura 3.6 - Pó de casca de ovo

3.2.2. Tamanho das partículas de pó

Os ensaios granulométricos realizados (Figura 3.7) tiveram como base o pó resultante de várias misturas e o CCP D1200.

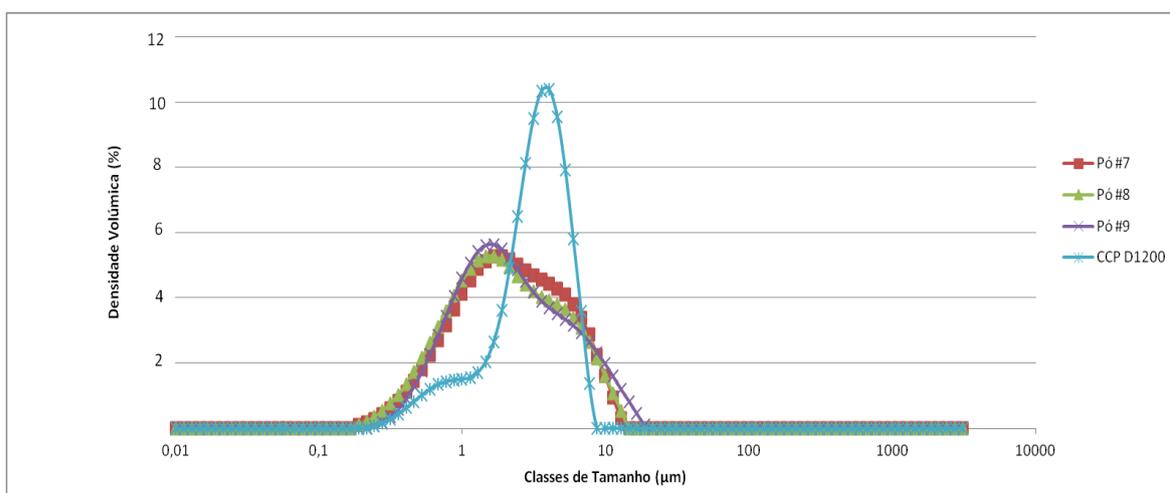


Figura 3.7 - Curvas granulométricas do pó de casca de ovo e do CCP D1200

Através da análise das curvas granulométricas foi possível constatar que o pó de casca de ovo apresenta uma granulometria tendencialmente menor, mas com uma maior dispersão, do que ocorre num produto análogo, mas sintético (CCP D1200), utilizado na indústria papaleira.

O pó de casca de ovo apresentou valores granulométricos médios (d_{50}) na ordem dos 2 μm , com 90 % das partículas (d_{90}) com uma granulometria inferior a 7 μm e 10 % (d_{10}) com granulometria inferior a 0,6 μm . Em comparação, o CCP D1200 apresentou um d_{50} de 3,5 μm , um d_{90} inferior a 6 μm e um d_{10} abaixo de 1 μm . De notar que a casca de ovo possui uma distribuição plurimodal, ao contrário do produto sintético, onde existe uma distribuição bimodal.

3.2.3. Estrutura dos pós

Da análise física do pó de casca de ovo produzido neste trabalho experimental constatou-se que a calcite (CaCO_3) é, de fato, a espécie mineralógica presente em maior abundância (Figura 3.8). A ficha ICDD da calcite é apresentada no Anexo A.

