

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE OVO GALINÁCEO  
NA OBTENÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO**

**CLARISSE HELENA DA COSTA E SILVA CARDOSO**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
OUTUBRO - 2017**

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE OVO GALINÁCEO  
NA OBTENÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO**

**CLARISSE HELENA DA COSTA E SILVA CARDOSO**

"Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre (M.Sc.) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

**Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**OUTUBRO DE 2017**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

75/2017

Cardoso, Clarisse Helena Costa e Silva

Valorização de resíduo de casca de ovo galináceo na obtenção de titanato de cálcio / Clarisse Helena da Costa e Silva Cardoso. – Campos dos Goytacazes, 2017.

xv, 99 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2017.

Orientador: José Nilson França de Holanda.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 89-93.

1. TITANATO DE CÁLCIO 2. CASCA DE OVO - REAPROVEITAMENTO (SOBRAS, REFUGOS, ETC.) 3. NANOCERÂMICA 4. PEROVSQUITA I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

620.1

CDD

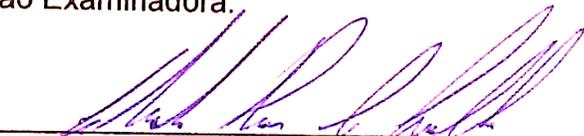
**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE OVO GALINÁCEO  
NA OBTENÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO**

**CLARISSE HELENA DA COSTA E SILVA CARDOSO**

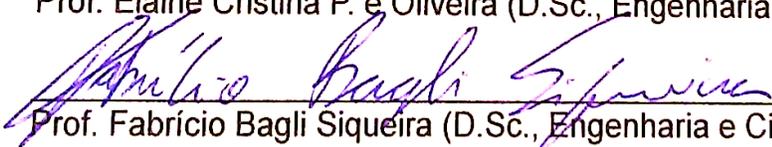
"Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre (M.Sc.) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovada em 16 de Outubro de 2017.

Comissão Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Eduardo Atem de Carvalho (Ph.D., Engenharia Mecânica) - UENF

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Elaine Cristina P. e Oliveira (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UENF

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Fabrício Bagli Siqueira (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UCAM

  
\_\_\_\_\_  
Prof. José Nilson F. de Holanda (D.Sc., Engenharia dos Materiais) – UENF  
Orientador

## EPÍGRAFE

*“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens,  
mas em ter novos olhos”. (Marcel Proust)*

## DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação a minha mãe Tânia, minha família, ao meu professor orientador José Nilson e a todos aqueles que me ajudaram e me incentivaram nessa caminhada.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus e a minha família;

Aos técnicos e funcionários da UENF que fazem seu trabalho com excelência e humanidade, apesar de toda dificuldade existente;

Aos professores que contribuíram com o meu aprendizado nessa caminhada, em especial, professor Jose Nilson, Eduardo Atem, Herval, Terrones, Angelus e Marcia;

Aos amigos: Isabela, Jullian, Nicolle, Murilo, Weverson, Pedro, Gabriel, Tarcília, Layara, Alfredo e tantos outros que me apoiaram e incentivaram;

A André Destefani por toda a ajuda e incentivo;

Sou muito grata pela oportunidade de ampliar meu conhecimento e fazer parte dessa pós-graduação nessa instituição querida que faz parte da minha vida há tantos anos.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	2
1.1. Considerações iniciais.....	2
1.2. Objetivos .....	2
1.2.1. Objetivo Geral .....	2
1.2.2. Objetivos Específicos .....	3
1.3. Justificativas .....	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1. Resíduo Sólido .....	3
2.2. Descarte responsável dos resíduos no Estado do Rio de Janeiro .....	8
2.3. Resíduo de Casca de Ovo Galináceo .....	8
2.4. Gerenciamento do resíduo de casca de ovo .....	11
2.5. Incorporação de resíduos na Indústria Cerâmica.....	19
2.6. Indústria cerâmica - Histórico .....	19
2.7. Materiais Cerâmicos Avançados .....	20
2.8. Titanato de Cálcio.....	23
2.9. Estrutura cristalina de uma perovsquita .....	24
2.9.1. Formulação .....	25
2.10. Síntese de Titanato de Cálcio.....	25
2.10.1. Método Precursor e Método de Radiação por Micro-ondas .....	26
2.10.2. Método Sol Gel.....	30
2.10.3. Síntese por Método de Spray ( <i>Spray- Drying</i> ).....	32
2.10.4. Método de Co-precipitação e Via Úmida .....	34

2.10.5. Congelamento a Seco (Freeze-drying).....	36
2.10.6. Método de Reação por Estado Sólido .....	36
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1. Matéria prima .....	52
3.2. Caracterização dos resíduos de casca de ovo.....	53
3.2.1. Análise de perda ao fogo.....	53
3.2.2. Análise morfológica .....	54
3.2.3. Difração de raios X.....	54
3.2.4. Análise Térmica Diferencial (ATD).....	54
3.2.5. Análise Térmica Gravimétrica (ATG).....	54
3.3. Formulação do Material de Titanato de Cálcio .....	55
3.4. Síntese do Titanato de Cálcio.....	55
3.5. Caracterização do Material de Titanato de Cálcio Sintetizado .....	56
3.5.1. Difração de raios X.....	57
3.5.2. Morfologia das partículas .....	58
3.5.3. Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR).....	58
3.5.4. Densidade Aparente.....	59
3.5.5. Análise de tamanho de cristalitos .....	59
3.5.6. Resistividade elétrica.....	59
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
4.1. Caracterização dos resíduos de casca de ovo.....	60
4.1.1. Difração de raios X.....	60
4.1.2. Análise de tamanho de cristalitos .....	62
4.1.3. Análise Térmica.....	64
4.1.4. Perda ao fogo.....	66
4.1.5. Análise Morfológica .....	67
4.2. Caracterização do dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	69

4.2.1. Análise via difração de raios X .....	69
4.2.2. Análise de tamanho de cristalitos .....	70
4.2.3. Análise Morfológica .....	71
4.3. Caracterização do Titanato de Cálcio (CaTiO <sub>3</sub> ) .....	71
4.3.1. Difração de raios X .....	71
4.3.2. Análise Morfológica .....	76
4.3.3. Microscopia confocal .....	76
4.3.4. Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR) .....	79
4.4. Caracterização das pastilhas sinterizadas .....	82
4.4.1. Análise da microestrutura via microscopia confocal .....	82
4.4.2. Densidade aparente das partículas .....	85
4.4.3. Resistividade Elétrica .....	86
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES .....	86
5.1. Conclusões.....	86
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	89
ANEXO I.....	94
ANEXO II.....	95
ANEXO III.....	96
ANEXO IV .....	97
ANEXO V .....	98
ANEXO VI .....	99

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de Classificação de resíduo sólido. FONTE: ABNT NBR 10004 (2004).....	5
Figura 2: Disposição inadequada do lixo - lixão. Fonte: Jornal do Senado, 2011. ....	6
Figura 3: Destinação final de RSU (t/dia) no Brasil em 2014 (ABRELPE, 2014).....	7
Figura 4: Fluxograma de Gerenciamento, Resíduos Sólidos (LEI 12.305,08/2010).....	10
Figura 5: Purificação do $\text{CaCO}_3$ (OLIVEIRA, 2011).....	13
Figura 6: Análise feita via MEV mostrando a casca de ovo (a) in natura e (b) cozida por 20min (TAIVALKOSKI, 2016). ....	14
Figura 7: Curvas de ATG. 6mg de amostra aquecidas entre 25 e 900°C. A) Carbonato de Cálcio Industrial. B) Carbonato de Cálcio obtido através da Casca de Ovo (MURAKAMI et al., 2007).....	16
Figura 8: Curva de TG/DTG utilizando uma amostra de 15mg de casca do ovo a) branco e b) marrom, entre 25°C e 1000°C (RODRIGUES, 2015). ....	17
Figura 9: pó de casca de ovo (a) branco e (b) marrom antes da secagem e (c) após a secagem (PLIYA e CREE, 2015).....	18
Figura 10: Estrutura de $\text{CaTiO}_3$ (3DCIENCIA, 2013).....	24
Figura 11: MEV micrografia do $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ (2 mol%) cristais (a–d) preparados por PPM (GONÇALVES et al., 2015). ....	27
Figura 12: MEV micrografia do $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ (2 mol%) cristais (a–d) preparados por MAH (GONÇALVES et al., 2015). ....	27
Figura 13: DRX de $\text{CaTiO}_3$ dopado com $\text{Pr}^{3+}$ por método PPM (GONÇALVES et al., 2015).....	28
Figura 14: Curva de ATD e ATG do $\text{CaTiO}_3$ via método de precursores poliméricos em atmosfera de nitrogênio,(CARMO, 2011). ....	29
Figura 15: Curva Dilatométrica do $\text{CaTiO}_3$ na fase Cristalina (LAZARO 20--). ....	30
Figura 16: $\text{CaTiO}_3$ (a) não dopado e (b) dopado com 3.0 mol% $\text{Eu}^{3+}$ calcinados a 1000°C por 2 h sob pressões atm, (HUONG, 2012). ....	31
Figura 17: (a) e (b): Análises DRX de $\text{CaTiO}_3$ dopado com 3.0 mol% $\text{Eu}^{3+}$ analisado a temperaturas entre 300°C e 1000°C por 2 h, (b) Os pós de $\text{CaTiO}_3$ não dopados e	

dopados com 1.5, 2.0, 3.0, e 5.0 mol% $\text{Eu}^{3+}$ temperados a $1000^{\circ}\text{C}$ por 2 h (HUONG, 2012).....	31
Figura 18: Micrografia de partículas de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ com diferentes concentrações de Polietileno Glicol (PEG) em soluções de precursor (a) PEG $\frac{1}{4}$ 0, (b) PEG $\frac{1}{4}$ 0.002 mol L1, (c) PEG $\frac{1}{4}$ 0.004 mol L1 e (d) PEG $\frac{1}{4}$ 0.008 mol L1).(TAN, 2010).....	33
Figura 19: Imagens de Microscopia Eletrônica de fósforos de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ submetidos a tratamento térmico por $600^{\circ}\text{C}$ (a), $700^{\circ}\text{C}$ (b), $800^{\circ}\text{C}$ (c), $1000^{\circ}\text{C}$ (d)(TAN, 2010).....	33
Figura 20: Processo de obtenção de $\text{CaTiO}_3$ via reação Hidrotérmica, (JULIANTO, 2012), adaptado. ....	35
Figura 21: Tamanho de Partícula de $\text{CaTiO}_3$ obtido através de uso de resíduo de casca de ovo via reação hidrotérmica (JULIANTO, 2012), adaptado. ....	36
Figura 22: Fluxograma para obtenção e caracterização dos compostos $\text{CaTiO}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_3$ , $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_3$ por reação de estado sólido, (CARMO, 2011).....	38
Figura 23: Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial de mistura $\text{CaTiO}_3$ e $\text{TiO}_2$ na proporção molar de 1:1, via reação de estado sólido (CARMO, 2011).....	39
Figura 24: Termograma demonstrando pico endotérmico de decomposição do Carbonato de Cálcio (PETROVIC, 20- -).....	41
Figura 25: Análise de DRX de amostras de $\text{CaTiO}_3$ , $\text{CaTiO}_3:\text{xBi}^{3+}$ (x $\frac{1}{4}$ 0.5 e 2 mol%), $\text{CaTiO}_3:0.5\%\text{Bi}^{3+}$ , $2\%\text{Al}^{3+}$ , e $\text{CaTiO}_3:0.5\%\text{Bi}^{3+}$ , $2\%\text{B}^{3+}$ , (CAO, 2016).....	42
Figura 26: Esquema de síntese de perovsqita tipo $\text{ABO}_3$ por meio de Reação por Estado Sólido, (ATHAIDE, 2016).....	43
Figura 27: Curvas de Análise térmica dos compostos entre $30^{\circ}\text{C}$ e $1250^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a) $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$ , (b) $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , e (c) $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (JIANG, 2015).....	44
Figura 28: Análise de DRX do $\text{CaTiO}_3$ calcinados a: (a) $1100^{\circ}\text{C}$ e sinterizados a (b) $1240^{\circ}\text{C}$ . Acima, micrografia (MEV) do $\text{CaTiO}_3$ com sinterização a $1240^{\circ}\text{C}$ .(WONG, 2013).....	45
Figura 29: Resultados de análise de difração de neutrons por método Rietveld de $\text{CaTiO}_3$ . a) Otorrômbica a $22.85^{\circ}\text{C}$ , b) Tetragonal a $1324,85^{\circ}\text{C}$ , c) Cúbica a $1446,85^{\circ}\text{C}$ .(ALI e YASHIMA, 2005). ....	47

Figura 30: Ciclos de calcinação em 3 estágios seguidos de resfriamento em temperatura ambiente e desaglomeração em almofariz de ágata. (GRALIK, 2014), adaptado. ....	49
Figura 31: Distribuição do Tamanho de Partículas das amostras M1 e M2, (GRALIK, 2014), adaptado. ....	50
Figura 32: Fluxograma do procedimento experimental realizado no trabalho. ....	51
Figura 33: a) Resíduo de casca de ovo Branca após ser coletada, b) casca de ovo marrom após retirada da membrana protetora; c) TiO <sub>2</sub> de origem comercial. ....	52
Figura 34: Peneiramento do resíduo de casca de ovo marrom. ....	53
Figura 35: Forno de alta temperatura usado para síntese dos materiais. ....	56
Figura 36: (a) Prensa com matriz utilizada e (b) pastilhas cilíndricas. ....	57
Figura 37: Aparelho de Microscopia Confocal a Laser (3D Measuring Laser Microscope, LEXT OLS4000). ....	58
Figura 38: Difratoograma do resíduo de casca de ovo branca. ....	60
Figura 39: Difratoograma do resíduo de casca de ovo marrom. ....	61
Figura 40: Difratoograma do resíduo de casca de ovo branco calcinado. ....	61
Figura 41: Difratoograma do resíduo de casca de ovo marrom calcinado. ....	62
Figura 42: Curva gaussiana traçada resíduo de casca de ovo branco (R1). ....	63
Figura 43: Curva gaussiana traçada resíduo de casca de ovo marrom (R2). ....	63
Figura 44: Curva gaussiana traçada resíduo de casca de ovo branco calcinado (R3). ....	64
Figura 45: Curva gaussiana traçada resíduo de casca de ovo marrom calcinado (R4). ....	64
Figura 46: Análise térmica diferencial/ termogravimétrica do resíduo de casca de ovo branco. ....	65
Figura 47: Análise térmica diferencial/ termogravimétrica do resíduo de casca de ovo marrom. ....	66
Figura 48: Micrografia do resíduo de casca de ovo branco com ampliação de 200x. ....	67
Figura 49: Micrografia do resíduo de casca de ovo branco calcinado com ampliação de 200x. ....	68
Figura 50: Micrografia do resíduo de casca de ovo marrom, com ampliação da imagem em 200x. ....	68
Figura 51: Micrografia do resíduo de casca de ovo marrom calcinado, com ampliação da imagem em 240x. ....	69

Figura 52: Difratoograma de raios X da matéria prima $TiO_2$ .....	70
Figura 53: Curva gaussiana traçada $TiO_2$ .....	70
Figura 54: Morfologia do $TiO_2$ em ampliação de 800x.....	71
Figura 55: Difratoograma $CaTiO_3$ obtido com resíduo de casca de ovo branco (R1).....	72
Figura 56: Difratoograma $CaTiO_3$ obtido com resíduo de casca de ovo marrom (R2).....	72
Figura 57: Difratoograma $CaTiO_3$ obtido com resíduo de casca de ovo branco (R3).....	73
Figura 58: Difratoograma $CaTiO_3$ obtido com resíduo de casca de ovo marrom (R4) .....	73
Figura 59: Curva Gaussiana - $CaTiO_3$ obtido com resíduo de casca de ovo branco não calcinado. ....	77
Figura 60: Curva Gaussiana - $CaTiO_3$ obtido com resíduo de casca de ovo marrom não calcinado. ....	75
Figura 61: Curva Gaussiana - $CaTiO_3$ obtido com resíduo de casca de ovo branco calcinado. ....	76
Figura 62: Curva Gaussiana - $CaTiO_3$ obtido com resíduo de casca de ovo marrom calcinado .....	76
Figura 63: MEV das partículas de $CaTiO_3$ obtido com resíduo calcina de casca do ovo branco calcinada. Ampliação de 35x. ....	77
Figura 64: MEV das partículas de $CaTiO_3$ obtido com resíduo de casca de ovo branco calcinada. Ampliação 3000x. ....	78
Figura 65: MEV das partículas de $CaTiO_3$ obtido com resíduo de casca de ovo marrom. Ampliação 70x.....	78
Figura 66: MEV das partículas de $CaTiO_3$ obtido com o resíduo de casca de ovo marrom. Ampliação 3000x.....	79
Figura 67: Espectogramas - $CaTiO_3$ obtido com uso de resíduos de casca de ovo branca e marrom não calcinados. ....	80
Figura 68: Espectogramas - $CaTiO_3$ obtido com uso de resíduos de casca de ovo branca e marrom calcinados. ....	80
Figura 69: Espectogramas - $CaTiO_3$ sinterizado a $1200^\circ C$ com uso de resíduos de casca de ovo branca e marrom calcinados e não calcinados. ....	81
Figura 70: Espectogramas - $CaTiO_3$ sinterizado a $1200^\circ C$ com uso de resíduos de casca de ovo branca e marrom calcinados e não calcinados (bandas afastadas no eixo vertical para facilitar a interpretação).....	81

Figura 71: Micrografia confocal a laser do $\text{CaTiO}_3$ obtido com resíduos de casca de ovo branco calcinado com aumento de 1075x.....	82
Figura 72: Micrografia confocal a laser do - $\text{CaTiO}_3$ obtido com resíduos de casca de ovo branco calcinado. ....	83
Figura 73: Micrografia confocal a laser em 3D do - $\text{CaTiO}_3$ obtido com resíduos de casca de ovo branco calcinado. ....	83
Figura 74: Micrografia confocal a laser de - $\text{CaTiO}_3$ obtido com resíduo de casca de ovo branco calcinado com aumento de 4059x.....	84
Figura 75: Micrografia confocal a laser de - $\text{CaTiO}_3$ obtido com resíduo de casca de ovo branco calcinado com aumento de 2136x. ....	84
Figura 76: Micrografia confocal a laser de - $\text{CaTiO}_3$ obtido com resíduo de casca de ovo marrom calcinado com aumento de 1075x.....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Destinação do Lixo por quantidade de Municípios Brasileiros em 2014 (ABRELPE, 2014). .....	7
Tabela 2: Doenças e Vetores - Adaptado de Manual de Saneamento (FUNASA/MS, 1999). .....	9
Tabela 3: Composição da casca de ovo, através de identificação via DRX (KAMKUM, 2015). .....	12
Tabela 4: Valores médios do teor de minerais (Mg/100 G) presente na casca de ovo, (VILLAR, 2010). .....	15
Tabela 5: Comparativo de Atributos (BARSOUM, 1997; REED, 1995) - adaptado. ....	21
Tabela 6: Diferença entre os Métodos de Síntese de Perovskitas, (ATHAÍDE, 2016), adaptado. ....	26
Tabela 7: Valores de perda de massa das composições realizadas via método de síntese por reação de estado sólido e método de precursores poliméricos, durante aquecimento a 10°C até 1550°C ao ar (CARMO,2011). ....	40
Tabela 8: Comparação e observação de valores de pico nos Índices de Miller de CaTiO <sub>3</sub> sintetizado a 1240°C, (WONG, 2013). ....	46
Tabela 9: Parâmetros Obtidos através de Análise Rietveld para 3 diferentes temperaturas de CaTiO <sub>3</sub> : Medida de resistividade elétrica das amostras de CaTiO <sub>3</sub> (ALI e YASHIMA, 2005) .....	48
Tabela 10: Valores de resistividade elétrica e condutividade a temperatura ambiente, (GRALIK,2014),adaptado. ....	50
Tabela 11: Tamanho de cristalitos dos resíduos de casca de ovos usados. ....	62
Tabela 12: Perda ao fogo das matérias-primas. ....	67
Tabela 13: Tamanho médio de cristalito e ângulo das amostras sintetizadas. ....	74
Tabela 14: Densidade Aparente das amostras sinterizadas. ....	85
Tabela 15: Resistividade elétrica das amostras sinterizadas de CaTiO <sub>3</sub> . ....	86

Resumo de dissertação de mestrado apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

## **VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE OVO GALINÁCEO NA OBTENÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO**

Clarisse Helena da Costa e Silva Cardoso

16 de Outubro de 2017

**Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda.**

A casca de ovo é um resíduo sólido de grande importância, visto que é produzido em larga escala e rico em carbonato de cálcio. A disposição inadequada dele pode ocasionar danos à saúde humana e ao meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo principal a valorização de diferentes resíduo de casca de ovo galináceo na produção de titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Foram usados como matérias-primas diferentes resíduos de casca de ovo: resíduos de casca de ovo branco e marrom não calcinados e calcinados e dióxido de titânio. A preparação do titanato de cálcio foi feita via reação de estado sólido baseada na formulação da mistura de resíduo: $\text{TiO}_2$  na proporção 1:1 e tratamento térmico a 1100 °C por 10 h. Em seguida o material sintetizado foi submetido a novo tratamento térmico em torno de 1200 °C por 10 h. Finalmente, os materiais sintetizados foram caracterizados em termos de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho pela transformada de fourier (FTIR). Os resultados experimentais indicaram que nanopós de titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) com tamanho de cristalito na faixa entre 26,64 a 30,49 nm foram obtidos, independentemente do tipo de resíduo de casca de ovo usado. Portanto, o resíduo de casca de ovo galináceo apresenta-se altamente viável para ser valorizado como fonte alternativa de cálcio na síntese de material cerâmico de titanato de cálcio.

Abstract of dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements to obtain the Master's Degree in Materials Science and Engineering.

**VALORIZATION OF CHICKEN EGGSHELL WASTE  
IN THE OBTAINMENT OF CALCIUM TITANATE**

Clarisse Helena da Costa e Silva Cardoso

October 16<sup>th</sup>, 2017

**Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda.**

The eggshell is a solid waste of high importance, since it is produced in large scale and rich in calcium carbonate. The improper disposal of it can cause harm to human health and to the environment. This work had as main objective the valorization of different chicken eggshell wastes in the production of calcium titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ). Different eggshell wastes were used as raw materials: white eggshell waste and brown eggshell waste not calcined and calcined and titanium dioxide. The preparation of calcium titanate was done via solid state reaction based on the formulation of the residue: $\text{TiO}_2$  mixture in the ratio 1: 1 and heat treatment at 1100 ° C for 10 h. Then, the synthesized material was subjected to a new heat treatment at 1200 ° C for 10 h. Finally, the synthesized materials were characterized in terms of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The experimental results indicated that nanopowders of calcium titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ) with crystallite size in the range of 26.64 to 30.49 nm were obtained, regardless of the type of eggshell waste used. Therefore, the chicken eggshell waste is highly feasible to be valorized as an alternative source of calcium in the synthesis of calcium titanate ceramic material.

## **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO**

### **1.1. Considerações iniciais**

O titanato de cálcio, disposto na fórmula química  $\text{CaTiO}_3$ , foi o primeiro material de estrutura perovskita descoberto no mundo, no século XIX (CRAM, 2015). Esse composto vem sendo largamente utilizado, devido às suas propriedades dielétricas, possibilitando seu uso nos mais diversos tipos de materiais modernos, como por exemplo, em forma de sensores. Podem ser empregados em carros, celulares, máquinas e equipamentos em geral, etc. (CALLISTER, 2012).

Para a sua síntese, são encontrados na literatura diversos métodos como sol gel, micro-ondas, precursor, reação por estado sólido, entre outros (SMART, 2005). Dentre esses métodos para síntese de  $\text{CaTiO}_3$  aquele da reação por estado sólido apresenta vantagens observadas quando comparado aos outros métodos, como simplicidade e maior produção de composto, além de custo relativamente baixo (GRALIK, 2014).

O titanato de cálcio é formado por óxido de titânio e carbonato de cálcio podendo ser arrançados sob forma de  $\text{CaO}$  e  $\text{TiO}_2$  com um peso molecular aproximado de 135,96 g/mol e proporções aproximadas de 1:1 ou 3:2 (GRALIK, 2014).

No Brasil é gerado enorme volume de resíduo de casca de ovo galináceo, principalmente na indústria de processamento de alimentos (OLIVEIRA, 2009). Este resíduo sólido é de difícil descarte final. Além disso, ele contribui negativamente para o meio ambiente quando disposto em lixões e aterros sanitários, por atraírem vetores de doenças. Por outro lado, o resíduo de casca de ovo é rico em carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ , calcita). Assim, esse material de resíduo sólido apresenta potencial para ser usado como uma fonte de cálcio alternativa na obtenção de material eletrocerâmico, particularmente o titanato de cálcio.

### **1.2. Objetivos**

#### **1.2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho de dissertação de mestrado tem como objetivo principal avaliar a possibilidade de valorização do resíduo de casca de ovo galináceo como uma fonte alternativa de cálcio na síntese de titanato de cálcio via reação de estado sólido.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

São objetivos específicos deste trabalho:

- Caracterizar as matérias primas utilizadas quanto às propriedades físicas, químicas e mineralógicas.
- Formular e sintetizar o titanato de cálcio usando distintos resíduos de casca de ovo.
- Caracterizar o material de titanato de cálcio sintetizado quanto às propriedades físicas, químicas e mineralógicas
- Valorizar o resíduo sólido poluente de casca de ovo galináceo na produção de material eletrocerâmico de titanato de cálcio.

### **1.3. Justificativas**

A pesquisa abordada nesse trabalho de dissertação de mestrado tem grande relevância devido à aplicação do resíduo de casca de ovo em material eletrocerâmico, especificamente o titanato de cálcio. Além de reduzir o custo de descarte do resíduo, agrega-se valor econômico ao utiliza-lo para uso em um material nobre.

Ressalta-se que o desenvolvimento deste trabalho de valorização de resíduo de casca de ovo galináceo na obtenção de eletrocerâmica de titanato de cálcio se justifica dos pontos de vista ambiental, econômico e técnico. A rigor este trabalho proporciona um destino ambientalmente correto para o resíduo em questão, que seria disposto inadequadamente no meio ambiente causando poluição e danos a saúde pública.

## **CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Resíduo Sólido**

Resíduo é o material que é usualmente descartado por não ter mais função ou interesse para o ser humano. Os resíduos podem ser gerados tanto pela população em suas residências, como também em outras áreas como comércios, indústrias, hospitais, propriedades rurais, etc.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é o órgão que regulamenta a normatização técnica no Brasil, previsto no Sistema Brasileiro de Normatização (SBN), o qual contribui de forma muito positiva para o desenvolvimento tecnológico nacional. Em particular, a norma NBR 10004 (ABNT, 2004) descreve sobre a classificação dos resíduos sólidos. Os resíduos sólidos são categorizados nas seguintes classes:

- Perigosos - classe I
- Não perigosos - classe II - Não inertes - classe II A e Inertes - classe II B

Para a classificação de um resíduo sólido em uma das classes descritas anteriormente, a norma NBR 10004 discorre sobre diversos aspectos e substâncias que podem caracterizar um resíduo sólido ou semisólido como perigoso em termos de toxicidade, patogeneicidade, corrosividade, periculosidade, inflamabilidade, reatividade, etc.

Os resíduos do tipo classe I são determinados como perigosos, pois podem apresentar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente devido às suas propriedades químicas, físicas ou infectocontagiosas. Os resíduos da classe II, por sua vez, não apresentam esses riscos e, são divididos em Inertes e não inertes. Os chamados não inertes apresentam características como: biodegradabilidade, combustibilidade, ou solubilidade em água. Os inertes são aqueles que segundo a NBR 10004 não tiveram nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor. O fluxograma apresentado na Figura 1 demonstra de forma simplificada o processo de identificação e classificação de um resíduo sólido.

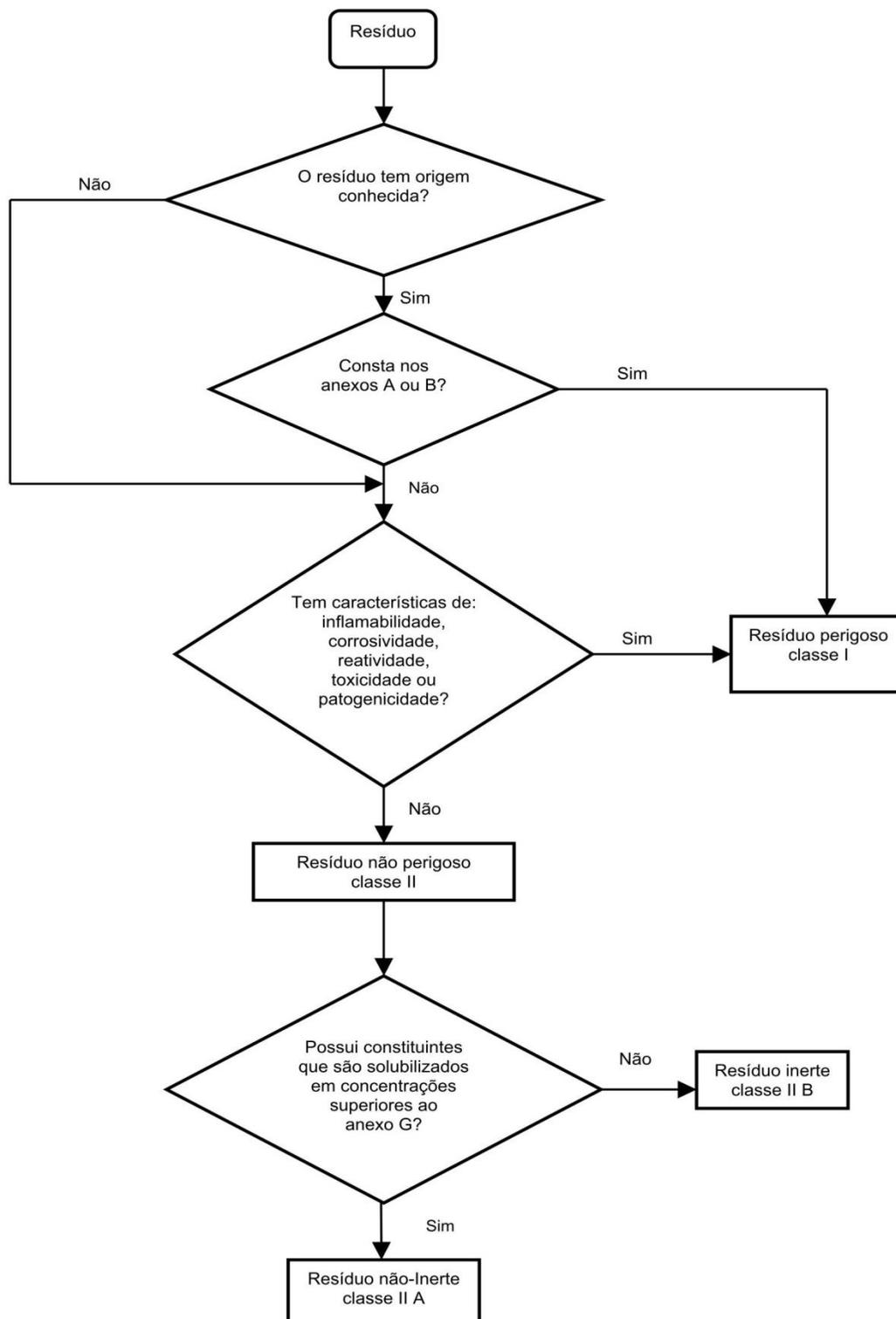


Figura 1: Fluxograma de classificação de resíduo sólido de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004).

Os resíduos sólidos produzidos no Brasil têm destinação diferenciada entre seus municípios. Em 2010, cerca de 70% do lixo produzido nas cidades brasileiras tinha como destino final o lixão (Figura 2), 13% destinado para aterros sanitários, 17% para aterros controlados e somente cerca de 10% do lixo tiveram como destino a reciclagem (GARCEZ, 2010). De acordo com o Jornal do Senado (2011), em 2010 foram coletados 60,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos no país, sendo desde, 54,2 toneladas geradas nas residências. Deste total, cerca de 23 milhões de toneladas (42,4%) tiveram como destino os lixões ou aterros controlados, podendo poluir o meio ambiente. Visto isso, nota-se a necessidade crescente de redução e reutilização dos resíduos produzidos pela população.



Geraldo Magela / Arquivo Senado

Figura 2: Disposição inadequada do lixo - lixão. Fonte: (Jornal do Senado, 2011).

De acordo com o Panorama de Resíduos sólidos, em uma pesquisa com 400 municípios do país, sendo esses 49 da região Norte, 123 da região Nordeste, 32 da região Centro Oeste, 133 da região Sudeste e 63 da região Sul, abordando um total de 91.764.305 pessoas da população total de 202.799.518 brasileiros em 2014, cerca de 59,8% dos resíduos gerados pelos brasileiros tiveram uma destinação final inadequada,

sobretudo nas regiões Norte e Nordeste onde grande parte do lixo foi direcionada a lixões e aterros controlados, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Destinação do Lixo por quantidade de Municípios Brasileiros em 2014 (ABRELPE, 2014).

Destinação Final	2014 – Regiões e Brasil					
	Norte	Nordeste	Centro Oeste	Sudeste	Sul	Brasil
Aterro Sanitário	93	455	164	820	704	2.236
Aterro Controlado	112	505	147	644	367	1.775
Lixão	245	834	156	204	120	1.559
Brasil	450	1.794	467	1.668	1.191	5.570

A Figura 3 demonstra a quantidade de resíduo em toneladas que teve como destino final o Aterro Sanitário, Aterro Controlado e o lixão. Segundo a ABRELPE, cada habitante, produz cerca de 0,936 kg de resíduo por dia e os municípios tem, em média, um custo de 10 reais por mês, por habitante, para a coleta dos resíduos.

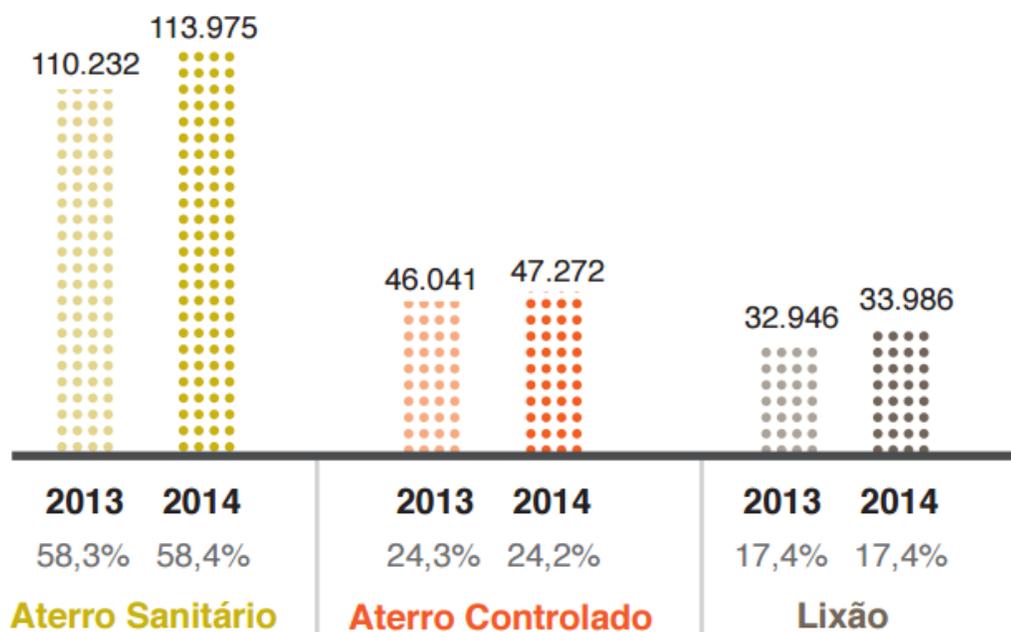


Figura 3: Destinação final de RSU (t/dia) no Brasil em 2014 (ABRELPE, 2014).

## **2.2. Descarte responsável dos resíduos no Estado do Rio de Janeiro**

No estado do Rio de Janeiro, Brasil, a lei estadual nº 4.191 de 30 de setembro de 2003 discorre sobre a responsabilidade das empresas, comércios e atividades em geral que produzem algum tipo de resíduo, tendo estas o dever de realizar um cadastramento junto aos órgãos de licenciamento ambiental, e se responsabilizar por todo o processo que envolve desde a produção e acondicionamento dos resíduos gerados, até a sua disposição final.

As fontes geradoras de resíduos que não atuem de acordo com a legislação, são passíveis de advertência por escrito, multa simples ou diárias com valores de no mínimo 5.000 (cinco mil) UFIR's e no máximo, a 5.000.000 (cinco milhões) UFIR's, e interdição.

A referida lei tem como objetivo não somente evitar o descarte incorreto dos resíduos, mitigando danos ao meio ambiente, mas também incentivar práticas favoráveis ao reaproveitamento e redução dos mesmos. Assim sendo, é de suma importância que após o cadastro mencionado acima, as empresas (fontes geradoras dos resíduos) façam o descarte correto e responsável dos resíduos gerados.

## **2.3. Resíduo de Casca de Ovo Galináceo**

O ovo é um alimento presente na alimentação da população mundial, devido à sua composição rica em proteína e vitaminas, além de possuir um custo baixo, favorável ao consumo humano. Por outro lado, o consumo de ovo galináceo gera enorme volume de resíduo de casca de ovo. Em particular, o resíduo de casca de ovo é um problema mundial, visto que o ovo é um material largamente utilizado na indústria alimentícia e nas residências da população. O ovo é uma matéria-prima utilizada em diversos produtos como bolos, pães, tortas, doces, massas, etc. Além disso, também existe uma grande produção do resíduo nas granjas e incubadoras. A produção desse resíduo é constante e estima-se, que são geradas em torno de 59,2 milhões de toneladas de ovos, por ano, no mundo (SIMONS, 2007).

A casca de ovo equivale a cerca de 10 % do peso do ovo in natura, assim sendo, estima-se que 7,2 milhões de toneladas de cascas de ovos são descartadas por ano no mundo (LOPEZ, 2016). Quando essas cascas de ovos são descartadas em lixões, elas

contribuem negativamente para a poluição do meio ambiente, atraindo animais como ratos, baratas, formigas, entre outros, se tornando alimento para esses animais que podem ser vetores de diversos tipos de doenças para os seres humanos como leptospirose, raiva, dengue, malária, leishmanioses, doença de Chagas, febre amarela, esquistossomose, filarioses (bancroftose e oncocercose), peste e febre do Oeste do Nilo, etc. (TAUIL, 2003).

Na Tabela 2, adaptada do Manual de Saneamento (1999), são apresentados alguns vetores que podem estar em contato com o lixo e as respectivas doenças que podem ser causadas por eles.

Tabela 2: Doenças e Vetores - Adaptado de Manual de Saneamento (FUNASA/MS, 1999).

<b>Vetores</b>	<b>Forma de Transmissão</b>	<b>Enfermidades</b>
<b>Rato e pulga</b>	Mordida, urina, fezes e picada	Leptospirose Peste Bubônica Tifo Murino
<b>Mosca</b>	Asas, patas, corpo, fezes e saliva	Febre Tifóide Amebíase Giardíase Ascaridíase
<b>Mosquito</b>	Picada	Malária Febre Amarela Dengue Leishmaniose
<b>Barata</b>	Asas, patas, corpo e fezes	Febre Tifóide Cólica Giardíase
<b>Gado e Porco</b>	Ingestão de carne contaminada	Teníase Cisticercose
<b>Cão e Gato</b>	Urina e fezes	Toxoplasmose

Existe uma preocupação muito grande com relação ao descarte adequado do lixo, e, sobretudo, a redução do resíduo produzido e o reuso do mesmo, como mencionado a seguir:

Segundo a Cartilha do Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (PGRS), elaborada pelo governo brasileiro em 2014, com suporte na Lei nº 12.305, de 02 de

agosto de 2010, existe uma ordem de prioridade no sistema de gerenciamento de resíduos sólidos, representada no fluxograma da Figura 4:



Figura 4: Fluxograma de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (LEI 12.305 DE 08/2010).

Essa prioridade ressalta a importância das atividades e pesquisas voltadas para o reaproveitamento desses resíduos gerados. Além disso, o PGRS também distribui as responsabilidades cabíveis aos consumidores, produtores, municípios e outros, quando se trata de resíduos sólidos e aborda aspectos da logística reversa.

Assim sendo, a utilização do resíduo de casca de ovo é apoiada pela legislação, proporciona um grande benefício à população brasileira e mundial, reduzindo a poluição do meio ambiente e a transmissão de doenças. Além disso, pode possibilitar ainda a preservação do Meio Ambiente, visto que quando o resíduo de casca de ovo é utilizado, são preservados outros recursos naturais, que podem não ser renováveis, ou que possuem um custo mais elevado, beneficiando não somente o meio ambiente, mas também a economia. Exemplos de materiais que poderiam ser substituídos pelo resíduo de casca de ovo, após tratamentos específicos são: caulim, gipsita (gesso), calcário, etc. (MONTE, 2003).

A composição química da casca de ovo consiste em aproximadamente: 94% de carbonato de cálcio, 1% de fosfato de cálcio, 1% de carbonato de magnésio e 4% de matéria orgânica (STADELMAN, 2003).

Segundo Simons (2007), 40% da produção de ovos têm origem nos países em desenvolvimento e apenas 20% nos países desenvolvidos. Os 40% restantes são produzidos pelos países subdesenvolvidos. A produção mundial relatada no período da pesquisa era de 59,2 milhões de toneladas, com a liderança cabendo à China com 41,1%. Esses valores não especificam a porcentagem dos ovos produzidos com objetivo exclusivo de consumo direto pela população, podendo também englobar dados referentes à incubação, por exemplo.

#### **2.4. Gerenciamento do resíduo de casca de ovo**

O descarte das cascas de ovos varia muito, de acordo com a sua utilização. No caso das residências, que representam uma boa parcela de consumo dos ovos, visto que são vendidos aproximadamente 65.6 milhões de toneladas por ano, os ovos são normalmente descartados em lixo comum, ou em lixo reciclável, junto a outros materiais orgânicos.

Em comércios locais como padarias, restaurantes, lanchonetes e outros, o destino é similar e, em grandes fábricas alimentícias, além do destino usual que é o aterro sanitário ou lixão em alguns casos, parte dessas cascas de ovos também podem ser direcionadas a determinadas indústrias que utilizam essas cascas para a incorporação em alimentos para humanos em forma de farinha, parte pode ir para a indústria agropecuária para incorporação em rações para animais ou para uso junto a fertilizantes e outros produtos para a chamada correção do solo, auxiliando na suplementação de cálcio. Uma pequena parte, também é destinada ao artesanato, embora não tenha valor significativo de mercado ou impacto no gerenciamento de resíduos (MACNEIL, 2001).

Uma pesquisa realizada em 1997 fez um retrato sobre o destino final das cascas de ovos geradas após a produção de ovo. Foi apontado que se gerava em torno de 1.000 a 3.000 toneladas de resíduo de cascas de ovos por produtor por ano, e o destino final se dividia entre: 26,6% para a fabricação de fertilizantes, 21% incorporados na alimentação (produção de ração, por exemplo), 15,8% sem destino definido e 26,3% com descarte usual, sem reutilização (MACNEIL, 2001).

Sabe-se que os resíduos de cascas de ovos são gerados por várias indústrias diferentes e também pelo uso em residências, mas é interessante analisar que uma boa parte do resíduo foi reutilizada de alguma forma, demonstrando a necessidade do desenvolvimento de pesquisas para maximizar esse aproveitamento e aumentar as estatísticas de reuso, não só para redução dos custos, mas também para preservação ambiental.

É de grande interesse do governo, das empresas e da população em geral que existam formas de reutilizar o lixo produzido, neste caso a casca de ovo, visto que os custos relacionados ao descarte do lixo são reduzidos. Muitas doenças podem ser

evitadas devido à redução de alimento para animais que servem como vetores e vivem em torno de lixões e aterros, além da contribuição para o meio ambiente, reduzindo a emissão de gases provocados pelo acúmulo de lixo, entre outros fatores.

Kamkum (2015) utilizou a casca de ovo em seu trabalho para elaborar pó de Niobato de Cálcio através de reação de estado sólido.

A Tabela 3 apresenta a composição química do resíduo de casca de ovo obtida através da análise de DRX. Foram encontrados cerca de 96,2 % de  $\text{CaCO}_3$  e outros materiais como: óxido de magnésio e óxido de sódio, em uma quantidade pequena.

Tabela 3: Composição da casca de ovo, através de identificação via DRX (KAMKUM, 2015).

<b>Óxido</b>	<b>Composição (%)</b>
$\text{CaCO}_3$	96,2
$\text{MgO}$	1,16
$\text{Na}_2\text{O}$	0,99
$\text{SO}_3$	0,72
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,34
$\text{CuO}$	0,21
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,19
$\text{K}_2\text{O}$	0,07

Oliveira (2011) realizou um trabalho com abordagens sobre a composição e destino do resíduo de casca de ovo e fez um estudo de caso sobre o resíduo adquirido em uma empresa que trabalha com produtos líquidos pasteurizados adquiridos do ovo.

Em seu trabalho, foram propostas cinco rotas diferentes para a aproveitamento do resíduo que envolve aproveitamento do cálcio para suplementação nutricional humana, obtenção do pó da casca sem a película e do Carbonato de Cálcio para uso como fertilizantes, nutrição animal e remoção de metais pesados, utilização como catalisador na produção de biodiesel, utilização da membrana na síntese de proteína hidrolisada para utilização de alimentos e outros.

Foi concluído que a utilização do resíduo casca de ovo foi favorável e foi apresentado um fluxograma relacionando os métodos de operação, custo benefício e benefícios ambientais proporcionados. A Figura 5 apresenta o sistema de purificação do  $\text{CaCO}_3$  (OLIVEIRA, 2011).

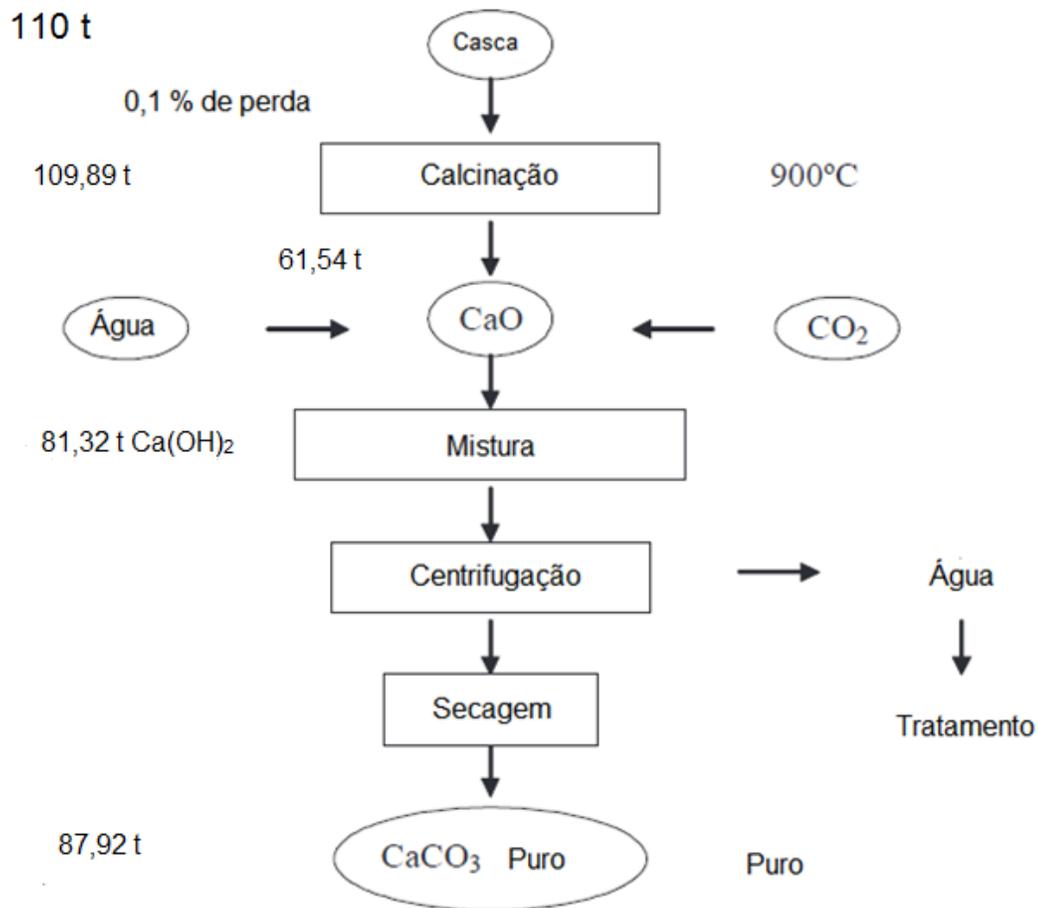


Figura 5: Purificação do  $\text{CaCO}_3$  (OLIVEIRA, 2011).