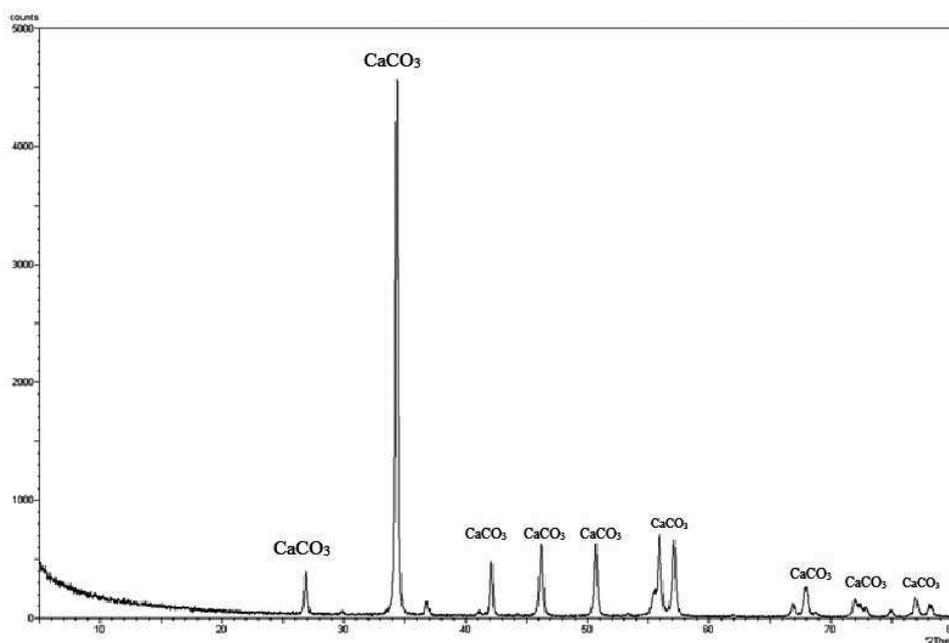


Figura 3.8 - DRX do pó de casca de ovo

Para além da calcite foram detetadas, se bem com alguma dificuldade, a presença de fases cristalinas de halite (NaCl) e de alumina (Al_2O_3), que podem ser atribuídas à presença ainda de resíduos de hipoclorito de sódio e às condições de moagem (material das taças e das bolas do moinho utilizado no fabrico do pó).

3.2.4. Composição química dos pós

Para o ensaio de Perda ao Rubro, designado por LOI (do inglês *Loss of Ignition*) a casca de ovo foi submetida a calcinação, durante 2 horas, a uma temperatura de 1000°C .

A degradação da molécula de CaCO_3 é descrita pela equação química [2]:



A partir do ensaio de LOI, constatou-se que a percentagem de CO_2 libertada pela amostra era de 44,86%. Através deste valor, e fazendo um balanço mássico, estimou-se a quantidade de CaO. Os resultados da análise química encontram-se sumariados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição química do Pó de Casca de Ovo

Pó de casca de ovo	Fórmula do Composto	Concentração	Unidade
	Na ₂ O	2,6	%
	MgO	0,4	%
	Al ₂ O ₃	2,2	%
	SiO ₂	443,9	ppm
	P ₂ O ₅	0,2	%
	SO ₃	200,9	ppm
	Cl ¹	1,1	%
	K ₂ O	236,6	ppm
	SrO	169,0	ppm
	CO ₂	44,6	%
	CaO	48,1	%

Da análise da composição química constatou-se, como anteriormente referenciado, a presença de uma percentagem mínima de halite e de alumina no pó de casca de ovo.

3.2.5. Colorimetria

Como um dos objetivos primordiais do presente estudo foi conseguir o branqueamento dos pós de casca de ovo, vários ensaios de avaliação de cor foram realizados ao pó proveniente das diversas moagens, após centrifugação e secagem (Tabela 3.2). Destes ensaios foi possível constatar que o pó de casca de ovo apresenta, após tratamento, uma cor bastante próxima do branco.

Para termos comparativos, são apresentadas as coordenadas do padrão de calibração do aparelho manuseado no procedimento, do pó de casca de ovo tratado e do CCP D1200, amplamente utilizado pela indústria papeleira (Tabela 3.2).

As ligeiras variações nas coordenadas CIELAB constatadas estão relacionadas, muito possivelmente, com a presença de algum tipo de impureza/constituente no pó de casca de ovo. Uma vez que a média dos ensaios apresentou coordenadas muito

¹ Sob a forma de composto NaCl

aproximadas às do CCP, que exibe elevado teor de brancura, permite concluir que o branco atingido no pó de casca de ovo cumpre o objetivo delineado no início da dissertação.

O fato de se ter produzido pó de casca de ovo com alto teor de brancura significa que a sua utilização nas mais variadas aplicações não irá alterar significativamente a cor do produto final.