O ovo também tem grande interesse na área arqueológica, para estudo da fauna e das civilizações, como mostra o trabalho de Taivalkoski (2016). Em seu trabalho, foram avaliados os efeitos do cozimento na microestrutura dos ovos, o que interfere no estudo de sítios arqueológicos.

O método utilizado pelo autor também incluiu a retirada da membrana envolvente, e foram feitas análises com microscópio eletrônico de varredura em cascas com e sem cozimento com temperaturas variadas entre 175°C e 520°C com duração de 12 a 20 minutos. A Figura 6a-b demonstra os resultados encontrados e é possível notar facilmente que na imagem da Fig 6a, com os ovos in natura, as microestruturas estão mais preservadas.

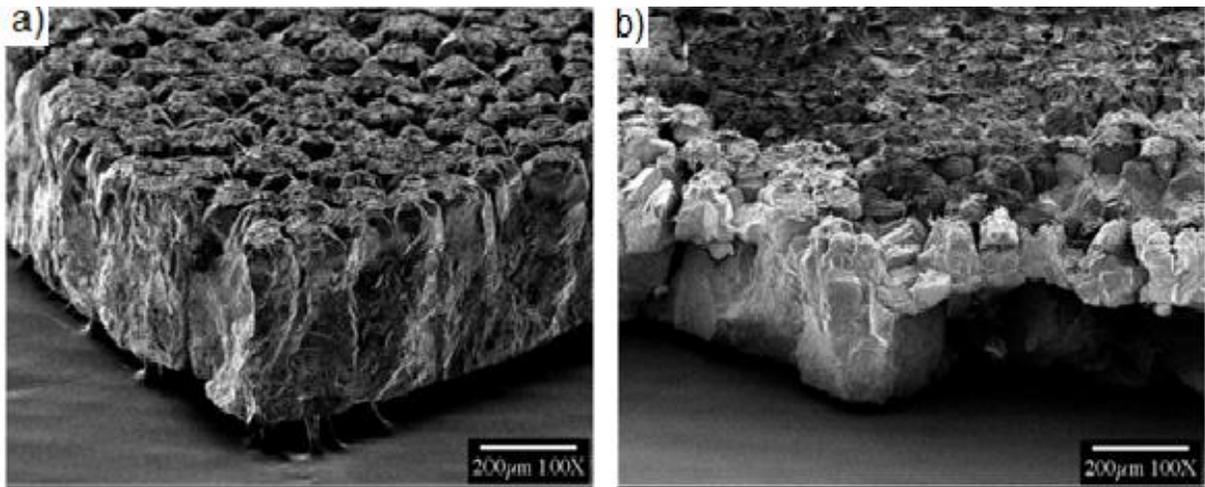


Figura 6: Análise feita via MEV mostrando a casca de ovo (a) in natura e (b) cozida por 20 min (TAIVALKOSKI, 2016).

Na conclusão do trabalho, no entanto, não são exaltadas muitas diferenças entre as variadas amostras. Com esse resultado, pode-se pensar em realizar estudos para avaliar se as cascas de ovos oriundas de procedimentos de cozimento também podem ser reaproveitadas, bem como as cascas que não sofreram nenhum tipo de tratamento térmico.

Com o objetivo de utilizar a casca de ovo na nutrição humana, suplementando a quantidade de cálcio a ser consumida, Vilar (2010) fez a caracterização da casca de ovo, mostrando seus componentes. Para obtenção da amostra, as cascas foram coletadas, higienizadas com solução clorada, submetidas à secagem em estufa por 55°C, subsequente trituração em moinho de facas e peneiração a 0,25mm. A Tabela 4 apresenta os minerais encontrados na casca de ovo após análise.

Tabela 4: Valores médios do teor de minerais (mg/100 g) presente na casca de ovo, (VILAR, 2010).

Minerais	(mg/100g)	Minerais	(mg/100)	Minerais	(mg/100g)	Minerais	(mg/100g)
Li	0,0061	Ga	0,0004	Sr	103,2	CE	<0,005
Be	<0,002	Ge	0,0479	Y	0,001	Pr	<0,0005
Na	117,475	As	0,012	Zr	0,0005	Nd	<0,001
Mg	351,1	Se	0,01	Nb	<0,001	SM	0,002
Al	<0,5	Rb	0,040	Mo	0,023	Eu	0,0018
K	41,971	Tb	<0,0005	Ru	< 0,0001	Gd	<0,0005
Ca	30263,72	Dy	<0,0005	Pd	<0,04	Ir	< 0,0003
Sc	<0,3	Ho	<0,0005	Ag	0,0008	Pt	<0,0004
Ti	0,458	Er	<0,0005	Cd	<0,02	Au	<0,0001
V	0,008	Tm	<0,0005	In	<0,001	Hg	<0,02
Cr	<0,1	Yb	<0,0005	U	<0,001	TI	0,0014
Mn	0,031	Lu	<0,0005	Sn	<0,04	PH	<0,02
Fe	1,5	Hf	<0,0005	Te	0,0008	Bi	<0,02
Co	0,052	Ta	<0,0005	I	<0,8	Th	<0,0005
Ni	<0,0003	W	<0,002	Cs	<0,0005	P	98,2
Cu	<0,0001	Re	<0,0002	Ba	3,9739	Si	<0,0004
Zn	0,083	Os	<0,0001	La	<0,001	Sb	<0,001

A conclusão do trabalho apontou bons resultados devido a grande quantidade de Cálcio presente no resíduo e viabilidade econômica e ambiental.

Murakami *et al.* (2007), elaborou um trabalho sobre o estudo físico-químico da casca do ovo, utilizando análise termogravimétrica, DRX e estudo da morfologia das partículas. Nos resultados, os autores destacaram que existe uma diferença na temperatura de decomposição do carbonato de cálcio industrializado e, o obtido através da casca do ovo. O industrializado se decompõe com diferença de 30°C a menos que o

outro, segundo a análise termogravimétrica, conforme demonstrado na Figura 7. Além dessa temperatura, não foram encontradas diferenças relevantes, apesar de mencionado que o Carbonato de Cálcio proveniente do resíduo é mais estável.

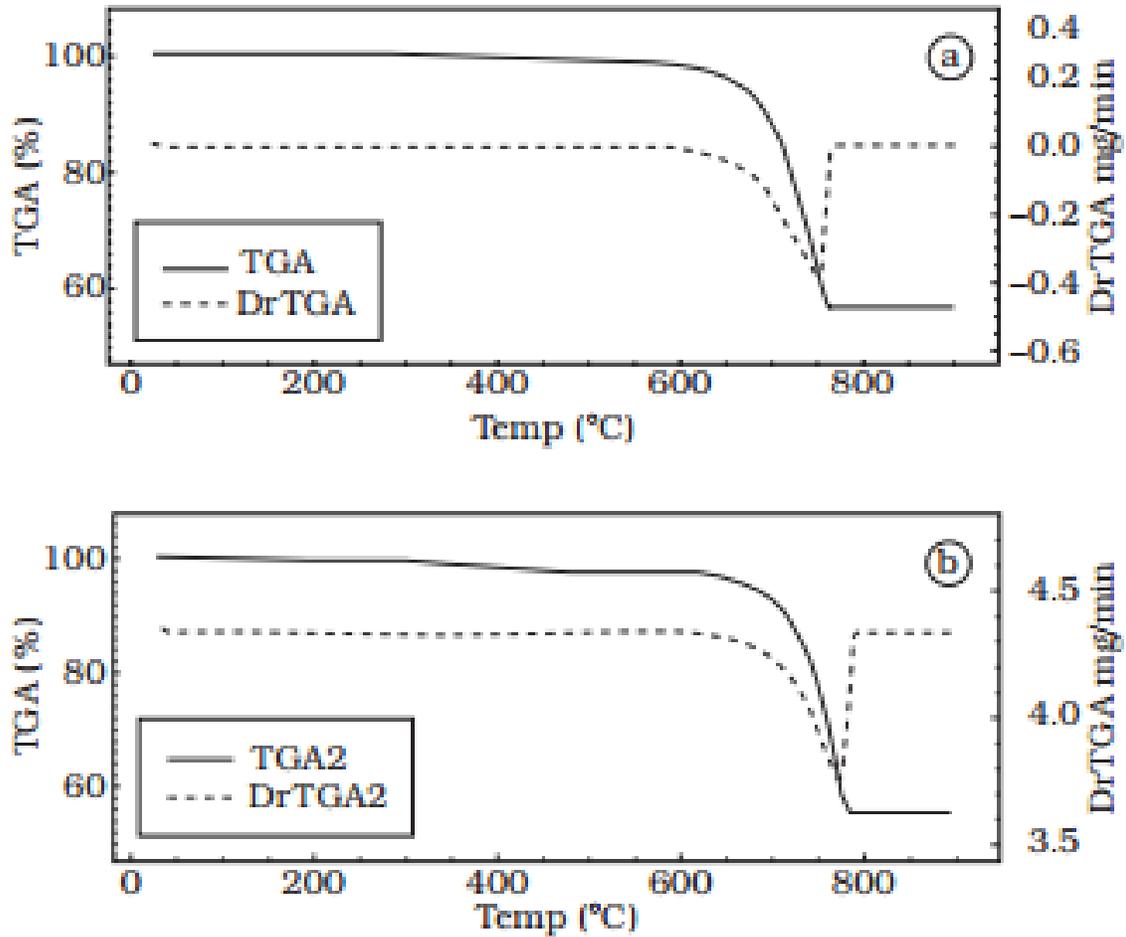


Figura 7: Curvas de ATG. 6mg de amostra aquecidas entre 25 e 900°C. A) Carbonato de Cálcio Industrial. B) Carbonato de Cálcio obtido através da Casca de Ovo (MURAKAMI et al., 2007).

Rodrigues (2015) caracterizou a casca de ovo quimicamente para sua utilização em compostos. A casca de ovo foi calcinada a temperatura de 800 °C com duração de 5 horas, e, também com temperatura de 600 °C para decomposição do CaO e eliminação da membrana interna da casca, visto que a matéria orgânica se decompõe a partir dessa temperatura. A curva de ATD na Figura 8, extraída do trabalho, é interessante para destacar o que ocorreu com o resíduo durante o aquecimento, demonstrando 3 picos de perda de massa, ligados a perda de umidade (até 100°C), decomposição da

membrana interna - matéria orgânica, entre 250°C e 600°C, liberação de CO<sub>2</sub>, decomposição do CaCO<sub>3</sub> e formação do CaO como observado no pico de 749°C.

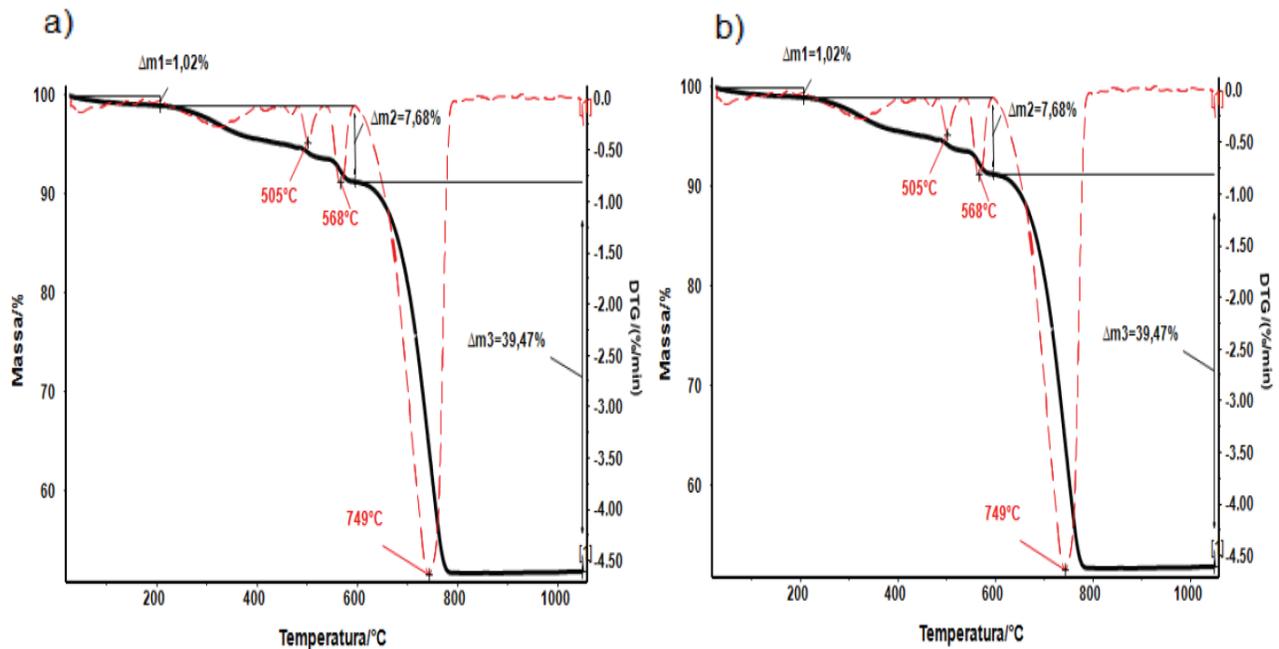


Figura 8: Curva de TG/DTG utilizando uma amostra de 15mg de casca do ovo a) branco e b) marrom, entre 25°C e 1000°C (RODRIGUES, 2015).

Ainda foi determinada a maior quantidade possível de CaO que pode ser obtida através das cascas de ovo branca e marrom, com valores: 50,2% e 53,52%, respectivamente, embora tenha sido apontado que a amostra da casca de ovo marrom pode não ser tão confiável, devido às altas concentrações de Fe.

Arunlertaree *et al.*, (2007), realizaram um estudo sobre o aproveitamento do resíduo de casca de ovo para substituição de produtos absorventes, o que reduziria os custos e minimizaria a poluição ambiental. Foi obtido um resultado positivo, desde que as cascas passassem por um processo de calcinação, que ocasiona aumento da densidade e área superficial dos poros da casca, aumentando a capacidade de absorção. O estudo também indicou a presença majoritária de Óxido de Cálcio após a calcinação, devido à decomposição dos carbonatos.

Baláz *et al.* (2016) analisou a influência da trituração na capacidade de absorção do resíduo de casca de ovo, com objetivo de remoção de metais pesados de água contaminada devido a processos industriais. Os metais pesados avaliados foram Ag, Ca

e Zn com pH ótimo encontrado de 6, 7 e 7, respectivamente, para uma melhor absorção e o período de trituração variou entre 60 e 360 min. Foi concluído que o aumento do tempo de trituração aumentou consideravelmente a capacidade de absorção e que a Prata obteve melhor resultado.

A incorporação de Calcário advindo do resíduo de casca de ovo branco e marrom na argamassa de cimento Portland foi verificada por Pliya e Cree (2015). Foram incorporados 0%, 5%, 10% 15% e 20% de resíduo na composição. As cascas de ovos obtidas foram submetidas a secagem a 105°C por 24h, retirada da membrana interna, trituração e foram peneiradas em 3 diferentes tamanhos, sendo o material misturado e incorporado à amostras de argamassa de cimento Portland e analisados entre 7, 14 e 28 dias de cura. A Figura 9 mostra os pós de resíduo de casca de ovo branco e marrom, antes e após a secagem.

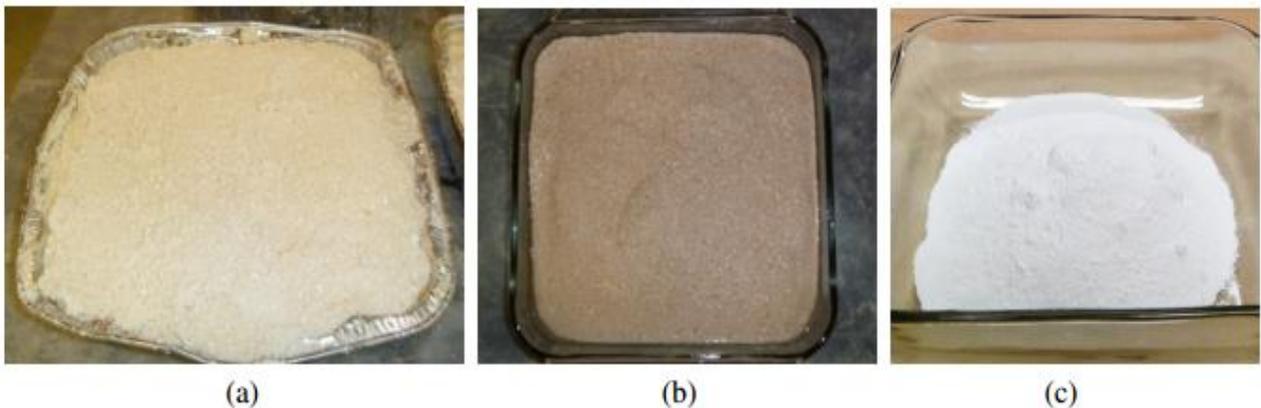


Figura 9: pó de casca de ovo (a) branco e (b) marrom antes da secagem e (c) após a secagem. (PLIYA e CREE, 2015).

Foi concluído que a utilização do resíduo reduziu a resistência a compressão do concreto em até 16%, apresentando redução da capacidade de compressão até mesmo nas concentrações mais baixas de 5%. Assim sendo, os autores recomendam a utilização em casos onde a resistência à compressão não seja um fator essencial, mediante estudos sobre as características de plasticidade e dureza. Contrapondo-se a redução da resistência a compressão, fatores benéficos do uso do resíduo são a possível redução de CO<sub>2</sub> e consumo energético na produção do concreto.

Julianto (2012), Gralik (2014) E Qi (2012) utilizaram a matéria prima de resíduo de casca de ovo, sob forma de CaCO<sub>3</sub> ou CaO para síntese de Titanato de Cálcio por

métodos diferenciados, via reação do estado sólido, hidrotérmica e via úmida. As características de síntese e os resultados obtidos foram analisados nesse trabalho nos subitens 2.10.4 e 2.10.6 que discutem métodos de síntese do composto  $\text{CaTiO}_3$ .

## **2.5. Incorporação de Resíduos na Indústria Cerâmica**

A incorporação de resíduos sólidos em produtos cerâmicos vem sendo utilizada há muito tempo. Inicialmente os materiais são avaliados por cientistas e pesquisadores como engenheiros de materiais e são testados, passando por diversos procedimentos que avaliam o produto final, de forma que este não perca nenhuma das características físicas e químicas importantes para sua comercialização e utilização.

Aspectos importantes para a incorporação de resíduos na produção de um determinado produto cerâmico são:

1. Melhoria dos aspectos físicos e/ou químicos do produto final;
2. Redução de custos no processo de produção.

No caso da indústria cerâmica tradicional existem diversos trabalhos que demonstram resultados de incorporação satisfatória de produtos como: chamote (resíduo de tijolo após a queima) (ZACCARON, 2014), lodo de tratamento de água e esgoto (OLIVEIRA, 2004), borracha de pneus (FARIA. J, 2015), bagaço de cana (FARIA. E, 2011), entre outros. A casca de ovo tem grande interesse devido à alta concentração de carbonato de cálcio que pode ser utilizada na incorporação de biocimento, indústria de alimentos, alimentação animal e outros materiais como os já citados anteriormente.

## **2.6. Indústria cerâmica - Histórico**

Os materiais cerâmicos foram desenvolvidos há muitos anos atrás, quando se descobriu que a argila poderia ser moldada e transformada em objetos, após ser misturada a água e passar por tratamento térmico. Existem registros do uso de materiais cerâmicos há 24.000 anos antes de Cristo, quando estatuetas humanas e de animais foram feitas de argila e outros materiais e aquecidas em fornos parcialmente submersos no solo (GUIRE, 2014). A princípio, esses materiais não tinham uma função

específica para suprir as necessidades humanas, possuíam uma função decorativa ou lúdica.

Em torno de 10.000 anos depois, a cerâmica começou a ser utilizada nos vilarejos como uma forma de estocar alimentos e bebida e, percebeu-se seu potencial para utilização na construção, quando os primeiros tijolos feitos de argila e os ladrilhos (azulejos) começaram a ser fabricados, sobretudo na Mesopotâmia e na Índia. (GUIRE, 2014)

Existe também uma conexão muito importante entre a produção de cerâmica e a produção de vidro, pois se acredita que a produção independente de vidro só começou a ser iniciada em torno de 1.500 anos antes de Cristo. Inicialmente, em torno de 8.000 anos antes de Cristo, essa produção era agregada à produção de cerâmica, quando os Egípcios começaram a misturar materiais como óxido de cálcio (CaO), sódio (Na), areia e outros e em seguida os submetiam a temperaturas elevadas, resultando em um material colorido esmaltado (STOEBE, 2014).

Após a revolução industrial os materiais cerâmicos se destacaram pela importância de sua utilização agregada a outros materiais como metais, plásticos, vidros e outros, atuando como isolante elétrico. A partir daí, o material cerâmico seguiu em processo de avanço contínuo, sempre com grande importância para a população mundial com suas aplicações tanto na cerâmica tradicional, como na produção dos chamados materiais avançados, que são discutidos a seguir.

## **2.7. Materiais Cerâmicos Avançados**

Segundo Callister (2012), as cerâmicas podem ser determinadas como compostos e elas são formadas através de combinações entre materiais metálicos e não metálicos, que podem ser carbetos, óxido ou nitretos.

Em contraste aos materiais cerâmicos tradicionais, citados anteriormente, como tijolos, telhas e outros, que são largamente utilizados no mundo e existem há muito tempo, possuindo como característica principal o uso de matéria prima argilosa (CALLISTER, 2012), os materiais cerâmicos avançados são relativamente novos e passaram a ser mais pesquisados e ter sua relevância evidenciada a partir da segunda guerra mundial, que ocorreu no início da década de 40. Essa relevância caminhou junto

com a revolução tecnológica e, conseqüentemente, com a melhoria da qualidade de vida das pessoas.

O termo eletrocerâmica é utilizado para descrever materiais que apresentam formulações específicas para apresentarem propriedades elétricas, magnéticas ou ópticas. Essas propriedades podem ser adaptadas para atuarem como isolantes, materiais ferroelétricos, cerâmicas de alta condutividade, eletrodos, sensores e atuadores. O seu desempenho está ligado à complexidade do processamento, composição química, estrutura em diferentes aspectos e estrutura física. Existem diferenças consideráveis entre a cerâmica tradicional e a eletrocerâmica, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Comparativo de Atributos (BARSOUM, 1997; REED, 1995), adaptado.