Tabela 3.2 – Ensaio de colorimetria e comparação com padrão de calibração e CCP D1200

Nºensaio	1	2	3	4	5	6	7	Média	CCP D1200	Padrão Cal.	
Coordenadas	L*	99,07	99,01	99,18	98,96	99,04	98,95	99,37	99,04	99,39	95,83
	a*	-0,04	-0,04	-0,06	-0,1	-0,05	-0,05	-0,08	-0,05	0,11	-0,24
	b*	1,15	1,48	1,2	1,84	1,68	1,34	1,19	1,34	0,35	2,78

3.3. Processamento de pós

a) Termogravimetria (TG)

Com o objetivo de analisar possíveis transformações/decomposições que possam ocorrer durante o aquecimento, foram realizados ensaios de termogravimetria do pó de casca de ovo. A temperatura de ensaio máxima selecionada foi de 700°C, inferior à temperatura a que normalmente ocorre a decomposição do carbonato de cálcio. Da análise detalhada da curva termogravimétrica constatou-se que, à exceção do intervalo entre 100 e 150 °C, onde há uma diminuição mais abrupta de peso, devido à perda de água da CaCO₃, a diminuição de peso é progressiva com o aumento da temperatura até cerca de 600 °C, correspondendo à perda de grupos –OH (Figura 3.9). Este comportamento é semelhante ao do CCP e do CCN. A partir de 650 °C observou-se o início de uma variação de peso mais abrupta, que corresponde ao início da decomposição do CaCO₃ com liberação de CO₂.

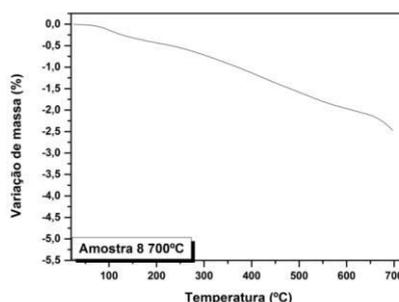


Figura 3.9 – Curva termogravimétrica dos pós de casca de ovo

b) Tratamento térmico

O objetivo de submeter o pó de casca de ovo a tratamento térmico está relacionado com a possível alteração de cor que pode advir do aumento de temperatura. Da análise termogravimétrica nada faz supor que possa haver decomposição/perda de algum constituinte do pó de casca de ovo até 650 °C. Uma vez que durante o seu possível processamento como carga de PVC a temperatura máxima a que o pó de casca de ovo possa estar sujeito não deve ultrapassar os 200 °C, ele foi submetido a esta temperatura durante 1 h e avaliada a sua variação de cor (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Colorimetria antes e após tratamento térmico a 200°C

		Ensaio						Média antes T.T	Média após T.T
		Antes do tratamento térmico			Depois do tratamento térmico				
		1	2	3	1	2	3		
Coordenadas	L*	99,07	99,01	99,18	91,29	91,08	99,16	99,07	91,29
	a*	-0,04	-0,04	-0,06	-0,07	-0,12	-0,11	-0,04	-0,11
	b*	1,15	1,48	1,2	1,1	1,1	1,02	1,2	1,1

Como foi possível constatar, o pó de casca de ovo ainda perde ligeiramente a brancura após ser exposto a 200°C durante 1h.

4. CASO DE ESTUDO

Como referido na introdução, uma das aplicações possíveis para o carbonato de cálcio é a sua utilização como carga de PVC. Assim, foram estudadas e preparadas misturas de PVC, carga e estabilizante em proporções semelhantes às utilizadas com PVC com carga convencional. De notar que esta última possui um tratamento de superfície adicional com ácido esteárico.

No sentido de avaliar as alterações do comportamento reológico da mistura quando a carga é substituída por pó de casca de ovo foi utilizada uma metodologia semelhante à normalmente utilizada para cargas convencionais (avaliação do binário com o tempo na *Plastograph*).

4.1. Preparação e avaliação do comportamento da mistura

Depois de preparar as misturas e as introduzir na câmara da *Plastograph* (cf. Cap 2), foi possível medir a variação do binário com o tempo, à temperatura de 180 °C. A Figura 4.1 mostra as curvas resultantes dos ensaios realizados com o carbonato de cálcio BSH da Omya (carga convencional) e o pó de casca de ovo.