<b>Características</b>	<b>Materiais Tradicionais</b>	<b>Cerâmicos</b>	<b>Cerâmica Avançada</b>
Matéria-prima	Baseada em argila e outros silicatos de origem natural, mineral e industrial		Baseada em materiais químicos industriais com alto índice de pureza
Forma	Forma-se uma pasta amoldável a partir da adição de água		É formada uma pasta moldável de acordo com a adição de materiais como plastificantes, solventes, dispersantes
Estrutura	Heterogênea, porosa		Homogênea, densa
Temperatura	Aquecimento em torno de 900°C - 1200°C		Temperaturas mais elevadas que as da cerâmica tradicional
Propriedades	Mecânicas e estéticas		Elétricas, magnéticas e ópticas.
Processamento	Prensagem, extrusão, torneamento, colagem e queima		Prensagem isostática, moldagem por injeção, <i>tape casting</i> , sinterização, reações de ligação.
Aplicações	Produtos cerâmicos usados para efeito estético, materiais de construção e produtos domésticos.		Capacitores, resistores, indutores e sensores utilizados na fabricação de produtos funcionais

Os chamados condutores cerâmicos são usados como elementos de aquecimento, resistores, termostores, condutores iônicos, sensores de umidade, sensores de gás e materiais supercondutores. Os materiais dielétricos e isolantes são compostos por cerâmicas multicamadas, capacitores, isolantes elétricos. As cerâmicas

piezelétricas apresentam tradutores ultrassônicos, sensores para nível de água, sensores de aproximação e, as chamadas cerâmicas piroelétricas são utilizadas como sensores de temperatura.

De modo geral, as aplicações da eletrocerâmica se dividem em dois grandes grupos, que relacionam o uso de materiais para interconexão e acondicionamento de circuitos semicondutores e o uso de cerâmicas em componentes de circuitos, como capacitares e sensores. Existe um grande interesse do mercado no desenvolvimento desse tipo de material devido as suas diversas aplicações e por isso tem sido bastante estudado. Os chamados materiais inteligentes necessitam da utilização de sensores que são feitos de cerâmicas e atuam na captação de informações e também são utilizados os chamados atuadores, para atuarem como respostas às informações captadas, esses por sua vez, também podem ser feitos de materiais cerâmicos, com características piezelétricas, por exemplo, e esses materiais têm diversos tipos de aplicação no mundo moderno (CALLISTER, 2012).

Nenov (1996) define os sensores como materiais que tem a capacidade de transformar as informações químicas ou físicas em sinais elétricos.

Os materiais inteligentes mencionados anteriormente fazem parte da categoria de materiais avançados que incluem os materiais semicondutores que possuem características de condutividade elétrica, biomateriais que tem a necessidade de estabelecer uma compatibilidade com os tecidos corporais e os nanomateriais que são classificados de acordo com sua escala (não necessariamente de acordo com sua composição que pode ser cerâmica, polimérica, metálica, etc. (CALLISTER, 2012)

Um exemplo simples de utilização dos materiais eletrocerâmicos é o aparelho celular, que é utilizado mundialmente por pessoas de diferentes culturas e faixa etária variada. A eletrocerâmica pode atuar no auxílio de comunicação portátil, no caso de ligações sem fio, chamadas via *Bluetooth* em veículos automotivos, etc. Alguns dos componentes dielétricos e ferroelétricos utilizados em aparelhos celulares são filtros de micro-ondas, osciladores de micro-ondas, filtros cerâmicos, receptores piezelétricos, chips capacitores monolíticos de cerâmica, alto falantes piezelétricos, entre outros.

Os sensores, de acordo com Newnham (1989) são feitos de materiais cerâmicos, tem grande distribuição no mercado e apresentam baixo custo. Eles se subdividem em: Sensores de PH, sensores de oxigênio e sensores de umidade.

Uma aplicação dos chamados sensores de oxigênio é a indústria automobilística, uma vez que eles auxiliam na identificação de misturas de oxigênio e combustível nos motores. A Zircônia é um material com características favoráveis a serem utilizadas no processo e a determinação da mistura consiste na ligação entre dois condutores, ligados ao ar e ao combustível, que são aquecidos e geram uma corrente elétrica entre os eletrodos. O monitoramento das proporções entre ar e combustível auxilia muito na identificação da pureza do combustível e na poluição do ar.

Por sua vez, o sensor de umidade tem grande utilização nos aparelhos micro-ondas, que são largamente comercializados no mundo e também nos pontos de ignição dos veículos automotores, uma vez que a umidade pode alterar a resistência dos materiais.

## 2.8. Titanato de Cálcio

O Titanato de Cálcio, disposto na fórmula química  $\text{CaTiO}_3$ , foi o primeiro composto de estrutura perovskita a ser estudado no mundo, tendo sido descoberto por Gustav Rose, na Rússia em torno de 1839 (CRAM, 2015). Alguns exemplos de outros materiais semicondutores com a mesma estrutura são:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{SrHfO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$  e  $\text{BaSnO}_3$ .

O Titanato de Cálcio é uma estrutura cristalina de perovskita que tem sua estrutura disposta na formulação  $\text{ABX}_3$ , na qual A e B são os cátions Ca e Ti, respectivamente, e o X é representado pelo Oxigênio. Segundo a literatura (CRAM, 2015), o Titanato de Cálcio é composto por  $\text{TiO}_6$  em estrutura octaédrica e  $\text{CaO}_8$  com estrutura poliédrica. A Figura 10 representa sua formulação básica, na qual o cátion A é um elemento orgânico, o cátion B é representado por um cátion metálico e X é um ânion haleto. Outras estruturas, no entanto, também podem ser encontradas em perovskitas, como as dispostas em modo ccc, quando os átomos B da estrutura  $\text{ABO}_3$  se arranjam em forma octaédrica.

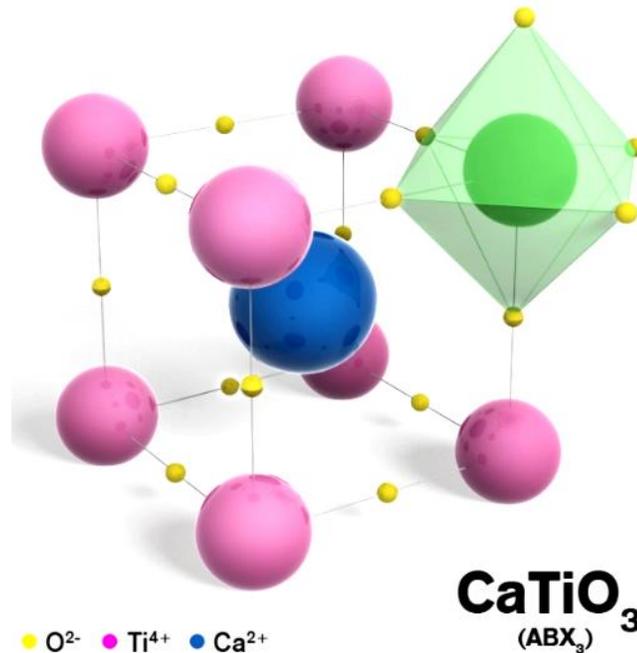


Figura 10: Estrutura de CaTiO<sub>3</sub> (3DCIENCIA, 2013).

A estrutura do CaTiO<sub>3</sub> não apresenta anisotropia e varia de acordo com a temperatura, podendo ser classificada como ortorrômbica com temperaturas até 1107°C, tetragonal com temperaturas entre 1107°C e 1227°C e cúbica com temperaturas superiores a 1307°C (KENNEDY E HOWARD *et al.*, 1999). Os diferentes métodos de síntese do material, também podem influenciar nas características físicas, químicas e morfológicas do composto final.

## 2.9. Estrutura cristalina de uma perovsqita

O cátion A fica localizado na parte central da estrutura cúbica e se liga a 8 átomos de titânio (cátion B), que estão localizados nos vértices. Esses, por sua vez, estão adjacentes a 12 átomos de oxigênio, que se localizam nas arestas da estrutura.

Esse tipo de composto tem grande importância na sociedade atual, e é designado como material ferroelétrico, apresentando características ideais para utilização no desenvolvimento de materiais que necessitam de grande resistência a corrosão, como materiais refratários, bem como resistores com sensibilidade térmica e sensores (CALLISTER, 2012).

### 2.9.1. Formulação

O Titanato de Cálcio nesse trabalho foi obtido através do Carbonato de Cálcio Calcinado, extraído da casca de ovos galináceos. O carbonato de cálcio é composto de cálcio, descoberto em 1808 na Inglaterra por Humphry Davy e é um metal da família 2A da Tabela periódica, identificado pelo número atômico 20, no grupo dos materiais alcalinos terrosos e período 4 (EMSLEY, 2011). Quando formulado para formar compostos iônicos, o Cálcio tende a formar compostos incolores, possui 2 elétrons na última camada e distribuição eletrônica  $4S^2$ . Apresenta coloração branca-prateada e seus pontos de fusão e ebulição são:  $842^{\circ}C$  e  $1484^{\circ}C$  respectivamente. Sua densidade é de  $1.54g/cm^{-3}$  e a massa atômica é 40.078 (HAYNES, 2015). Os 3 maiores produtores de cálcio são os países China, Estados Unidos e Índia.

O cálcio é um elemento de extrema importância para a vida na terra. Ele está presente na maioria das vezes em forma de compostos químicos, como na crosta terrestre, como Carbonato de Cálcio, que também é popularmente conhecido como calcário, sendo classificado como o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre. Além disso está presente como componente básico para a alimentação, corresponde a cerca de 1kg do peso do corpo de um ser humano adulto de estatura média, com 99.9% de sua composição empregada nos ossos, e está presente em muitos seres vivos, também na composição dos ossos ou sob forma de conchas ou carapaças e além disso é o quinto elemento mais presente nos oceanos sob forma de íon dissolvido (SMITH 20--).

### 2.10. Síntese de Titanato de Cálcio

A síntese do Titanato de Cálcio que tem como característica a estrutura perovskita pode ser feita de diversas formas. As mais discutidas na literatura são: reação de estado sólido, Sol Gel, precipitação, spray, hidrotérmica e congelamento a seco. Os diferentes métodos de síntese podem influenciar na permeabilidade e no fluxo de oxigênio dos materiais (ATHAIDE, 2016), e também são observadas outras diferenças em relação à temperatura de síntese, tamanho e distribuição das partículas, e outras variáveis como demonstrados na Tabela 6.

Tabela 6: Diferenças entre os Métodos de Síntese de Perovskitas. (ATHAÍDE, 2016), adaptado.

Métodos de Síntese	Tamanho de partículas	Aglomeración	Pureza	Precursores	Temperatura de Calcinação	Observações
Reação do Estado Sólido	> 1000 nm	Moderada	Baixa	Óxidos, hidróxidos e sais inorgânicos	1100 - 1400°C	A trituração mecânica e mistura dos precursores é necessária.
Co - Precipitação	> 10 nm	Alta	Alta	Hidróxidos, sais inorgânicos e alcóxidos	~ 800°C	Procedimentos de lavagem podem causar deficiência em alguns Cátions
Sol - gel (Pechini)	> 10 nm	Moderada	Excelente	Nitratos	800 - 1000°C	Controle preciso da composição do material final
Hidrotérmica	> 100 nm	Baixa	Muito alta	Hidróxidos e sais	Não requer posterior calcinação.	Requer altas Pressões (acima de 15MPa)
Spray congelamento a seco	> 10 nm	Baixa	Excelente	Sais orgânicos e inorgânicos	~900°C	Alto controle da morfologia das partículas
Spray Pirólises	> 10 nm	Baixa	Alta	Sais inorgânicos	700 - 1000°C	Partículas resultantes são tipicamente esféricas e sem aglomeração, com alta área específica
Microondas	> 100 nm	Baixa	Excelente	Óxidos e sais inorgânicos	600 - 800°C	Calcinação rápida do material.

A seguir são apresentados trabalhos que tiveram como objetivo efetuar a síntese e/ou caracterização do Titanato de Cálcio por reação de estado sólido, e alguns dos outros métodos citados também foram comentados brevemente, com o objetivo de observar as diferenças existentes.

### 2.10.1. Método Precursor e Método de Radiação por Micro-ondas

No caso do método precursor um composto sólido é formado com a formulação estequiométrica constituída pelos metais de interesse e em seguida é realizado o tratamento térmico para decomposição do material nas formulações adequadas. (SMART, 2005)

Gonçalves *et al.* (2015) publicaram um artigo sobre a síntese de  $\text{CaTiO}_3$  dopado com  $\text{Pr}^{3+}$  através do método de precursores poliméricos (PPM) e também pelo Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (MAH). Foi mostrado que ambas as técnicas obtiveram sucesso na síntese do composto desejado, foi feita a caracterização por métodos diferentes como DRX, Rietveld, espectroscopia, MEV e foi realizada uma comparação entre os dois métodos, mostrando diferenças significativas na

microestrutura do material final, como observados nas Figuras 11 e 12, extraídas do artigo em questão. Na Figura 11, é demonstrada a micrografia das microestruturas pelo método PPM e nota-se que essas não são uniformes, como as demonstradas na Figura 12, que consiste na preparação pelo método de MAH, que mostra estruturas cúbicas definidas.

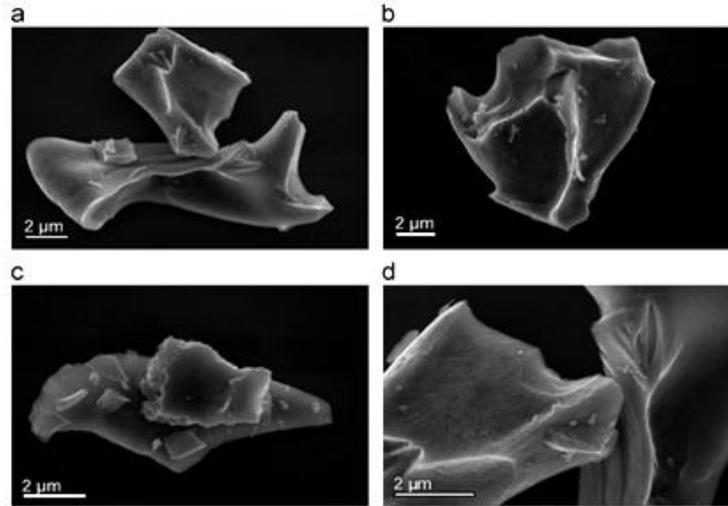


Figura 11: MEV micrografia do  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  (2 mol%) cristais (a–d) preparados por PPM (GONÇALVES et al., 2015).

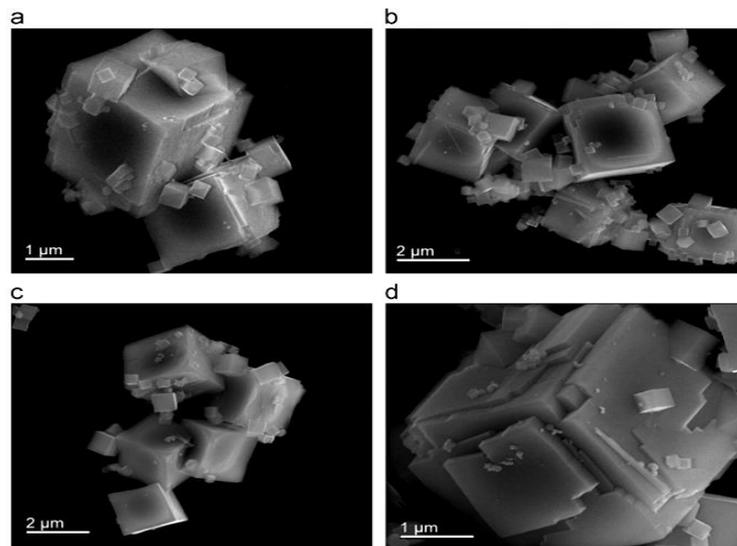


Figura 12: MEV micrografia do  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  (2 mol%) cristais (a–d) preparados por MAH (GONÇALVES et al., 2015).

Além disso, também é feita uma comparação referente às diferenças de temperatura para síntese, visto que o uso de micro-ondas reduz a demanda de energia para tratamento térmico em altas temperaturas, proporcionando um custo mais baixo de

produção. No caso do PPM, também é feito um comparativo das temperaturas de calcinação utilizadas, como mostradas na Figura 13, que demonstra que a identificação das fases presentes só foi possível através de aquecimento a 600°C.

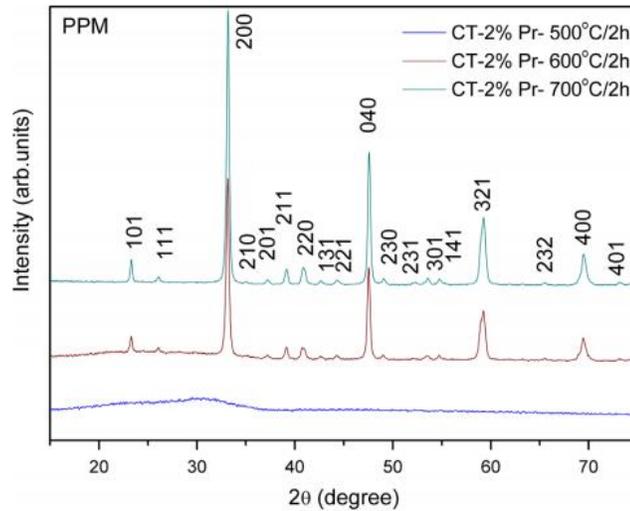


Figura 13: DRX de  $\text{CaTiO}_3$  dopado com  $\text{Pr}^{3+}$  por método PPM (GONÇALVES et al., 2015).

Para a elaboração do composto por método PPM, os autores utilizaram uma solução com adição de citrato de citrânio e isopropóxido de titânio, com aquecimento a 80°C por algumas horas, e feita à análise gravimétrica para determinar a concentração de  $\text{TiO}_2$  na mistura. Em seguida houve adição de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , proporcionando a polimerização com adição de etileno glicol reação de poliesterificação. O material foi aquecido a 120°C e posteriormente a 300°C em estufa convencional com duração de 4 horas originando uma resina polimérica. Os precursores foram submetidos à calcinação em 500°C, 600°C e 700°C por duas horas, e as fases cristalinas da estrutura ortorrômbica gerada podem ser observadas na Tabela 6, como mencionado anteriormente.

No caso da síntese pelo método MAH, foi feita uma solução aquosa com temperatura ambiente, adicionado a água deionizada, misturado a  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e direcionado a um aparelho autoclave com emissão de radiação microondas a 2.45GHz, com temperatura de 140°C por 30 minutos e exposto a temperatura ambiente. Em seguida foi realizada a neutralização do pH através de lavagem e secagem a 50°C com duração de 6 horas.

Carmo (2011) realizou a síntese de compostos à base de  $\text{CaTiO}_3$  via reação de estado sólido e via método de precursores poliméricos. A Figura 14 apresenta o resultado na análise termogravimétrica e térmica diferencial na resina precursora de  $\text{CaTiO}_3$  na atmosfera de Nitrogênio. Houve perda de massa de 61%, entre 200°C e 1110°C e formação da fase cristalina de  $\text{CaTiO}_3$  em 1110°C relacionada ao pico exotérmico que pode ser observado na curva.

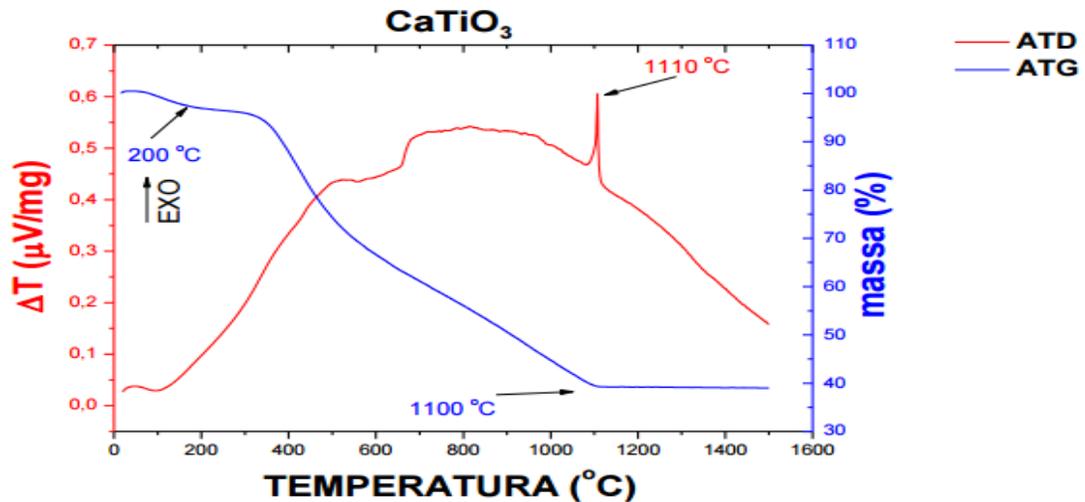


Figura 14: Curva de ATD e ATG do  $\text{CaTiO}_3$  via método de precursores poliméricos em atmosfera de nitrogênio, (CARMO, 2011).

Lázaro (20--), realizou a síntese de  $\text{CaTiO}_3$  via método de precursores poliméricos, utilizando uma proporção de 4:1:1 de ácido cítrico, isopropóxido de Ti (IV) e  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente. A Figura 15 apresenta a temperatura de maior retração do Titanato de Cálcio, através da observação da curva dilatométrica. Para o estudo, a análise foi feita antes da sinterização e obteve-se a temperatura de retração com valor de 1286°C.

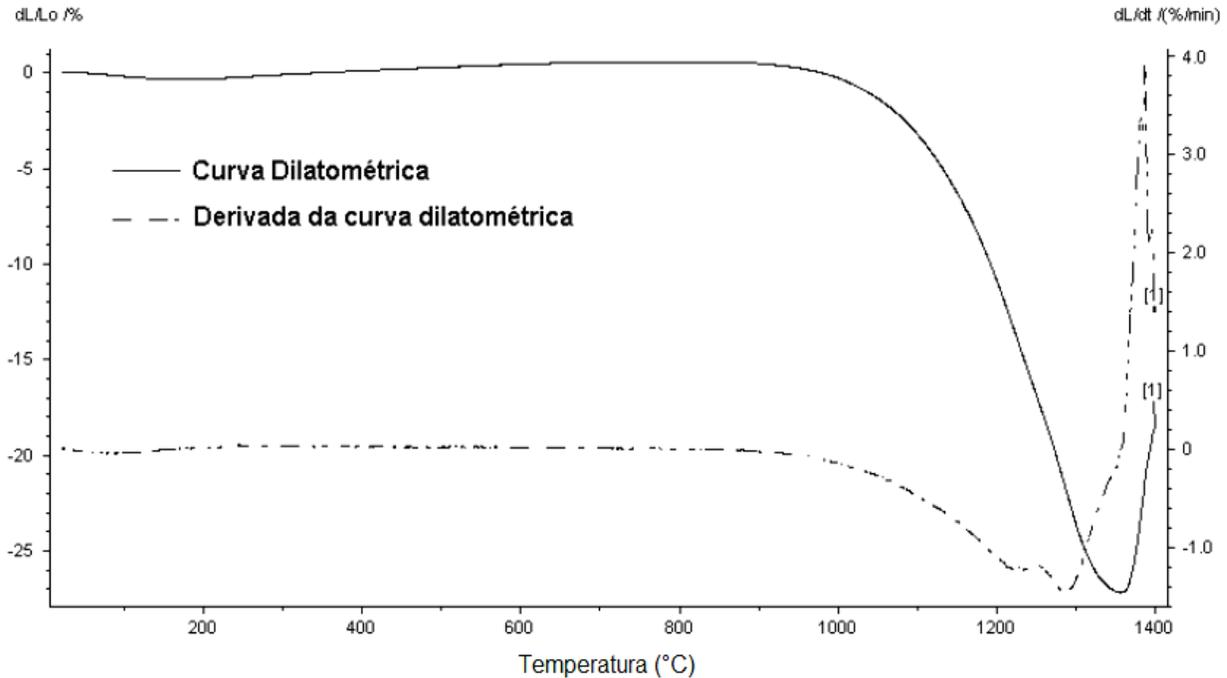


Figura 15: Curva Dilatométrica do  $\text{CaTiO}_3$  na fase Cristalina (LAZARO 20--).

### 2.10.2. Método Sol Gel

Nesse método, é elaborada uma solução concentrada de reagentes que é denominada Sol e é submetida a concentração ou maturação para formação de um gel que é submetido a tratamento térmico. Esse método é comentado na literatura para fabricação de biossensores, sílica para fibra óptica, e outros tipos de semicondutores. (SMART, 2005)

Segundo Athaide (2016) existem algumas formas de preparação no método Sol Gel e a mais utilizada é a chamada Pechini. Ele envolve regulação do PH, adição de etileno e outros processos, que resultam em um nível satisfatório de pureza e homogeneidade das amostras, relacionados ao controle na composição do material.

A temperatura de síntese nesse processo é inferior à requerida pelo processo de estado sólido que foi realizado nesse trabalho, com valores entre  $800^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ .

Huong (2012), efetuou a síntese do  $\text{CaTiO}_3$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  e efetuou a caracterização das propriedades ópticas do composto final. Foi realizada a sinterização a  $800^\circ\text{C}$  e os resultados apontaram boas condições de cristalização com estruturas ortorrômbicas de constantes  $a=5.432\text{Å}$ ,  $b=7.643\text{Å}$  e  $c=5.390\text{Å}$ . O tamanho médio de partículas foi de  $24\text{nm}$ , e analisaram-se as propriedades de fotoluminescência. Nas

Figuras 16 (a) e (b), extraídas do trabalho, são demonstradas as microestruturas de  $\text{CaTiO}_3$  (a) não dopado e (b) dopado com 3.0 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  por 2 h sob pressões atm e não são notadas diferenças significativas entre os dois métodos apresentados (com e sem dopagem).

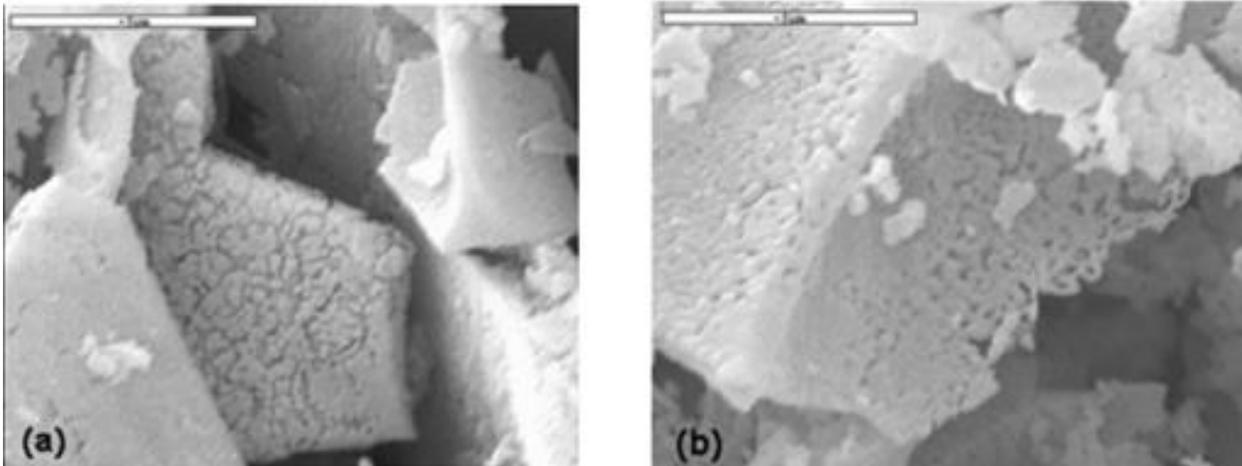


Figura 16:  $\text{CaTiO}_3$  (a) não dopado e (b) dopado com 3.0 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  por 2 h sob pressões atm. (HUONG, 2012).

Na Figura 17 (a) e (b) a seguir, são demonstradas a baixa cristalinidade da estrutura em torno de  $300^\circ\text{C}$  (linhas mais turvas), em comparação a temperaturas mais elevadas. A partir de  $800^\circ\text{C}$  os picos estão mais definidos e apresentam maior cristalinidade (HUONG, 2012).

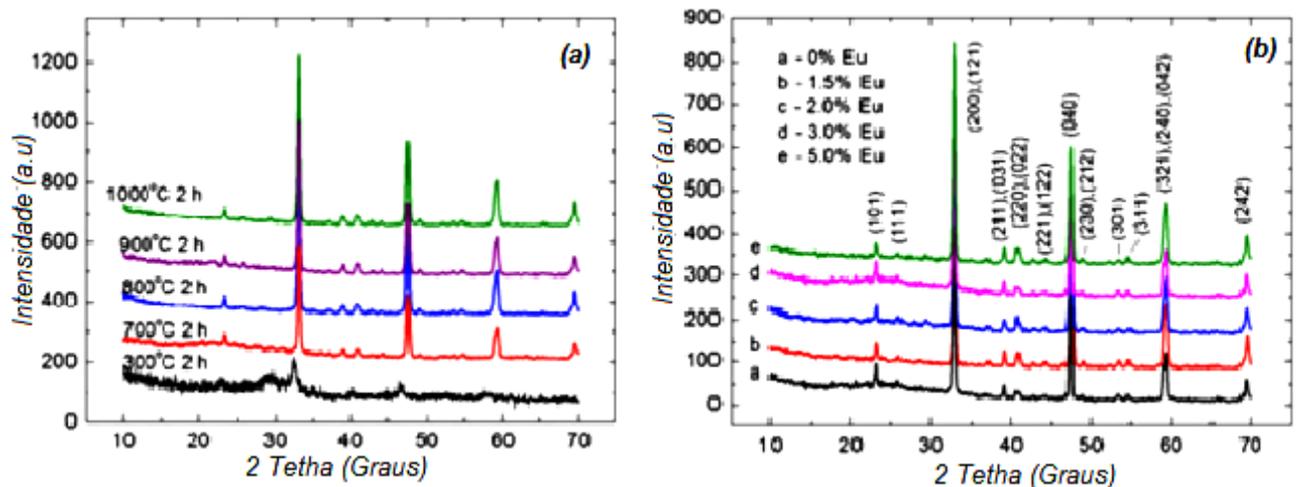


Figura 17: (a) e (b): Análises DRX de  $\text{CaTiO}_3$  dopado com 3.0 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  analisado a temperaturas entre  $300^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  por 2 h, (b) Os pós de  $\text{CaTiO}_3$  não dopados e dopados com 1.5, 2.0, 3.0, e 5.0 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  temperados a  $1000^\circ\text{C}$  por 2 h (HUONG, 2012).

### 2.10.3. Síntese por Método de Spray (*Spray-Drying*)

Nesse método, o solvente é aplicado sob forma de spray com gotículas finas em uma espécie de câmara de aquecimento para dissolver o reagente. Com o aquecimento, o solvente é evaporado e o pó remanescente pode passar por tratamento térmico posterior (SMART, 2005).

Tan (2010) realizou trabalho sobre a preparação, caracterização e avaliação das propriedades de luminescência do Titanato de Cálcio dopado com  $\text{Pr}^{3+}$ . Para a síntese do composto, foi feita a uma solução com uso de aditivos ácido cítrico e polietileno glicol, que foi levada a tratamento térmico através de bombeamento (spray). Em seguida foi submetida a secagem, precipitação e decomposição do produto final. Para a análise das características, foi feita a análise de DRX para comprovar a síntese do material e também foram feitas análises termogravimétricas, análise térmica diferencial, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia óptica de varredura, análise de fotoluminescência, catodo luminescência, e outras.

Ainda sobre o trabalho de Tan (2010), citado acima, foram destacados os tamanhos de partícula, a significativa emissão de luz vermelha sobre excitação de raios ultravioleta, e outras características favoráveis que determinam um grande potencial para aplicação em displays (substituindo os tubos de catodo). Sobre o uso da técnica, são mencionadas a possibilidade de obtenção do formato esférico nas estruturas, rapidez na elaboração e baixo custo, quando comparado a reação de estado sólido e hidrotérmica.

Na Figura 18 são apresentadas as micrografias realizadas para diferentes concentrações do Polietileno Glicol, e observa-se que o tamanho de partículas aumenta de acordo com a concentração. Segundo o autor, também foi aumentada a viscosidade, interferindo no formato da estrutura.

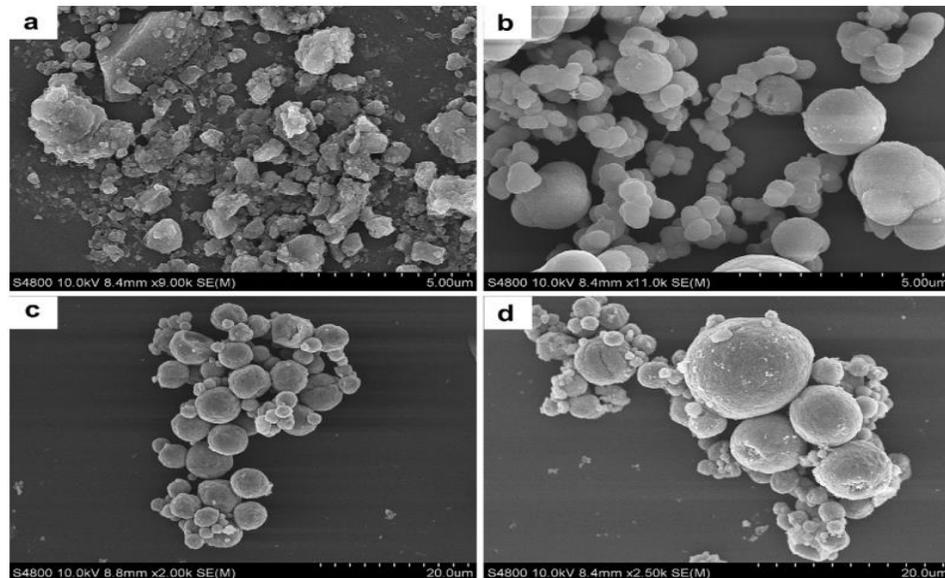


Figura18: Micrografia de partículas de  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  com diferentes concentrações de Polietileno Glicol (PEG) em soluções de precursor (a) PEG  $\frac{1}{4}$  0, (b) PEG  $\frac{1}{4}$  0.002 mol L1, (c) PEG  $\frac{1}{4}$  0.004 mol L1 e (d) PEG  $\frac{1}{4}$  0.008 mol L1), (TAN, 2010).

Na Figura 19 pode ser observado que o tamanho de partículas também aumentou de acordo com a temperatura de aquecimento. O composto foi submetido a temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 1000°C, demonstrando significativa diferença, visto que todas as imagens apresentadas possuem a mesma escala.

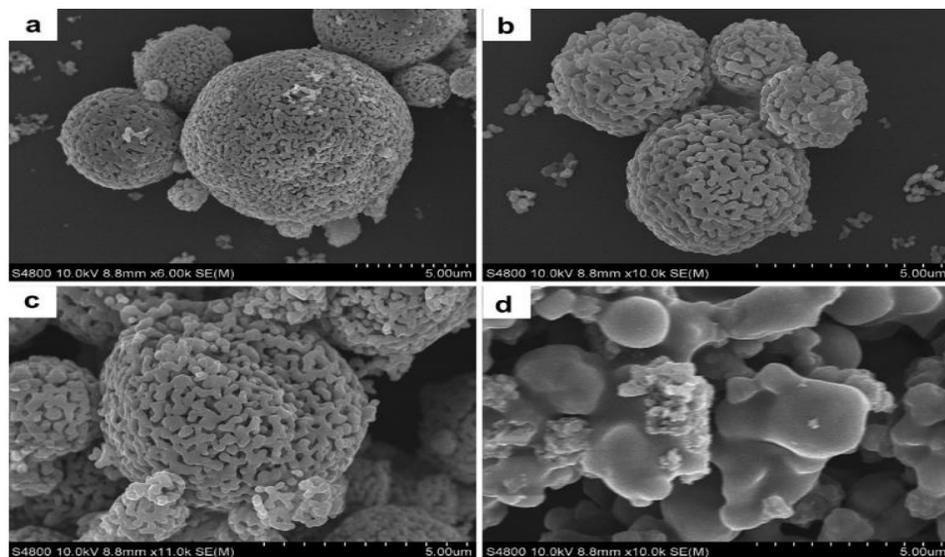


Figura 19: Imagens de Microscopia Eletrônica de fósforos de  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  submetidos a tratamento térmico por 600°C (a), 700°C (b), 800°C (c), 1000°C (d), (TAN, 2010).

#### 2.10.4. Método de Co-precipitação e Via Úmida

De uma forma resumida, o método de co-precipitação envolve a dissolução e precipitação de materiais através de um arranjo estequiométrico de sais e íons metálicos que posteriormente foram submetidos a filtragem, secagem, e tratamento térmico (aquecimento) para geração do produto final.

O método hidrotérmico ou via úmida, é encontrado em diversos trabalhos na literatura para a síntese de perovskitas. Quando comparado à outros métodos como estado sólido por exemplo, apresentadas como vantagens a elevada cristalinidade, baixa temperatura de reação, alto índice de pureza e distribuição do tamanho de partícula homogênea (LEE *et al.*, 2000).

Em uma Patente requerida por QI *et al.* (CN102502797A – 20jun.2012), Foi determinado um método úmido de preparação de Titanato de Cálcio a partir do uso de resíduo de casca de ovo. Segundo os autores, esse método foi escolhido pois quando comparado à síntese de  $\text{CaTiO}_3$  via reação de estado sólido, ele apresenta melhores resultados quanto à morfologia do composto e tamanho de partículas. Para a síntese, as cascas de ovos foram submetidas à secagem por  $39,85^\circ\text{C}$  –  $119,85^\circ\text{C}$  entre 1h e 12h, em seguida foram expostas à calcinação com temperaturas entre  $899,85^\circ\text{C}$  a  $1199,85^\circ\text{C}$  por 1-12h, obtendo 0,56g, adicionados a 50ml de água destilada para dispersão do composto e, posteriormente foi adicionado  $\text{TiO}_2$  à dispersão, mantendo a proporção de 1:1 CaTi. O material foi novamente submetido a tratamento térmico entre  $80^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$  por 1 – 168h, filtrado e submetido à secagem.

Julianto (2012) realizou a síntese de Titanato de Cálcio com a utilização de CaO obtido de resíduo de casca de ovo e  $\text{TiCl}_4$  como matéria-prima, através do método hidrotérmico. Foram estabelecidas 3 rotas, com valores de pH 1, 4 e 14, respectivamente para avaliar o efeito do pH na síntese e a sua influência no tamanho de cristais após a síntese. O trabalho foi dividido em 3 etapas, como demonstrado no fluxograma da Figura 20, envolvendo obtenção de pó de CaO, caracterização para determinação da quantidade de Cálcio, preparação da solução  $\text{TiOCl}_2$  e  $\text{CaCl}_2$ , síntese de  $\text{CaTiO}_3$  com os diferentes valores de Ph e posterior caracterização.

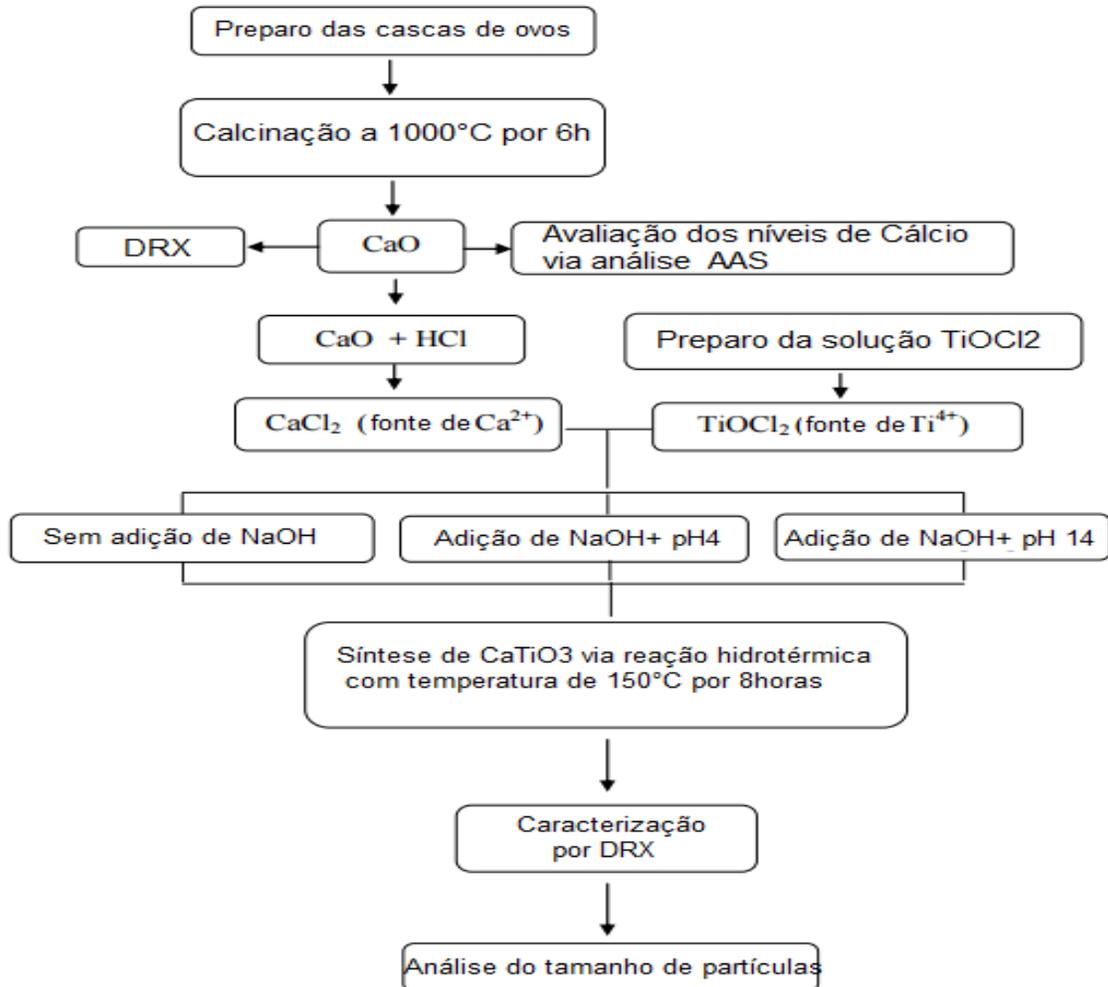


Figura 20: Processo de obtenção de  $\text{CaTiO}_3$  via reação Hidrotérmica (JULIANTO, 2012), adaptado.

Para obtenção do pó de  $\text{CaO}$ , foi retirada a membrana da casca e calcinação a  $1000^\circ\text{C}$  por 6 horas. A síntese do  $\text{CaTiO}_3$  foi realizada a partir da diluição de 0,1g de pó de  $\text{CaO}$  em  $\text{HNO}_3$ , posteriormente diluído em água destilada atingindo 100ml. Também foi utilizado  $\text{CaCO}_3$  em concentrações de Ca de 2,3,4,8,12 e 16 ppm. Utilizando uma solução de 15 gotas de  $\text{HCl}$ , adicionado a 50ml de água desionizada a  $0^\circ\text{C}$ , promovendo agitação entre 1 a 2 minutos para obtenção de uma mistura homogênea.

Após esse processo, a solução foi deixada no frigorífico por 24 horas e houve mudança da coloração da mistura de branca para translúcida, evidenciando a formação de  $\text{TiOCl}_2$ . Um total de 1,5928g de  $\text{CaO}$  reagiu com 36,4 mL de  $\text{HCl}$  e foi adicionado a solução de  $\text{TiOCl}_2$  formada previamente, sendo submetidos a agitação via leitor magnético. A solução foi tratada com e sem adição de  $\text{NaOH}$  nos valores de pH descritos anteriormente e 40ml da mesma foi disposta em um aparelho hidrotérmico,

aquecida a 150°C durante 8 horas, originando cristais que foram lavados com água destilada, filtrados, secos a 80°C por 12 horas e submetidos à caracterização química e física. Foi concluído que o  $\text{CaTiO}_3$  foi sintetizado com a adição do pH 14, e nas amostras de pH 1 e 4, só foi originado o composto  $\text{TiO}_2$ , segundo análise de difração de raios x. As partículas formadas não foram homogêneas e os tamanhos de cristais variaram entre 400 e 1400nm, como demonstrado na Figura 21.

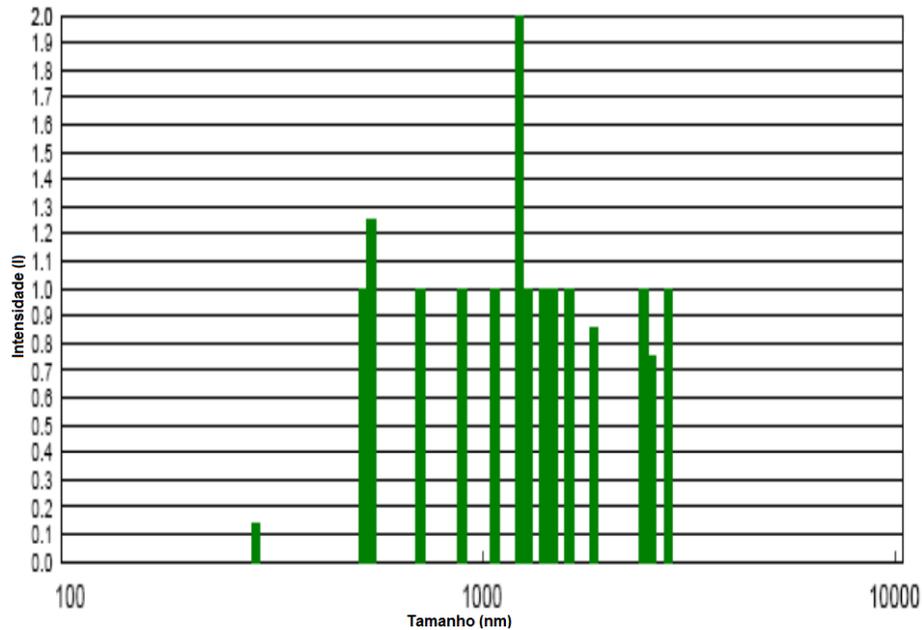


Figura 21: Tamanho de Partícula de  $\text{CaTiO}_3$  obtido através de uso de resíduo de casca de ovo via reação hidrotérmica (JULIANTO, 2012), adaptado.

### 2.10.5. Congelamento a Seco (Freeze-drying)

Para efetuar a síntese de um material através do método de congelamento a seco, é necessária a utilização de um solvente para a dissolução dos reagentes e do nitrogênio líquido para efetuar o congelamento. O solvente utilizado é retirado da amostra e o material remanescente foi sintetizado em forma de pó (SMART, 2005).

### 2.10.6. Método de Reação por Estado Sólido

Esse método é considerado simples e é amplamente utilizado em indústrias, laboratórios e discutido na literatura para síntese de materiais cerâmicos de estrutura perovskita e foi o método utilizado no trabalho.

Para que a síntese seja feita via reação de estado sólido, dois sólidos não voláteis são submetidos a tratamento térmico com aquecimento a elevadas temperaturas, que variam em torno de 500°C a 2000°C, obtendo assim os compostos desejáveis (SMART, 2005). O tratamento térmico pode ter duração variada entre 8 e 24 horas dependendo das características do material para a formação da estrutura de perovsquita.

O processo de síntese do  $\text{CaTiO}_3$  por reação de estado sólido apresenta como vantagens a possibilidade de elaboração de uma quantidade maior de composto final quando comparado a outros métodos, não apresenta complicações na forma de preparo e o custo é relativamente baixo (CARMO, 2011). É apontada como desvantagem a grande demanda de energia, pela necessidade de tratamento térmico a temperaturas elevadas (quando comparada ao método de micro-ondas, por exemplo), além de existir uma probabilidade maior de contaminação na parte mecânica do processo que envolve a mistura e moagem dos elementos, apontando conseqüentemente uma baixa homogeneidade química, conforme discutido por Carmo (2011). A menor possibilidade de contaminação em outros métodos como no caso de Sol gel ou métodos de precursores, por exemplo, se explica pela utilização de solventes junto aos reagentes, que atuam auxiliando na homogeneidade química da amostra, reduzindo a possibilidade de impurezas, em relação ao método por estado sólido.