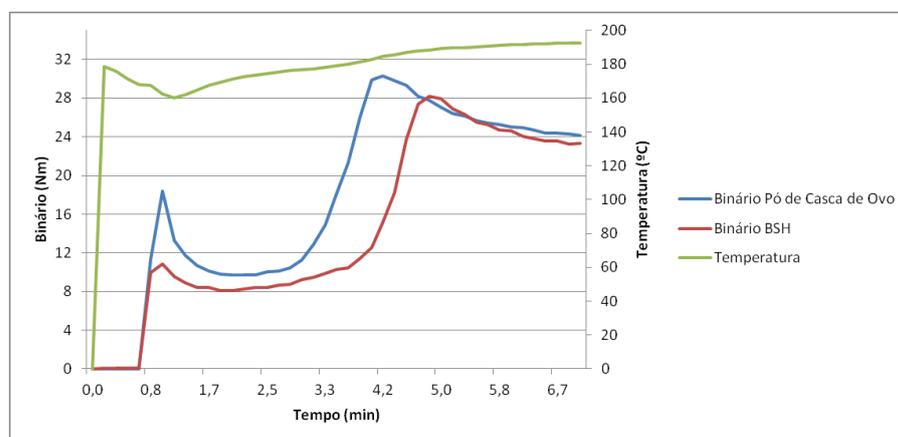


Figura 4.1 - Variação do binário das misturas em função do tempo

É possível constatar que as misturas têm um comportamento bastante idêntico, variando ligeiramente o binário final, onde o carbonato de cálcio BSH atinge um valor um pouco inferior ao do pó de casca de ovo. Porém, de uma forma aproximada, ambos estabilizaram nos 24 Nm. A importância do tempo no processo de mistura é grande, uma vez que quanto mais tempo a mistura permanecer na câmara, sujeita a temperaturas elevadas, mais alterações de cor pode sofrer (Figura 4.2). Após 10 minutos de mistura a coloração altera significativamente em relação à de 7 minutos.



Figura 4.2 – Variação da cor da mistura em função do tempo de ensaio (esq. 10 min; dir. 7 min).

Na Figura 4.3 é observável o aspeto final de uma mistura após 7 minutos, tempo considerado suficiente para atingir a qualidade necessária para o processamento final.



Figura 4.3 – Aspeto final da mistura

4.2. Extrusão

Com as misturas provenientes da Plastograph, após terem sido granuladas em equipamento próprio, foram processadas por extrusão.

O processo de extrusão tem como propósito dar forma ao polímero e conferir-lhe determinadas características. A extrusora contribui para uma melhor mistura e força-a a passar pela fieira e assumir a sua forma. Para além da força da extrusão e da velocidade de rotação, os parâmetros da extrusora são, entre outros, a forma do fuso, temperaturas do cilindro e tipo de fieira.

A extrusora utilizada no trabalho experimental foi o modelo 19/25 D da Brabender, que era composta por um funil de alimentação e pela zona do fuso. Esta última zona é dividida em várias seções (Figura 4.4).