Carmo (2011) estudou a síntese e caracterização de alguns compostos cerâmicos utilizando  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$  dopados com ferro como compostos-base, através dos métodos de estado sólido e pelo método de precursores químicos. No que tange ao método por estado sólido, os compostos  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{FeO}$  foram submetidos a secagem em estufa a 60°C por 30 min., pesagem, mistura em álcool isopropílico por 120min em um misturador mecânico, secagem em estufa a 60°C por 4 dias, desagregação com utilização de almofariz de ágata por 30 min. Posterior tratamento térmico a 1250°C por 15h, desagregação do material em almofariz de ágata com a finalidade de obter um pó com alta homogeneidade e, após uma parte ser retirada para realização de análise em DRX, foi realizada a compactação uniaxial a 100MPa por 15s e isostática a 207 MPa/5min do material, determinação da densidade aparente e sinterização dos corpos de prova a 1300°C com a duração de 2h, como mostrados no fluxograma da Figura 22.

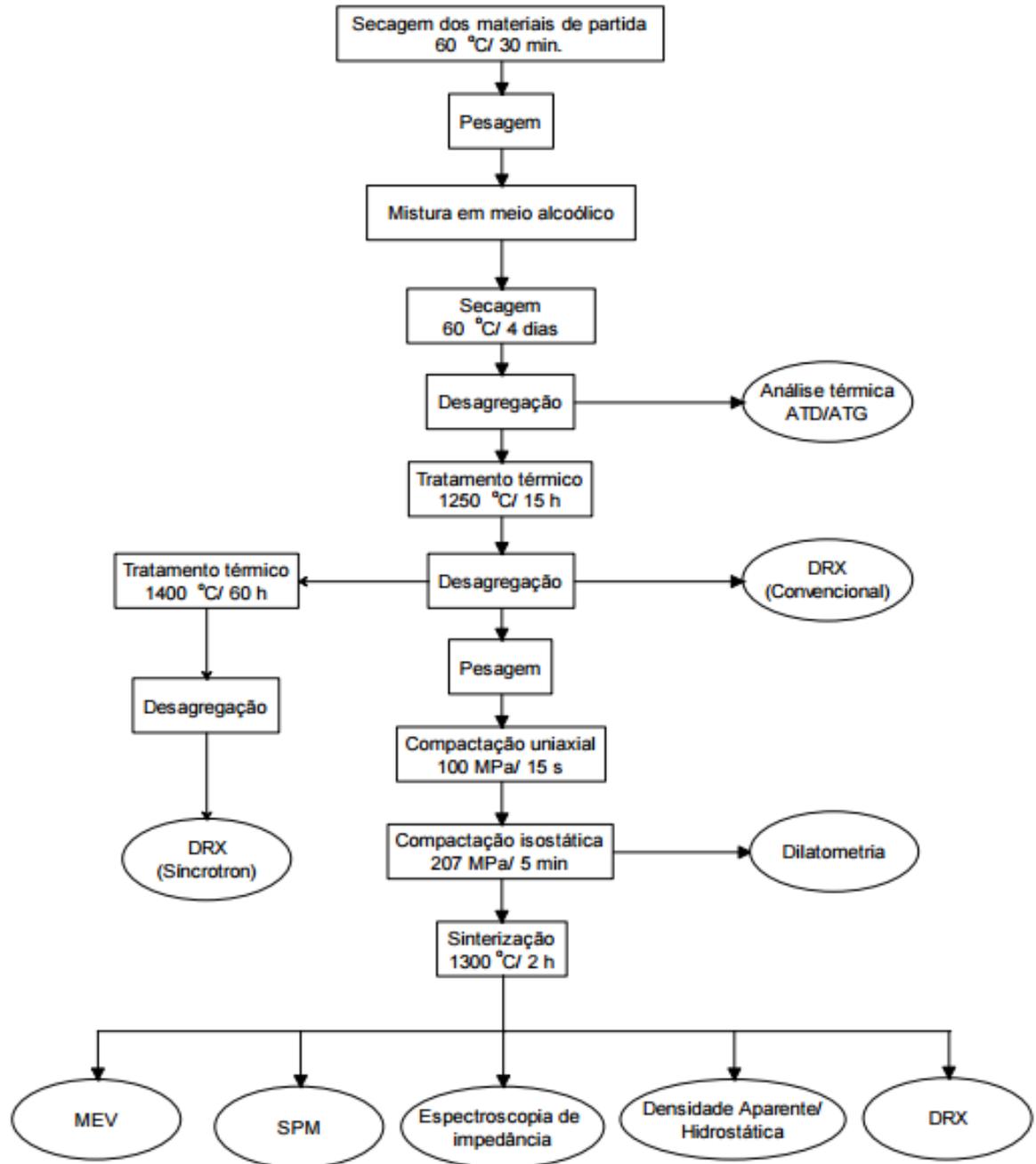


Figura 22: Fluxograma para obtenção e caracterização dos compostos  $\text{CaTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_3$  e  $\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_3$  por reação de estado sólido (CARMO, 2011).

No trabalho citado foram realizadas análises de DRX, densidade hidrostática, microscopia eletrônica e de varredura e microscopia óptica e de varredura. A síntese dos compostos foi realizada com sucesso e, o autor destacou na conclusão que a condutividade iônica dos compostos no método de síntese por reação de estado sólido foi inferior à condutividade apresentada pelo método precursor. Foi interessante avaliar

ainda, as curvas de ATD e ATG mostradas na Figura 23 para observar o comportamento das substâncias ao longo da síntese via reação de estado sólido, como a decomposição do Carbonato de Cálcio, relacionada à perda de massa entre 630°C e 860°C e pico endotérmico situado a 845°C na curva de ATD. Os valores encontrados por Carmo poderão ser contrastados aos encontrados nesse trabalho de dissertação que foi elaborado.

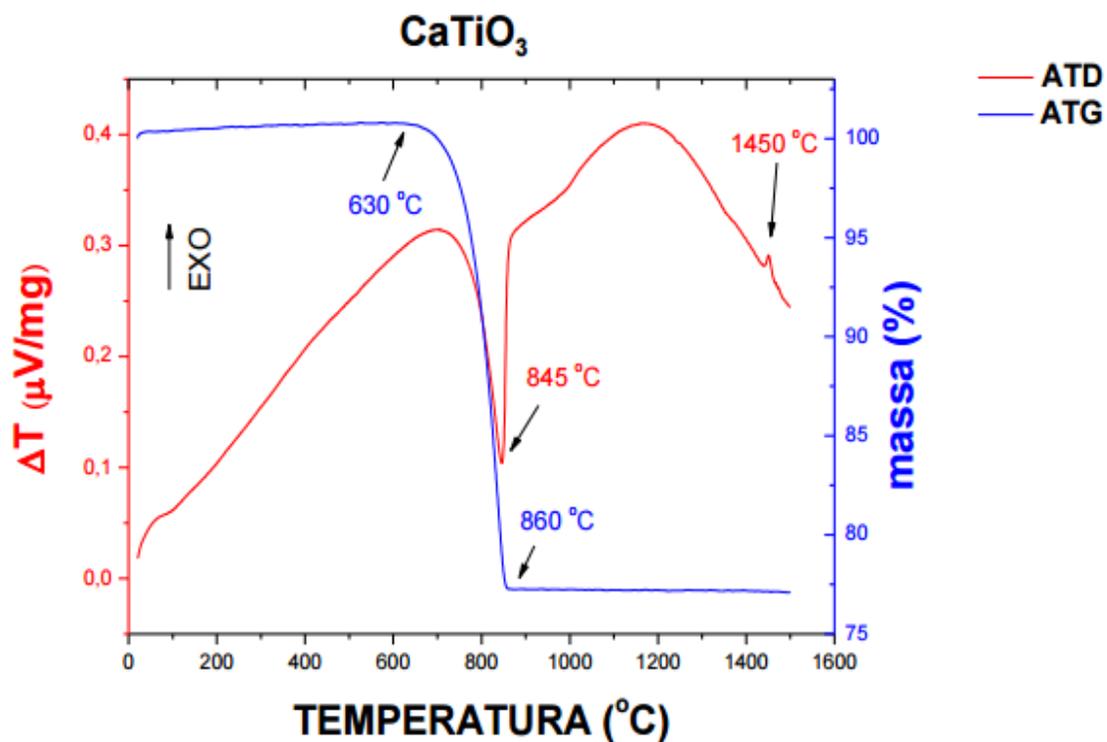


Figura 23: Curvas de análise Termogravimétrica e Térmica diferencial de Mistura de CaTiO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> na proporção molar de 1:1, via reação de estado sólido, (CARMO, 2011).

A Tabela 7 relaciona os compostos e os valores de perda de massa encontrados tanto para os métodos de síntese via reação de estado sólido, como para a síntese via precursores poliméricos. Os valores de perda de massa via reação por estado sólido encontrados foram maiores que os realizados pelo método precursor, devido à possível presença de impurezas nos materiais de partida.

Tabela 7: Valores de perda de massa das composições realizadas via método de síntese por reação de estado sólido e método de precursores poliméricos, durante aquecimento a 10°C até 1550°C ao ar, (CARMO, 2011).

Composição	Perda de massa			
	$\Delta\%_{\text{Medido}}$	$\Delta\%_{\text{Calculado}}$	$\Delta\%_{\text{Calc}} - \Delta\%_{\text{Med}}$	
<b>Mistura de óxidos</b>	$\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$	17,4	19,3	1,9
	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$	18,9	21,6	2,7
	$\text{CaTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$	23,2	24,4	1,2
	$\text{SrTiO}_3$	16,5	19,3	2,8
	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	21,2	21,6	0,4
	$\text{CaTiO}_3$	23,2	24,4	1,2
<b>Precursores poliméricos</b>	$\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$	71,8	55,3	-16,5
	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$	78,1	58,3	-19,8
	$\text{CaTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$	65,0	61,5	-3,5
	$\text{SrTiO}_3$	63,4	57,5	-5,9
	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	77,2	60,8	-16,4
	$\text{CaTiO}_3$	61,4	64,6	3,2

A análise dos trabalhos elaborados com método de síntese de reação de estado sólido comparada aos outros métodos foi importante para perceber os pontos divergentes mesmo se tratando de um mesmo composto, que pode apresentar variações, por exemplo, de tamanho e disposição de microestrutura, valores de condutividade iônica e valores e massa diferentes. Além disso, segundo Luxova (2008), que também realizou a síntese de Titanato de Cálcio por meio de reação de estado sólido, a temperatura de calcinação utilizada pode influenciar na coloração final do  $\text{CaTiO}_3$ , com coloração próxima do branco em 1000°C e diferenciada em demais temperaturas. O autor considerou em seu trabalho, temperaturas de calcinação entre 1000°C, 1100°C e 1200°C, com duração de 3 h.

Petrovic (20--), elaborou a síntese do  $\text{CaTiO}_3$  via reação por estado sólido. Foram realizadas 3 amostras com proporção 1:1 de  $\text{CaO}$  e  $\text{TiO}_2$ , submetidas à moagem em um moinho de alta vibração, com duração de 15, 30 e 60 minutos de moagem. Após

esse período, todas as amostras foram submetidas à calcinação com temperatura de 900°C por 2 horas. Em seguida as amostras foram prensadas e sintetizadas a temperaturas de 1200°C e 1300°C por 180 minutos. Foi concluído que a síntese do Titanato de Cálcio foi realizada com sucesso, através da comprovação por análise de DRX, e observado que o maior tempo de moagem influenciou na redução da alteração da estrutura cristalina e possível formação de pequenos defeitos. Na Figura 24 é demonstrado o pico endotérmico relacionado à decomposição do Carbonato de Cálcio em temperatura inferior a 800°C. Com temperaturas superiores a 800°C, picos exotérmicos são formados, relacionados à formação de fase do  $\text{CaTiO}_3$ .

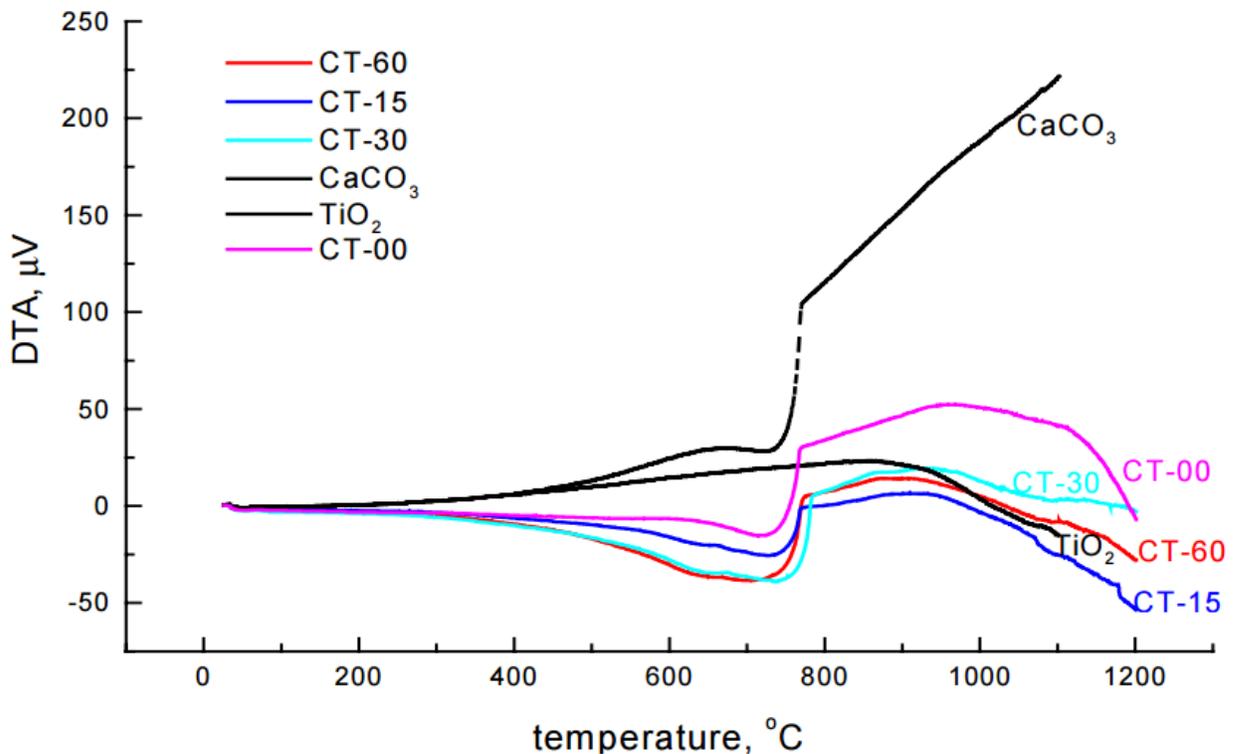


Figura 24: Termograma demonstrando pico endotérmico de decomposição do Carbonato de Cálcio, (PETROVIC, 20--).

Cao (2016) realizou a síntese do  $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$  por meio de reação de estado sólido, com o objetivo de analisar as características de fotoluminescência do material. Diferentemente dos autores mencionados anteriormente, o Cao utilizou  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{B}^{3+}$  na formulação do composto para melhor avaliar as características ópticas e de fotoluminescência. Houve tratamento térmico a 600°C por 5 horas, moagem para, segundo o autor, proporcionar melhor homogeneidade da amostra e sinterização a 1200°C. A Figura 25 mostra o resultado da análise de DRX das amostras realizadas.

Segundo o autor, todos os resultados foram satisfatórios e os compostos foram identificados segundo a ficha número 86-1393 do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), que permite a identificação dos materiais após análise de DRX, de acordo com seu banco de dados. Ainda segundo o autor, não foram apresentadas outras fases cristalinas significativas e não foram encontradas diferenças na estrutura dos compostos formados.

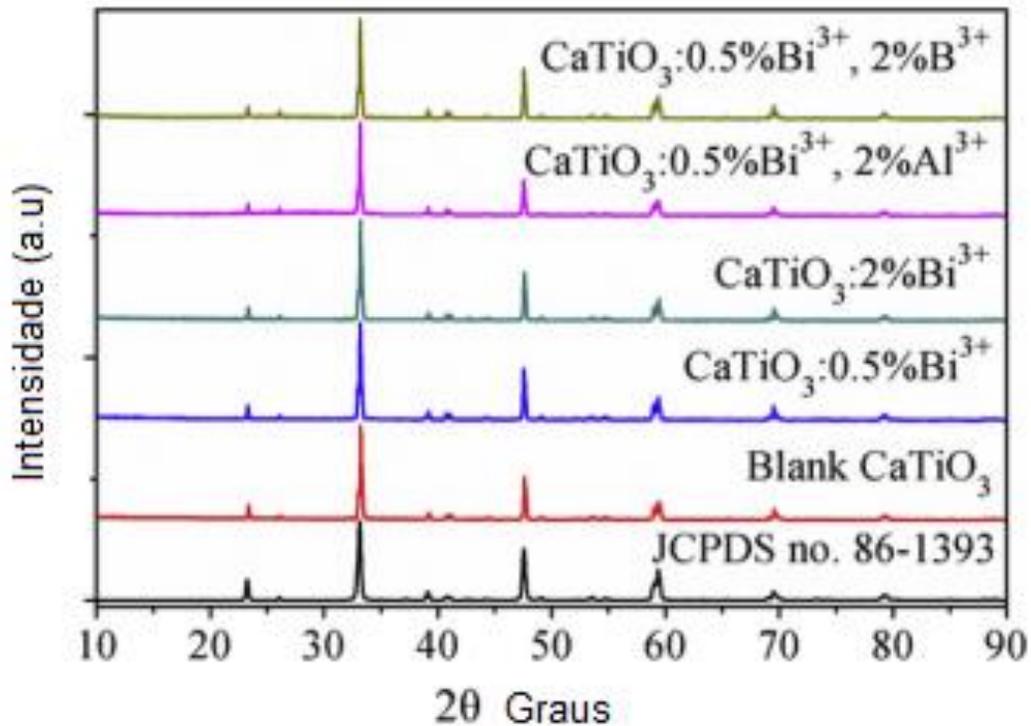


Figura 25: Análise de DRX de amostras de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3:x\text{Bi}^{3+}$  ( $x \frac{1}{4} 0.5$  e 2 mol%),  $\text{CaTiO}_3:0.5\%\text{Bi}^{3+}, 2\%\text{Al}^{3+}$ , e  $\text{CaTiO}_3:0.5\%\text{Bi}^{3+}, 2\%\text{B}^{3+}$ , (CAO, 2016).

Athaide (2016) discorreu sobre métodos de síntese de perovskitas do tipo  $\text{ABO}_3$  e afirmou que a sinterização de compostos com essa estrutura ocorre em  $1200^\circ\text{C}$  entre 8 e 24 horas, permitindo uma melhor movimentação dos cátions na formação da estrutura cristalina. O autor citou como desvantagem o tamanho e a distribuição de partículas no material final com a utilização do método de síntese por estado sólido, quando comparado à outros métodos também citados no trabalho. A Figura 26 ilustra o processo de síntese de estruturas do tipo  $\text{ABO}_3$ , como o  $\text{CaTiO}_3$ , através da reação por estado sólido.

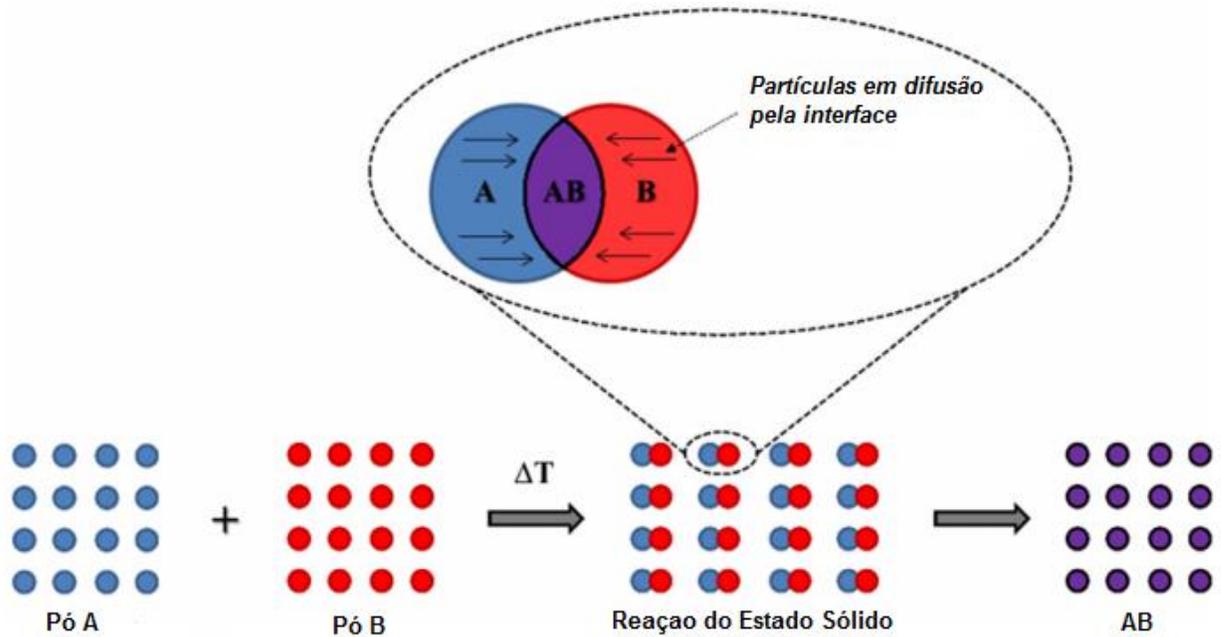


Figura 26: Esquema de síntese de Perovsqita tipo  $ABO_3$  por meio de Reação por Estado Sólido, (ATHAIDE, 2016).

Em um trabalho sobre as propriedades dielétricas e mecanismos de reação de estado sólido e micro-ondas das cerâmicas  $CaTiO_3$ - $LaAlO_3$ , Jiang (2015) fez uma proporção de 0,675  $CaTiO_3$  e 0,325  $LaAlO_3$ , caracterizando o composto final através de análises de DRX, termogravimétrica, diferencial e de calorimetria. A síntese via reação de estado sólido foi realizada por 4 diferentes rotas. A saber:

- Rota I - Os compostos de  $CaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $LaO_3$  e  $AlO_3$  foram misturados e calcinados a  $1200^\circ C$  por 6h;
- Rota II - Pré calcinação de  $CaTiO_3$  a  $1090^\circ C$  por 6h e calcinação de  $LaO_3$  e  $AlO_3$  a  $1230^\circ C$  por 6horas;
- Rota III - Pré-calcinação de  $LaAlO_3$  a  $1230^\circ C$  por 6h, calcinação de compostos estequiométricos de  $CaCO_3$  e  $TiO_2$  calcinados a  $1090^\circ C$  por 6 horas e,
- Rota IV – Calcinação de  $CaTiO_3$  a  $1090^\circ C$  por 6h e calcinação de  $LaAlO_3$  por 6h.

Todos os pós calcinados foram triturados por 8h, submetidos à secagem, misturados com auxílio de uma solução de 5% de álcool polivinílico, peneirados a 40 mesh, prensados uniaxialmente com diâmetro de 7mm x12mm e pressão de 150 MPa e

os cilindros obtidos foram sintetizados a temperaturas entre 1320°C e 1450°C por 4 horas e em seguida 1100°C a 2°C/min para resfriamento em forno.