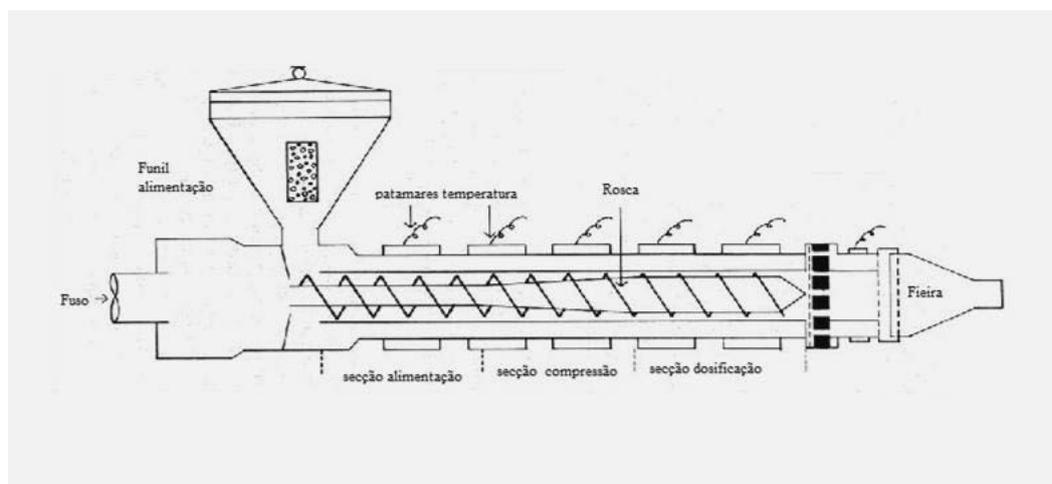


Figura 4.4 – Esquematização de uma extrusora (adaptado de http://www.ufrgs.br/lapol/processamento/l_42.html).

Os parâmetros seleccionados foram os seguintes:

- Perfil de temperaturas: 170 / 180 / 180 / 170 °C (após alimentação: 170 °C; zona de alimentação: 180 °C; zona de compressão: 180 °C; e fieira: 170 °C)
- Velocidade da rosca: 20 rpm
- Diâmetro da fieira: 1,5 mm

Realizaram-se ensaios de extrusão, um com a mistura utilizada pela Compogal, com carga BSH e outro com o pó de casca de ovo como carga (Figura 4.5).



Figura 4.5 – Coloração do fio extrudido (esq. carga: pó de casca de ovo; dir. carga:BSH)

A cor dos fios extrudidos foi uma das características que realçaram após a extrusão. É facilmente constatável que, apesar da mistura ter sido submetida a temperaturas inferiores a 200 °C, há um amarelecimento do fio extrudido a partir de mistura com carga de pó de casca de ovo (Figura 4.5).

Em anexo, é possível observar uma maior porção dos fios resultantes da extrusão.

4.3. Propriedades mecânicas à tração

Os fios extrudidos foram sujeitos a ensaios de tração, com intuito de avaliar algumas das propriedades que podem condicionar a sua aplicação. Nos ensaios realizados no âmbito desta dissertação foi utilizado o equipamento Precision Universal Tester Autograph AG-X Series, da marca Shimadzu (Figura 4.6), e medidas as seguintes propriedades mecânicas: módulo de elasticidade, tensão limite de elasticidade, tensão de rotura, deformação e estrição à rotura.



Figura 4.6 - Equipamento de ensaios à tração

Cada material foi submetido a 3 ensaios. Os provetes eram todos de tamanho idêntico, com 10 cm de comprimento (l_0) e, com o auxílio de apertos manuais antideslocamento, foi evitado que eles se movessem durante o ensaio. Cada ensaio foi conduzido a uma velocidade de aplicação de carga de 10 mm/min, até à rotura do provete. Os resultados estão compilados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados do ensaio de tração aos materiais extrudidos

		Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão Limite de Elasticidade (MPa)	Tensão de rotura (MPa)	Alongamento à rotura (%)	Estrição (%)
PVC com pó de casca de ovo	A1	2,1	34,1	35,6	10,9	3,8
	A2	2,7	33,1	35,2	11,0	3,8
	A3	3,0	33,7	35,9	11,8	3,5
		2,6	33,6	35,6	11,2	3,7
PVC com BSH	B1	2,1	29,5	30,2	16,1	9,8
	B2	1,9	29,2	30,1	14,5	4,5
	B3	2,3	29,5	30,2	12,8	4,0
		2,1	29,4	30,2	14,5	6,1

O valor do módulo de elasticidade é característico do PVC, embora apresentasse para o aditivado com pó de casca de ovo um valor ligeiramente superior para esta propriedade do que o aditivado com carga convencional. Embora a quantidade de carga tenha sido semelhante.

No que respeita o limite de elasticidade a tendência é semelhante, mas é mais favorável ao material aditivado com pó de casca de ovo, na medida em que permite sujeitá-lo a cargas mais elevadas no domínio elástico. Em termos das outras propriedades (resistência à rotura, alongamento à rotura, estrição), o PVC aditivado com BSH apresenta um comportamento ligeiramente superior.

CONCLUSÕES

O trabalho experimental realizado revelou que a brancura do pó de casca de ovo está relacionada essencialmente com a presença da membrana orgânica, que pode afectar o grau de alvura, antes de ser submetido a temperaturas típicas para processamento de materiais poliméricos, em particular plásticos.

No entanto, é possível retirar a membrana orgânica da casca de ovo utilizando processos químicos de fácil manuseamento, sem que isso afecte a qualidade do carbonato de cálcio que compõe a casca de ovo.

Também se constatou que pelo fato de serem utilizados produtos quimicamente abrasivos nos procedimentos de moagem, estes podem contaminar o pó resultante, mas em percentagens residuais. No entanto, nada leva a crer que esta contaminação seja responsável por qualquer alteração de cor durante o posterior processamento.

A coloração final do pó de casca de ovo foi bastante satisfatória, com resultados semelhantes, quando comparada com o carbonato de cálcio quer proveniente de síntese (CCP), quer de processos geológicos (CCN).

O polímero escolhido para teste (PVC) quando carregado com o pó de casca de ovo mostrou uma coloração aceitável, no entanto ligeiramente inferior à do polímero carregado com a mesma quantidade de carga convencional.

Durante a preparação da mistura para processamento por extrusão foi constatado que o comportamento das misturas com pó de casca de ovo e carbonato de cálcio convencional eram semelhantes. No entanto, as misturas de PVC com pó de casca de ovo tinham tendência para apresentar valores de binário máximo superiores aos resultantes de misturas com carga convencional. Tal fato pode ser justificado pela presença do revestimento da carga convencional com ácido esteárico.

No que concerne o comportamento mecânico da mistura após processamento por extrusão, não há alterações significativas entre os produtos resultantes das diversas cargas utilizadas. No entanto, há sem dúvida uma alteração, se bem que pouco

significativa, da coloração do produto final resultante da mistura aditivada com pó de casca de ovo.

Assim, poder-se-á concluir que há quantidades residuais de matéria orgânica que continuam a estar presentes no pó da casca de ovo, mas não são impeditivas da sua utilização como carga de polímero (Compogal, 2015) e sobretudo como aditivo de processos que não necessitem de temperaturas superiores à temperatura ambiente, como é o caso do papel e das tintas.

Para trabalho futuro será de interesse comprovar se o produtos resultantes da adição de pó de casca de ovo conferem maior resistência ao UV do que as cargas de polímero convencionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Baião, N. C., Barbosa, V. M., Mendes, P. M., Rocha, J. S., Pompeu, M. A., Lara, L. J., et al. (2012). Avaliação da Qualidade da casca dos ovos provenientes de matrizes pesadas com diferentes idades. *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.* , 1036-1044.
- Barbosa, V. M. (2011). *Efeito do momento de transferência para o nascedouro e da idade da matriz pesada sobre o status fisiológico de embriões e pintos, rendimento da incubação e desempenho da progênie*. Tese de Doutorado em Zootecnia, Belo Horizonte: Escola de Veterinária da UFMG.
- Chang, R. (2005). *Precipitação na natureza: a formação da casca do ovo*. Obtido em 11 de Junho de 2015, de A Graça da Química:
<http://www.agracadaquimica.com.br/index.php?&ds=1&acao=quimica/ms2&i=9&id=613>
- Christidis, G. E., Makri, P., & Perdikatsis, V. (2004). Influence of grinding on the structure and colour properties of talc, bentonite and calcite white fillers. *Clay Minerals* , 163-175.
- Cusak, M., & Fraser, A. C. (2002). Eggshell membrane removal for subsequent Extraction of Intermineral and Intramineral proteins. *Crystal Growth and Design* , 2 (6), 529-532.
- Dakhel, H. R. (2008). Using eggshell as a filler in elastomeric compounds: effects of incubation period on its performance towards elastomers. *e-Polymers* .
- Fernandez, M. S., Araya, M., & Arias, J. L. (1997). Eggshells Are Shaped by a Precise Spatio-Temporal Arrangement of Sequentially Deposited Macromolecules. *Matrix Biology* , 13-20.
- Ferreira, P. (2008). Propriedades do papel. *Curso de Ciência e Tecnologia da Pasta e do Papel*, (p. Apresentação em PowerPoint: 25 slides). Universidade de Coimbra.
- Figueira, C. H. (2014). *Aproveitamento de Casca de Ovo para Aplicações Industriais*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra.
- Frosch, R. A., & Gallopoulos, N. E. (1989). Strategies for Manufacturing. *Scientific American* .
- Guru, P. S., & Dash, S. (2014). Sorption on eggshell waste - A review on ultrastructure, biomineralization and other applications. *Advances in Colloid and Interface Science* , 49-67.