A Figura 27 mostra as curvas obtidas na análise térmica dos compostos de (a)  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$ , com um pico endotérmico em 848°C pela decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e liberação de  $\text{CO}_2$ ; (b)  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  com dois picos endotérmicos em 412 e 573°C pela liberação de  $\text{H}_2\text{O}$  e (c)  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  com mudança do pico endotérmico relacionado à decomposição de  $\text{CaTiO}_3$  de 848°C para 813°C devido à interação do composto com  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

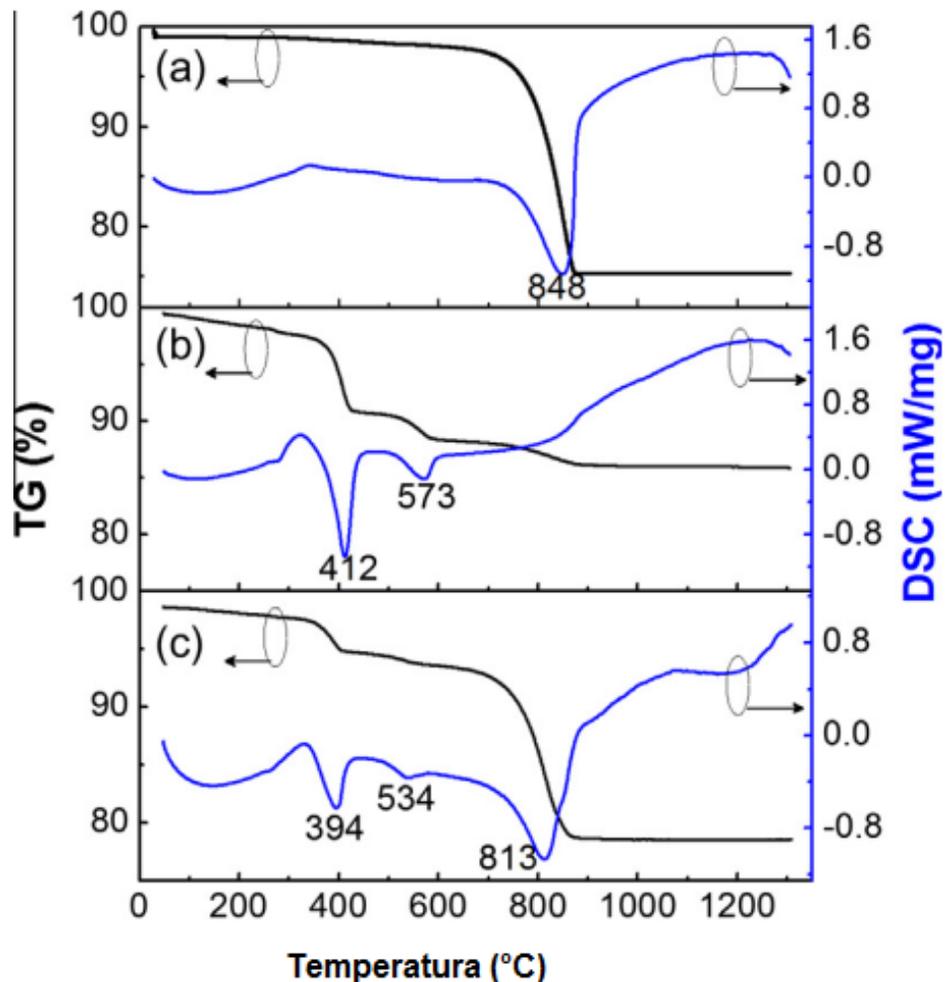


Figura 27: Curvas de Análise térmica dos compostos entre 30°C e 1250°C com taxa de aquecimento a 10°C/min (a)  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$ , (b)  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , e (c)  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (JIANG, 2015).

Wong (2013) estudou a síntese de Titanato de Cálcio através da reação por estado sólido e caracterizou o material quanto às suas propriedades dielétricas e

análise de impedância. Para elaboração do composto, o autor executou a mistura das substâncias por 24 horas e as pré-sinterizou a 1110°C com duração de 10 horas, utilizando um forno elétrico. Após a pré-sinterização o material foi submetido a trituração e moagem com objetivo de obter maior homogeneidade. Foi feita a compactação em formato de disco com diâmetro de 20mm sob pressão de 50kPa e síntese com temperatura de 1245°C com duração de 10 horas.

Os resultados mostram que o processo obteve sucesso e a Figura 28 demonstra a análise de DRX que pôde ser comparada à ficha catalográfica de identificação do  $\text{CaTiO}_3$  mostrada na Tabela 8, comprovando a identificação do material.

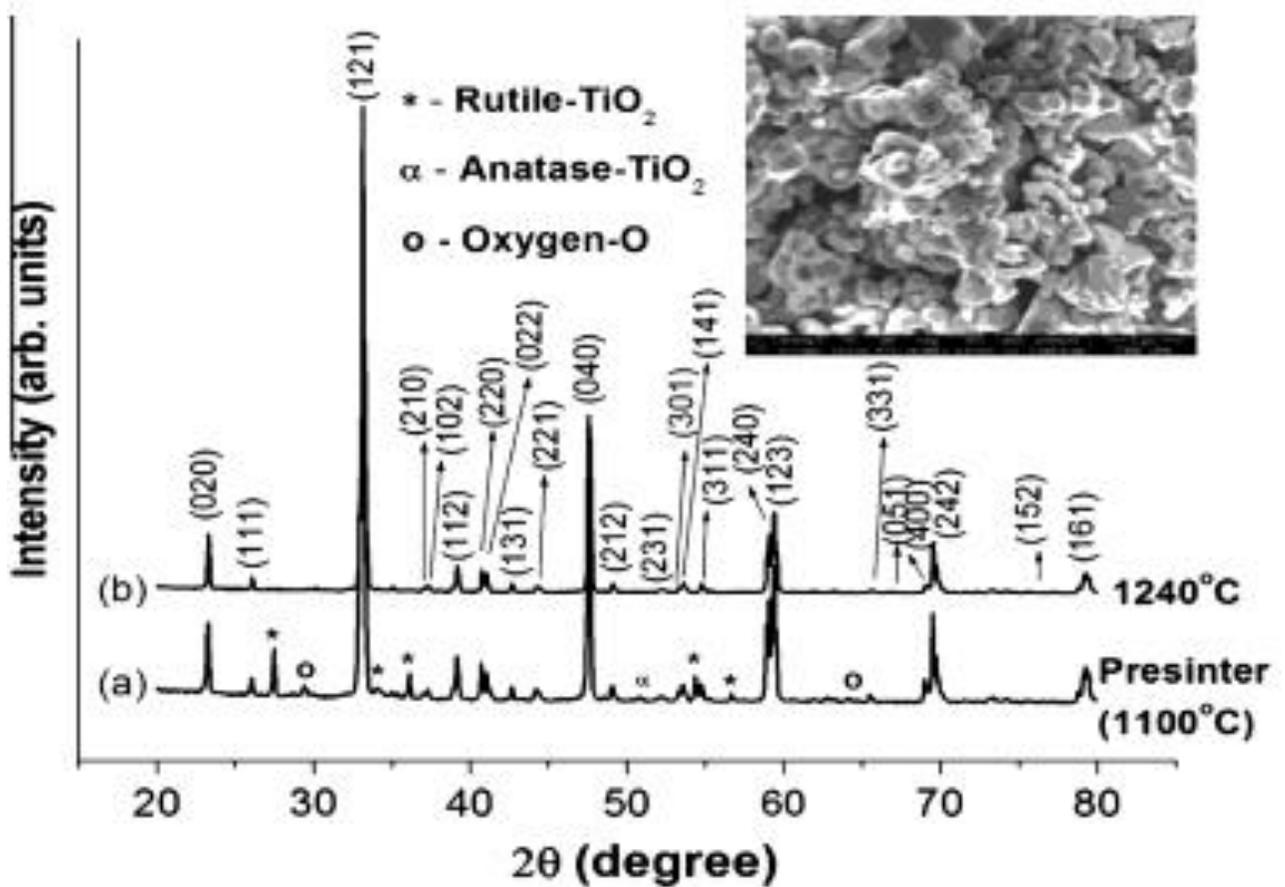


Figura 28: Análise de DRX do  $\text{CaTiO}_3$  calcinados a: (a) 1100°C e sinterizados a (b) 1240°C. Acima, micrografia (MEV) do  $\text{CaTiO}_3$  com sinterização a 1240°C, (WONG, 2013).

Tabela 8: Comparação e observação de valores de pico nos Índices de Miller de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizado a  $1240^\circ\text{C}$ , (WONG, 2013).

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{cal}}$ (Å)	Relative intensity (%)
0	2	0	23.3188	23.3003	3.81476	3.81458	14.68
1	1	1	26.1097	26.0878	3.41298	3.41297	3.14
1	2	1	33.1991	33.1746	2.6986	2.6983	100
2	1	0	35.0755	35.0755	2.55841	2.55841	1.1
1	0	2	37.3466	37.3466	2.40789	2.40789	1.9
1	1	2	39.1917	39.163	2.29867	2.29839	4.8
2	2	0	40.7639	40.7486	2.21358	2.21254	4.9
0	2	2	41.0606	41.0498	2.19826	2.197	3.6
1	3	1	42.6948	42.6717	2.11783	2.11717	1.9
2	2	1	44.3166	44.2902	2.04402	2.04349	1.3
0	4	0	47.5959	47.5752	1.91056	1.90977	34.2
2	1	2	49.1074	49.0773	1.85524	1.85477	2.1
2	3	1	52.3125	52.2361	1.74887	1.7498	0.2
3	0	1	53.3443	53.3291	1.71603	1.71648	1.8
1	4	1	53.617	53.6175	1.70936	1.70793	2.2
3	1	1	54.7763	54.7671	1.67589	1.67476	3.2
2	4	0	59.1021	59.1102	1.56184	1.56165	9
1	2	3	59.3897	59.392	1.55625	1.55491	24
0	5	1	63.2111	63.2136	1.47106	1.46979	0.5
3	3	1	65.5706	65.5312	1.42357	1.42331	1.1
4	0	0	69.071	69.071	1.35988	1.35988	3.6
2	4	2	69.5423	69.5452	1.35181	1.35064	14.5
1	5	2	73.2736	73.2736	1.29191	1.29191	1
1	6	1	79.159	79.159	1.20989	1.20898	5.4

Além da comprovação a síntese através dos dados apresentados pela análise de DRX, Wong (2013) constatou que a estrutura encontrada foi ortorrômbica, com valores de  $a=5.4398\text{Å}$ ,  $b=7,6417\text{Å}$  e  $c=5,3830\text{Å}$  e os tamanhos de grãos encontrados tiveram valores entre 0.26 e 2.32  $\mu\text{m}$ . A condutividade aumentou com o aumento da temperatura e as características dielétricas avaliadas apresentam compatibilidade para utilização do  $\text{CaTiO}_3$  como capacitor.

Ali e Yashima (2005), realizaram a síntese de  $\text{CaTiO}_3$  via reação de estado sólido e avaliaram suas características através de análises de DRX, método Rietvelt, investigando a estrutura do material em relação à temperatura avaliada, fazendo uma comparação entre os resultados encontrados no trabalho e outros encontrados na literatura.

Para a síntese, foram utilizados pós de alta pureza de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , submetidos a mistura e trituração com auxílio de um almofariz de ágata e, produzindo também uma pasta de etanol. O material foi prensado a 200 Mpa e calcinado a  $1199,85^\circ\text{C}$  por 12 horas. Após a calcinação, as pastilhas foram novamente moídas com auxílio de um almofariz de ágata e submetidas a secagem por 2 horas. Os pós foram novamente prensados a 200MPA, adquirindo um formato cilíndrico de 12mm de diâmetro e 70mm de altura que foram sinterizados a  $1399,85^\circ\text{C}$  por 12 horas e, posteriormente tiveram suas características avaliadas. A Figura 29 apresenta as fases encontradas através da análise de Rietveld, demonstrando as intensidades dos picos encontrados nas fases Otorrômbica a  $22,85^\circ\text{C}$ , tetragonal a  $1324,85^\circ\text{C}$  e cúbica a  $1446,85^\circ\text{C}$ .

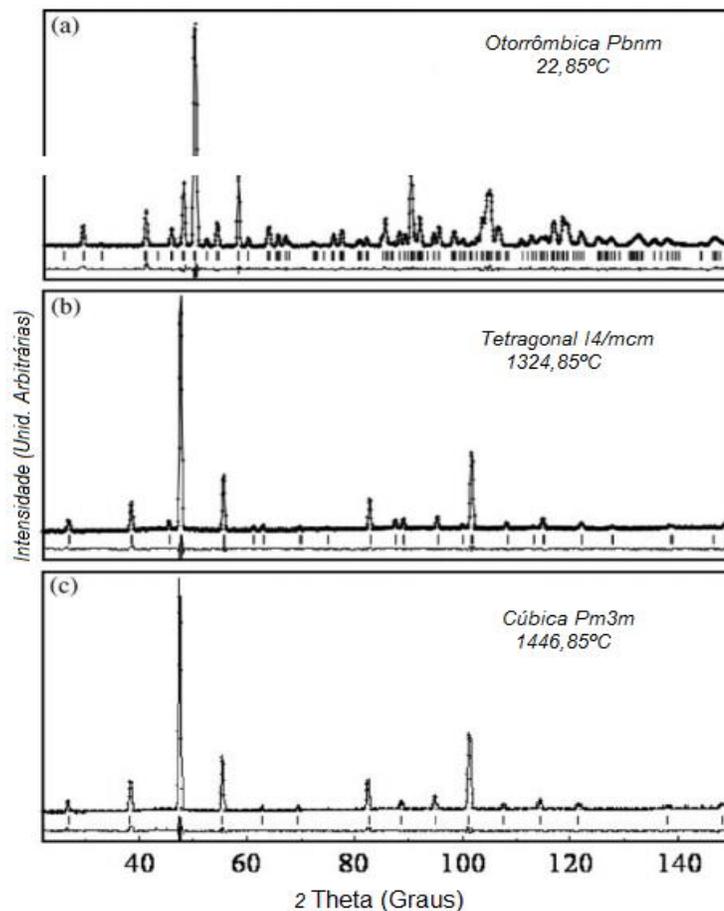


Figura 29: Resultados de análise de difração de neutrons por método Rietveld de  $\text{CaTiO}_3$ . a) Otorrômbica a  $22,85^\circ\text{C}$ , b) Tetragonal a  $1324,85^\circ\text{C}$ , c) Cúbica a  $1446,85^\circ\text{C}$ , (ALI e YASHIMA, 2005).

As linhas verticais inferiores mostram as possíveis reflexões de Bragg.

A intensidade dos picos encontrados foi reduzida com o aumento da temperatura devido à expansão térmica. Com a temperatura entre 1199,85°C e 1249,85°C alguns picos desapareceram do difratograma, indicando uma transição de fase de estrutura Otorrômbica para tetragonal. Ainda segundo o autor, foram confirmadas as reversões de fase em aquecimento e resfriamento e os parâmetros encontrados através da análise de Rietveld para as 3 fases de CaTiO<sub>3</sub> encontradas são relacionados na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros Obtidos através de Análise Rietveld para 3 diferentes temperaturas de CaTiO<sub>3</sub>, (ALI e YASHIMA, 2005).

Temperatura		22,85°C	1324,85°C	1446,85
Grupo espacial		<i>Pbnm</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>Pm<math>\bar{3}</math>m</i>
<i>a</i> (Å)		5.3789(2)	5.4984(3)	3.8967(1)
<i>b</i> (Å)		5.4361(2)	5.4984(3)	
<i>c</i> (Å)		7.6388(3)	7.7828(8)	
<i>Z</i>		4	4	1
<i>D<sub>x</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )		4.04	3.84	3.82
<i>R<sub>wp</sub></i> (%)		6.79	6.89	7.15
<i>R<sub>p</sub></i>		5.04	5.36	5.50
<i>R<sub>F</sub></i>		1.39	3.01	2.47
<i>R<sub>I</sub></i>		2.40	3.68	3.19
<i>S</i>		1.45	1.51	1.57
Ca	<i>x</i>	-0.0078(6)	0.0	0.0
	<i>y</i>	0.0357(4)	0.5	0.0
	<i>z</i>	0.25	0.25	0.0
	<i>B</i>	0.58(7)	3.80(7)	4.1(1)
Ti	<i>x</i>	0.0	0.0	0.5
	<i>y</i>	0.5	0.0	0.5
	<i>z</i>	0.0	0.0	0.5
	<i>B</i>	0.34(9)	1.9(1)	1.8(1)
O1	<i>x</i>	0.0736(4)	0.0	0.0
	<i>y</i>	0.4828(4)	0.0	0.5
	<i>z</i>	0.25	0.25	0.5
	<i>B<sub>eq</sub></i>	0.53	7.99	5.64
O2	<i>x</i>	0.7113(3)	0.2284(4)	
	<i>y</i>	0.2893(3)	0.7284(4)	
	<i>z</i>	0.0375(2)	0.0	
	<i>B<sub>eq</sub></i>	0.51	3.91	

Gralik (2014) realizou o processamento e caracterização do  $\text{CaTiO}_3$  via reação de estado sólido. No trabalho foram utilizados como matéria prima o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) nas proporções molares de 1:1 e 3:2, que apresentaram as percentagens de 51,9% de  $\text{CaCO}_3$  e 48,1% de  $\text{TiO}_2$  na amostra 1 e 41,1% de  $\text{CaCO}_3$  e 58,9% de  $\text{TiO}_2$  para a amostra 2. As referidas amostras foram preparadas a partir da secagem em estufa por 24 horas e submetidas a tratamento térmico a  $1150^\circ\text{C}$  em 3 ciclos de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , efetuando-se a desaglomeração das partículas através de um almofariz de ágata entre os ciclos, para reduzir possíveis diferenças estequiométricas, como demonstrado na Figura 30.

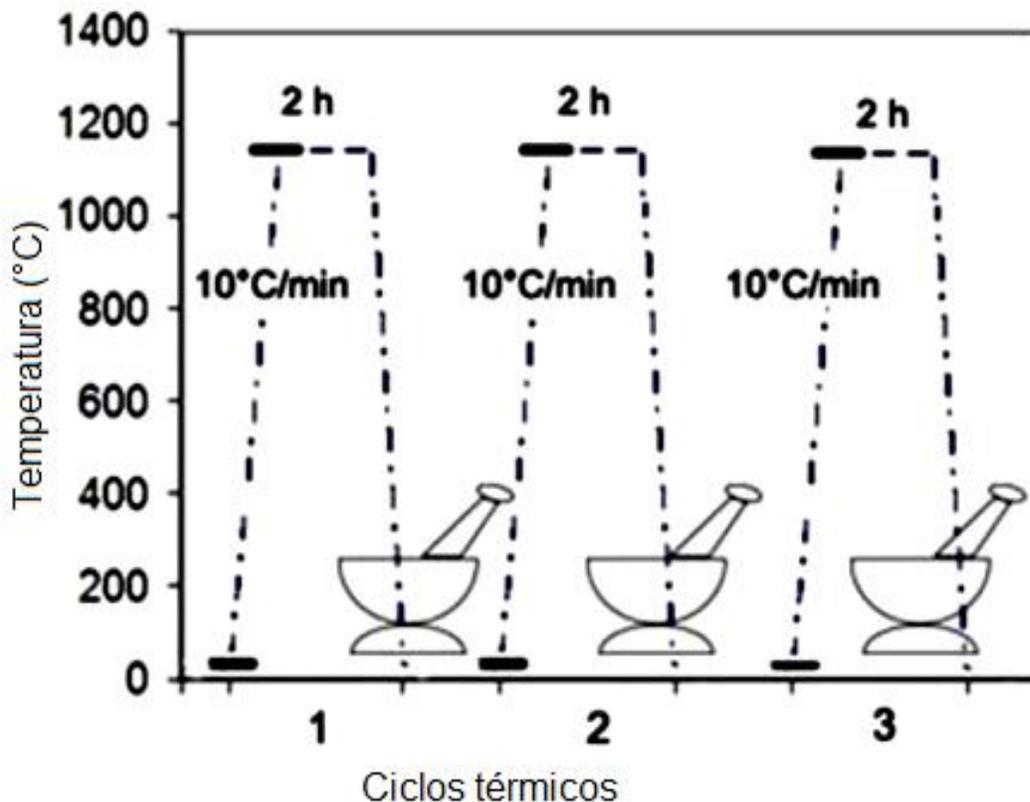


Figura 30: Ciclos de calcinação em 3 estágios seguidos de resfriamento em temperatura ambiente e desaglomeração em almofariz de ágata, (GRALIK, 2014), adaptado.

Foi realizada a análise para identificação da distribuição dos tamanhos de partícula, análises térmicas ATD e ATG, investigação das fases cristalinas, medidas de fases cristalinas (através de amostras prensadas com 22mm de diâmetro por 1 e 3mm

de altura a 100Mpa. Na Figura 31 podem ser observadas as curvas que demonstram a diferença nos tamanhos de partículas entre as amostras 1 e 2.

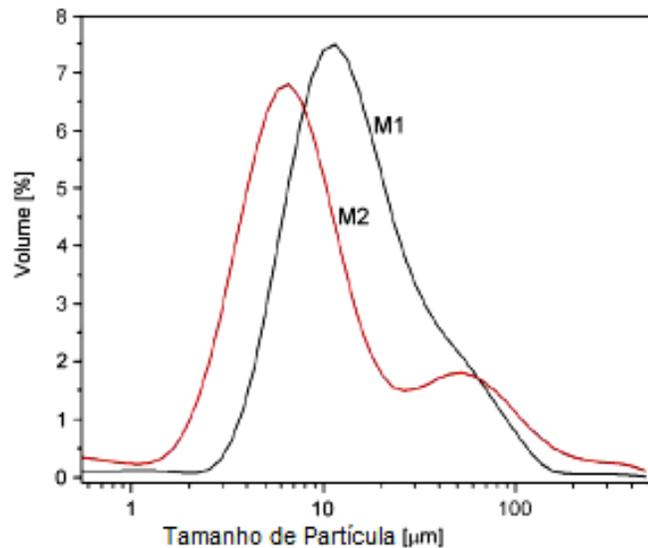


Figura 31: Distribuição do Tamanho de Partículas das amostras M1 e M2 (GRALIK, 2014) adaptado.

No mesmo trabalho, foram comparados os valores de resistividade elétrica e condutividade (Tabela 10), mostrando que a proporção molar influencia ativamente na resistividade do material. Os valores diversos de condutividade podem ter sido causados pela formação de óxido na superfície durante a síntese, o que impediu a formação completa da reação  $\text{CaO}$  e  $\text{TiO}_2$ .

Tabela 10: Valores de resistividade elétrica e condutividade a temperatura ambiente, (GRALIK, 2014), adaptado.

Composição	Proporção molar	Ciclo térmico	Resistividade [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]	Condutividade [ $\text{S/cm}$ ]
M1	1:1	C1	$1.5 \pm 0.4 \times 10^9$	$7.8 \pm 1.7 \times 10^{-10}$
		C2	$8.3 \pm 2.3 \times 10^8$	$1.4 \pm 0.3 \times 10^{-9}$
		C3	$6.0 \pm 1.6 \times 10^8$	$1.9 \pm 0.4 \times 10^{-9}$
M2	3:2	C1	$5.7 \pm 1.3 \times 10^{10}$	$2.0 \pm 0.3 \times 10^{-11}$
		C2	$2.8 \pm 0.7 \times 10^{10}$	$4.2 \pm 0.9 \times 10^{-11}$
		C3	$7.1 \pm 1.7 \times 10^{10}$	$1.6 \pm 0.3 \times 10^{-11}$

### CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

No Fluxograma apresentado na Figura 32 são demonstradas as etapas que foram seguidas no trabalho, desde a obtenção dos resíduos de casca de ovo branco e marrom, calcinado e não calcinado, até a caracterização final do titanato de cálcio sintetizado.