Heyn, A. N. (1963). The calcification of the avian eggshell. *Annals New York Academy of Sciences* , 246-250.

Jr., A. R., Nunes, L. R., & Ormanji, W. (2006). Tecnologia do PVC. Brasil: Pro Editores.

King'ori, A. M. (2011). A Review of the Uses of Poultry Eggshells and Shell Membranes. *International Journal of Poultry Science* , 908-912.

Marques, M. I. (1985). *Tintas: Características dos constituintes e da película seca*. Lisboa: LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

Melo, G. J. (2010). *Optimização e desenvolvimento de processos numa empresa produtora de carbonato de cálcio*. Lisboa: Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Munn, D. (29 de Dezembro de 2013). *Why are chicken eggs different colors?* Obtido em 29 de Junho de 2015, de Michigan State University Extension: http://msue.anr.msu.edu/news/why_are_chicken_eggs_different_colors

Neves, P. C. (2008). *Introdução à mineralogia prática, 2ª Ed.* Canoas: ULBRA.

Parker, J. E., Thompson, S. P., Lennie, A. R., Potter, J., & Tang, C. C. (2010). A study of the aragonite-calcite transformation using Raman spectroscopy, synchrotron powder diffraction and scanning electron microscopy. *CrystEngComm* , 1590-1599.

Perrot, H. R., Scott, V. D., & Board, R. G. (1981). Crystal Orientation in the Shell of the Domestic Fowl: An Electron Diffraction Study. *Calcified Tissue International* , 119-124.
Poggiali, F. S. (2010). Ensaio de tração., (p. 50).

Silberberg, M. S. (2012). *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*. McGraw-Hill.

Silva, A. R. (13 de Abril de 2015). *Em pó ou em spray: 18% dos ovos consumidos são transformados*. Obtido em 14 de Abril de 2015, de Público : <http://www.publico.pt/economia/noticia/em-po-ou-em-spray-18-dos-ovos-consumidos-sao-transformados-1692265>

Tegethoff, F. W., Rohleder, J., & Kroker, E. (2001). *Calcium Carbonate: From the Cretaceous period into the 21st century*. Basel; Boston; Berlin: Birkhauser.

UFRGS. (s.d.). *Cap. IV - Extrusão*. Obtido em 09 de Julho de 2015, de Polímeros - Processamento de Polímeros: http://www.ufrgs.br/lapol/processamento/l_41.html

UFRGS. (s.d.). *Polímeros - Processamento de Polímeros*. Obtido em 16 de Julho de 2015, de Cap. III - Processo de Mistura: http://www.ufrgs.br/lapol/processamento/l_31.html
X-Rite. (2007). *A Guide to Understanding Color Communication*.

ANEXO A

85-0849		Wavelength= 1.54056						C		
CaCO ₃	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
	29.485	999*	1	0	4	78.601	1	2	2	3
	31.515	22	0	0	6	80.406	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
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	43.243	141	2	0	2	82.346	3	0	1	14
Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/lor.: 3.12	47.212	63	0	2	4	83.963	38	1	3	4
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)	47.624	179	0	1	8	85.00	20	2	2	6
Ref: Elliott, N., J. Am. Chem. Soc., 59, 1380 (1937)	48.614	204	1	1	6	86.084	1	3	1	5
	56.876	30	2	1	1	86.691	4	1	2	11
	57.515	86	1	2	2					
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	58.230	10	1	0	10					
a: 4.98032() b: c: 17.01869() A: C: 3.4172	60.796	52	2	1	4					
α : β : γ : Z: 6 mp:	61.143	25	2	0	8					
Ref: Ibid.	61.526	30	1	1	9					
	63.189	18	1	2	5					
	64.793	64	3	0	0					
	65.794	33	0	0	12					
Dx: 2.728 Dm: ICSD #: 028827	69.347	11	2	1	7					
	70.419	20	0	2	10					
	73.066	25	1	2	8					
Peak height intensity. PSC: hR10. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 365.57.	73.836	4	0	3	6					
	76.437	9	2	2	0					

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

Figura A.0.1 - Ficha de Indexação do Carbonato de Cálcio (ICDD)

ANEXO B



Figura B.1 – Aspeto do PVC aditivado com BSH após mistura na Plastograph



Figura B.0.1 – Aspeto do PVC aditivado com pó de casca de ovo após mistura na Plastograph



Figura B.0.2 – Aspeto do PVC aditivado com BSH após granulação



Figura B.0.3 – Aspeto do PVC aditivado com pó de casca de ovo após granulação

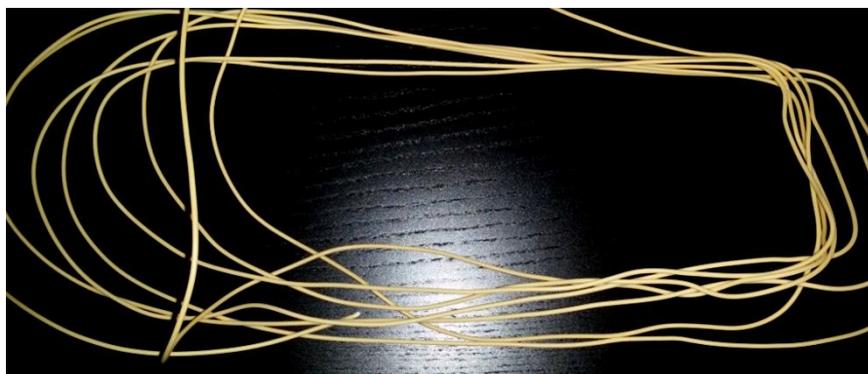


Figura B.0.4 – Aspeto do fio extrudido a partir do PVC aditivado com pó de casca de ovo

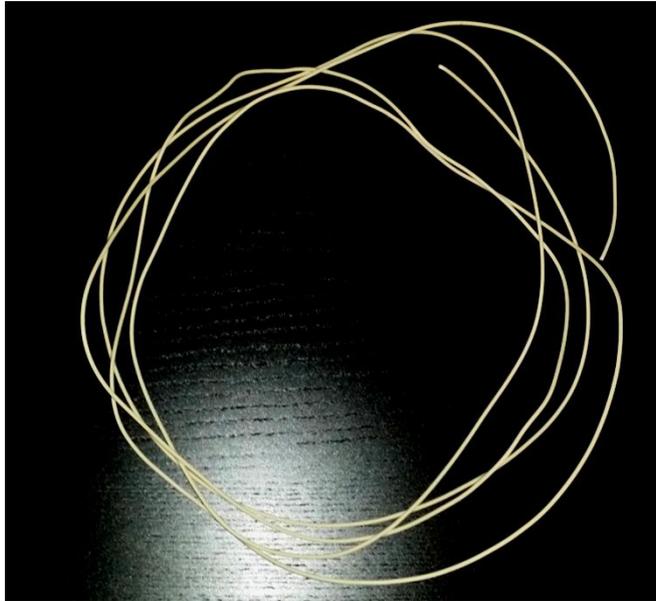


Figura B.6 – Aspeto do fio extrudido a partir do PVC aditivado com BSH

APÊNDICE A

Ficha técnica do BSH, fornecida pela Omya

Technical Datasheet <i>Supplied by: Omya</i>	
Omya BSH	
Treated carbonate calcium with a great hydrophoby.	
Product Type	Applications/Recommended for
> Fillers>Calcium Carbonates (ground)	> PUR
Chemical Composition	> PVC>PVC, rigid
Masterbatch	> Natural Rubber
Physical Form	> Wiring & Cables
Calcium carbonate	
No	
Crystals	

Omya BSH Properties		
Property	Unit	Value
Calcium carbonate content	%	> 98
MgCO ₃ , content	%	< 0.5
Fe ₂ O ₃ , content	%	< 0.02
Density		2.7
Refractive index		1.59
Particle size, <2 microns	%	42
Moh's hardness		3