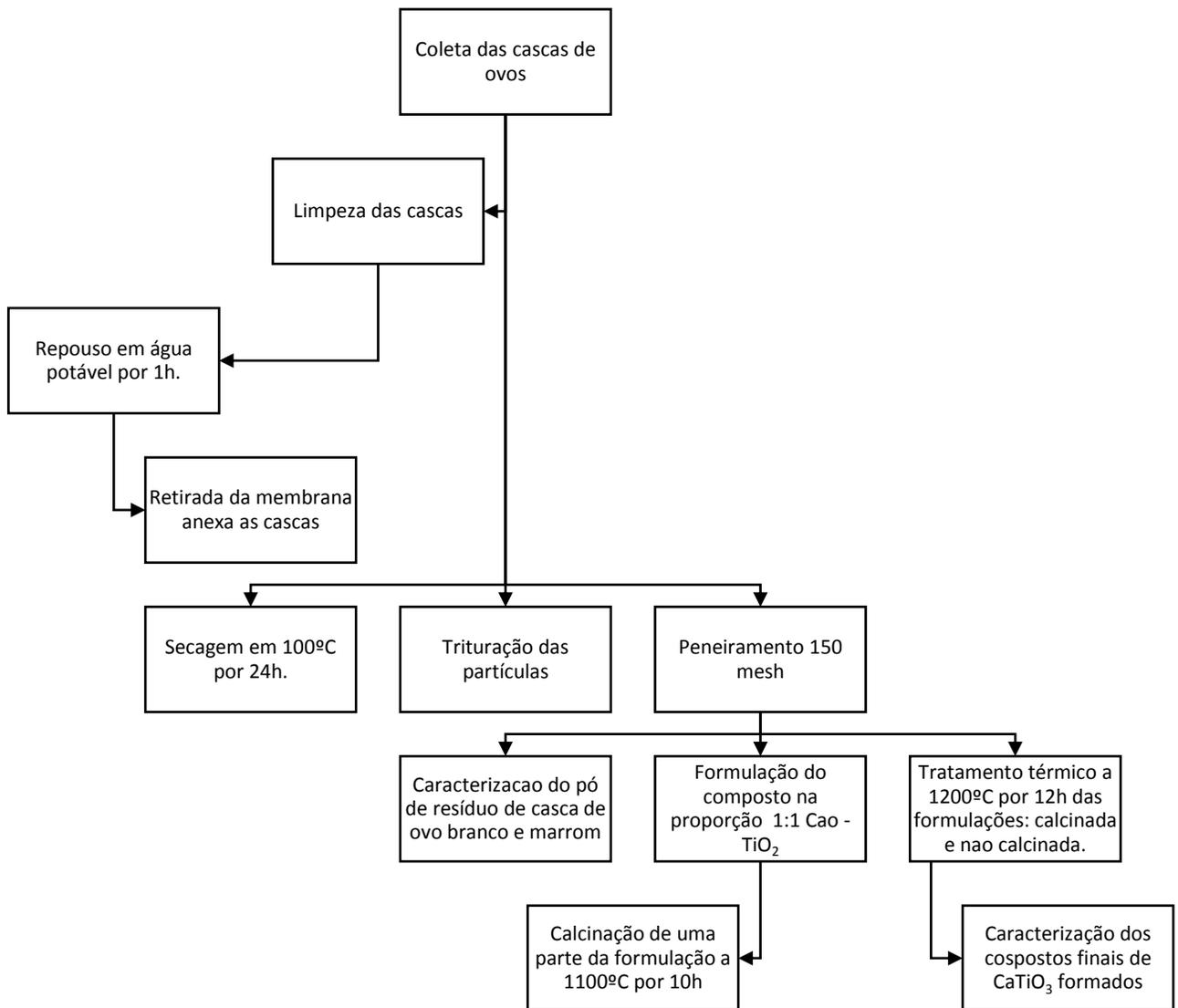


Figura 32: Fluxograma do procedimento experimental realizado no trabalho.

### 3.1. Matérias Primas

As matérias primas utilizadas nesse trabalho foram: óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), resíduo de casca de ovo galináceo branco e resíduo de casca de ovo marrom como dispostos na Figura 33. O óxido de titânio de alta pureza (99,9%) tem origem industrial. Já o resíduo de casca de ovo galináceo foi coletado nos comércios alimentícios da cidade de Campos dos Goytacazes, no estado do Rio de Janeiro – Brasil. O material foi coletado em padarias, restaurantes e supermercados da região.



Figura 33: a) Resíduo de casca de ovo branco após ser coletado; b) Resíduo de casca de ovo marrom após retirada da membrana protetora; c)  $\text{TiO}_2$  de origem comercial.

Neste trabalho foram utilizados quatro tipos de resíduos de casca de ovo galináceo, a saber:

- 1) resíduo de casca de ovo branco natural (R1);
- 2) resíduo de casca de ovo marrom natural (R2);
- 3) resíduo de casca de ovo branco calcinado (R3); e
- 4) resíduo de casca de ovo marrom calcinado (R4).

Após a coleta, as amostras dos resíduos de casca de ovo passaram por tratamentos que possibilitaram a sua utilização. Inicialmente, foi feita a limpeza dos resíduos de casca de ovo coletados e os mesmos foram deixados submersos em água fria potável por uma hora, para facilitar o manuseio. A seguir, foi retirada a membrana interna que se encontra anexa ao material mais rígido da casca de ovo. Após esse processo de limpeza e seleção, os resíduos de casca de ovo passaram por processo de

secagem numa estufa a temperatura em torno de 100°C com duração de 24 horas, que tem como objetivo eliminar a umidade presente no resíduo. O próximo passo foi a trituração e peneiramento dos resíduos de casca de ovo secos para obtenção de pó fino com granulometria < 150 mesh (< 106 µm ASTM), como mostrado na Figura 34. Parte dos pós de resíduos de casca de ovo preparados foi posteriormente calcinada a 1100 °C com duração de 10 horas em forno mufla.

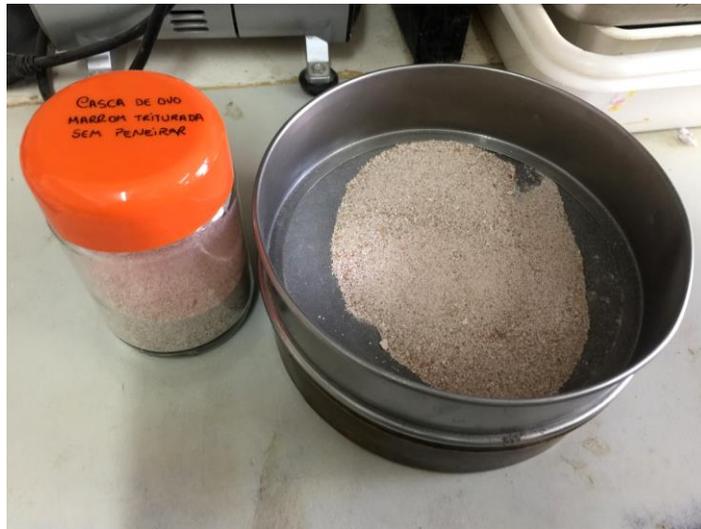


Figura 34: Peneiramento do resíduo de casca de ovo marrom.

### 3.2. Caracterização dos Resíduos de Casca de Ovo

Os resíduos de casca de ovo em forma de pó obtidos através da trituração e peneiramento passou por procedimentos de caracterização, para conhecimento e análise de suas características no que tange à sua composição química, análise granulométrica e difração de raios X.

#### 3.2.1. Análise de perda ao fogo

A análise de perda ao fogo foi determinada através da equação (1). Para tanto, foi necessária a aplicação de uma taxa de aquecimento em torno de 10°C/min com a temperatura máxima de 1000°C.

(Equação 1)

$$PF = \frac{M_s - M_c}{M_s} \times 100$$

Onde:

PF representa Perda ao Fogo;

Ms – massa da amostra seca a 110°C;

Mc – massa da amostra calcinada a 1000°C por 2 horas.

### **3.2.2. Análise morfológica**

A morfologia das partículas das matérias-primas e do material sintetizado foi observada via microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, após cobertura das partículas com uma fina camada de ouro.

### **3.2.3. Difração de raios X**

A análise mineralógica das matérias-primas em forma de pó foi feita via difração de raios X em um difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  e velocidade de varredura de 1,5°(2 $\theta$ )/min.

A identificação das fases dos minerais foi feita com o auxílio das fichas cristalográficas apresentadas nos anexos I, II, III, IV, V e VI disponibilizadas pelo ICDD (International Center for Diffraction Data).

### **3.2.4. Análise Térmica Diferencial (ATD)**

A análise térmica diferencial é importante para avaliar as reações ocorrentes no material durante o processo de síntese, quanto aos seus picos endotérmicos e exotérmicos, que indicam transformações importantes na caracterização de um material, indicando mudanças de fase, cristalização, decomposição, oxidação, desidratação, entre outras. Foram avaliadas as temperaturas entre a ambiente 25°C até cerca de 1200°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar.

### **3.2.5. Análise Térmica Gravimétrica (ATG)**

A análise termogravimétrica foi feita para identificar e analisar os processos de decomposição térmica, avaliando as modificações de massa que ocorrerão na estrutura

do material em função da temperatura. A curva de massa da amostra em função da temperatura é chamada de curva de decomposição térmica.

A análise foi feita levando em consideração uma faixa de temperatura de 30°C a 1200°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min., utilizando um fluxo de ar de 60 ml/min. durante o teste.

### 3.3. Formulação do Material de Titanato de Cálcio

Com base nos trabalhos pesquisados na literatura (Gralik, 2014), nesse trabalho, a formulação do titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) foi realizada com a utilização das seguintes matérias primas em forma de pó que são fonte de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) com origem industrial, na proporção de 1:1:

- A1 –  $\text{CaTiO}_3$  a partir de resíduo de casca de ovo branco;
- A2 -  $\text{CaTiO}_3$  a partir de resíduo de casca de ovo marrom;
- A3 -  $\text{CaTiO}_3$  a partir de resíduo de casca de ovo branco calcinado e,
- A4 -  $\text{CaTiO}_3$  a partir de resíduo de casca de ovo marrom calcinado.

### 3.4. Síntese do Titanato de Cálcio

A técnica escolhida para a síntese do  $\text{CaTiO}_3$  foi o método de síntese por reação de estado sólido. Inicialmente, as amostras de resíduos de casca de ovo branco e marrom (calcinadas e não calcinadas) e o óxido de titânio em forma de pós foram submetidos a secagem em estufa a 110 °C durante 24 h. Em seguida, as matérias-primas na proporção  $\text{TiO}_2$ :resíduo (1:1) foram misturadas num misturador de laboratório. De modo que as quatro misturas preparadas constituem nas amostras de trabalho para a etapa de síntese do material de titanato de cálcio via reação de estado sólido em alta temperatura.

As quatro amostras de trabalho (A1, A2, A3 e A4) foram submetidas a tratamento térmico a 1100 °C por 10 h em um forno mufla em atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida foi novamente submetido a tratamento térmico em torno de 1200°C com duração de 10 h, no forno mostrado na Figura 35.



Figura 35: Forno de alta temperatura usado para síntese dos materiais.

### 3.5. Caracterização do Material de Titanato de Cálcio Sintetizado

O titanato de cálcio sintetizado foi caracterizado para análise física e química utilizando técnicas de caracterização diversificadas como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho pela transformada de fourier.

Para a realização da análise de resistividade elétrica foram elaborados corpos de prova de formato de pastilha cilíndrica ( $\phi = 25$  mm), com aproximadamente 5 g de massa e 5 mm de espessura submetidos a aplicação de pressão de 100 MPa e, posteriormente submetido a tratamento térmico de 1200°C por 10 horas. As pastilhas também foram avaliadas através de análise de microscopia a laser (confocal).

A Figura 36 (a) mostra a prensa utilizada para a prensagem das pastilhas (b), com 5 toneladas, também pode ser observada na imagem a matriz utilizada para elaboração das pastilhas.

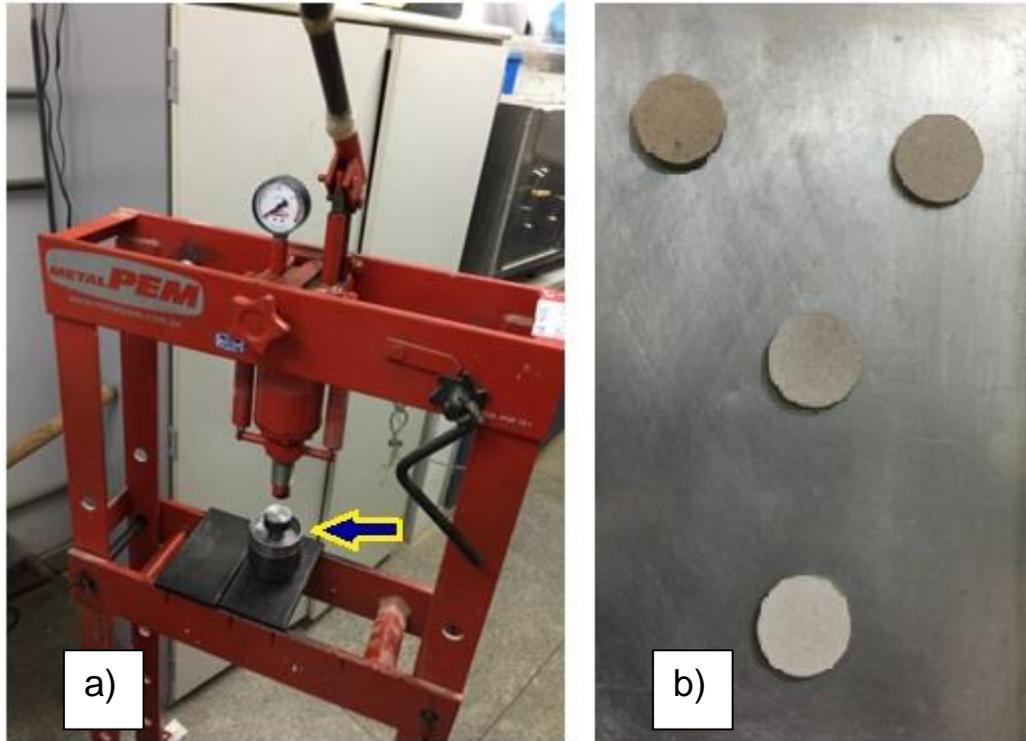


Figura 36: (a) Prensa com matriz utilizada e (b) pastilhas cilíndricas.

### 3.5.1. Difração de raios X

Análise das fases minerais dos materiais sintetizados foi feita por difração de raios X em um difratômetro convencional da marca Shimadzu, modelo EDX 700, utilizando radiação monocromática de Cu-K $\alpha$  a velocidade de 1,5 $^\circ$  (2 $\theta$ ) por minuto.

As fases cristalinas foram identificadas por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg com as seguintes fichas cristalográficas padrão JCPDS-ICDD – *Joint Comitee of Power Diffraction Standart*:

- 01-086-0174 - Calcita (CaCO<sub>3</sub>),
- 01-084-1284 - Rutilo (TiO<sub>2</sub>), 01-078-1013,
- Titanato de Cálcio (CaTiO<sub>3</sub>) e 01-074-8732 e,
- Titanato de Cálcio (CaTiO<sub>3</sub>).

### 3.5.2. Morfologia das partículas

A caracterização morfológica das amostras de  $\text{CaTiO}_3$  em forma de pó foi feita utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura de marca Shimadzu, modelo SSX-550, após metalização com uma fina camada de ouro.

O material em forma de pastilha foi analisado com o Microscópio de Varredura a Laser - Confocal (3D Measuring Laser Microscope), da marca OLYMPUS, modelo LEXT OLS4000 (Figura 37), com o objetivo de identificar fissuras, rugosidades e outras características do material ampliado pelo aparelho.

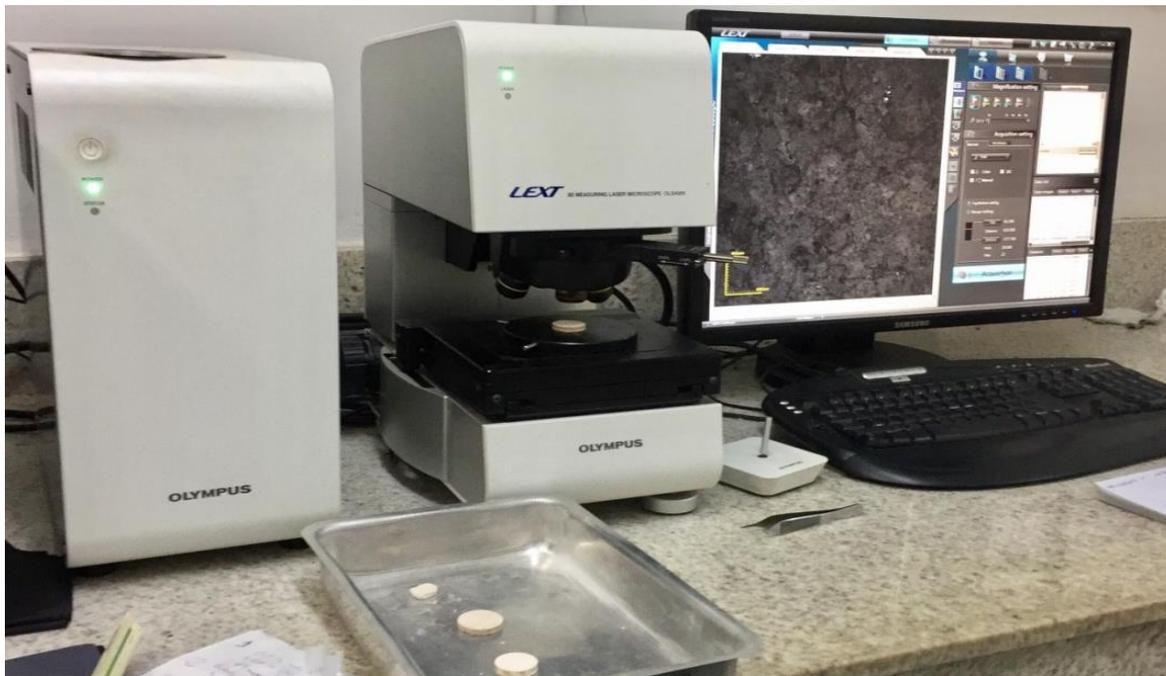


Figura 37: Aparelho de Microscopia Confocal a Laser (3D Measuring Laser Microscope, LEXT OLS4000).

### 3.5.3. Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR foi realizada utilizando um equipamento IRPrestige-21 Shimadzu, que se encontra no prédio dos Laboratórios de Materiais Avançados no Setor de Polímeros (LAMAV/SEPOL). Esta técnica foi utilizada para possibilitar a identificação de frequências vibracionais dos grupos funcionais presentes no  $\text{CaTiO}_3$  sintetizado neste trabalho, utilizando a faixa de varredura de  $40\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com amostras em pó dispersas em KBr e prensadas sob forma de pastilhas.

### 3.5.4. Densidade aparente

Foi realizado o cálculo da densidade (D) dos corpos de prova em formato cilíndrico do  $\text{CaTiO}_3$  calculando a razão entre o valor de massa seca (g) e volume ( $\text{cm}^3$ ), de acordo com a equação 2.

(Equação 2)

$$D = \frac{M}{V}$$

### 3.5.5. Análise de tamanho de cristalitos

A análise de tamanho de cristalitos foi realizada seguindo a equação 01, com o auxílio do software Origin versão 8.0 que possibilita o traçado das curvas gaussianas, para que seja feita uma comparação do material. Para a análise foram utilizados os picos de maior intensidade nos materiais analisados e comparados as fichas de identificação do material.

(Equação 3)

$$D_{hkl} = K \frac{\lambda}{B_{hkl} \times \cos(\theta_{hkl})}$$

Onde:

k = constante

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente (1,5406),

$B_{hkl}$  = largura de pico a meia altura (FWHM) e;

$\theta$  = ângulo de difração de Bragg do pico de maior altura.

### 3.5.6. Resistividade elétrica

A resistividade elétrica de volume do material sintetizado foi feita através da técnica de duas pontas. Foi empregado um multímetro HP Agilent Technologie 3458<sup>a</sup>, uma fonte de tensão programável marca Tektronix P 52520 G e duas chapas de cobre condutoras envolvendo as amostras de trabalho. De forma que a resistividade elétrica de volume ( $\rho$ ) foi determinada a partir da equação:

$$\rho = RA/L \quad (\text{Equação 4})$$

Onde R é a resistência elétrica, A é área da seção do material e L é espessura.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização dos resíduos de casca de ovo

#### 4.1.1. Difração de raios X

As Figuras 38 e 39 apresentam os difratogramas de raios X dos resíduos de casca de ovo branco e casca de ovo marrom não calcinados. Os picos dispostos em ambos os difratogramas são compatíveis com os picos de difração da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), de acordo com as fichas de identificação dos elementos, como é possível observar no Anexo I, que apresenta a ficha número 01-086-0174 ligada ao material inorgânico  $\text{CaCO}_3$ . As Figuras 40 e 41 mostram o difratograma dos resíduos de casca de ovo branco e marrom calcinados. Podem ser observadas diferenças significativas em relação aos difratogramas da matéria prima não calcinada, visto que o tratamento térmico causou a formação de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

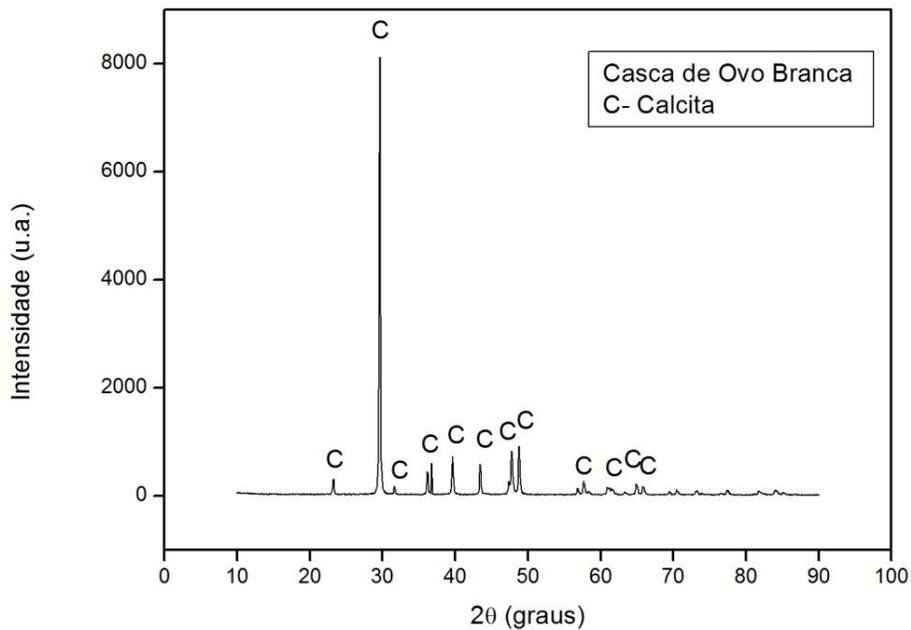


Figura 38: Difratograma do resíduo de casca de ovo branca

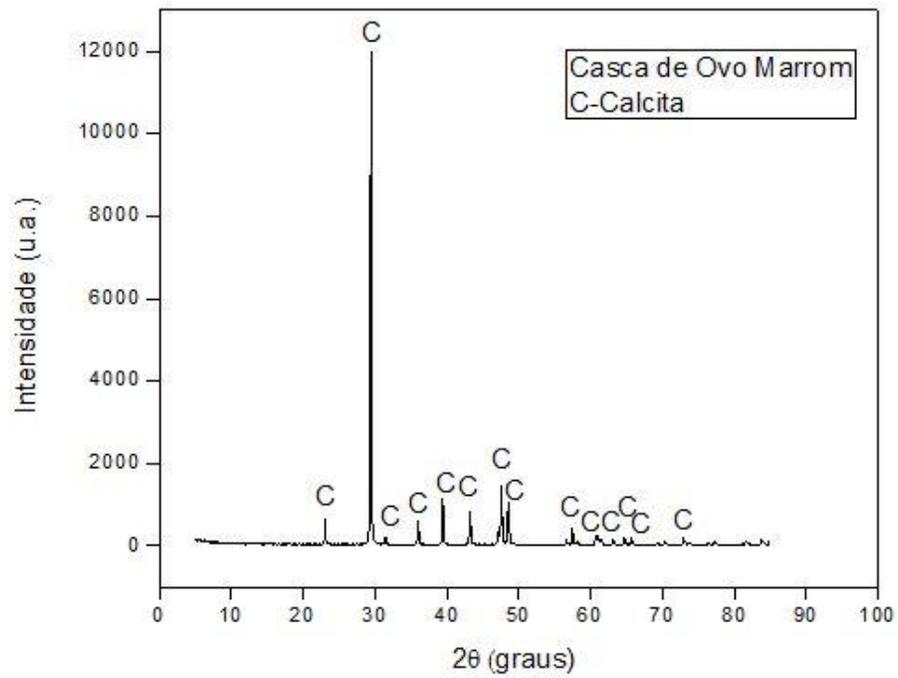


Figura 39: Difratoograma do resíduo de casca de ovo marrom

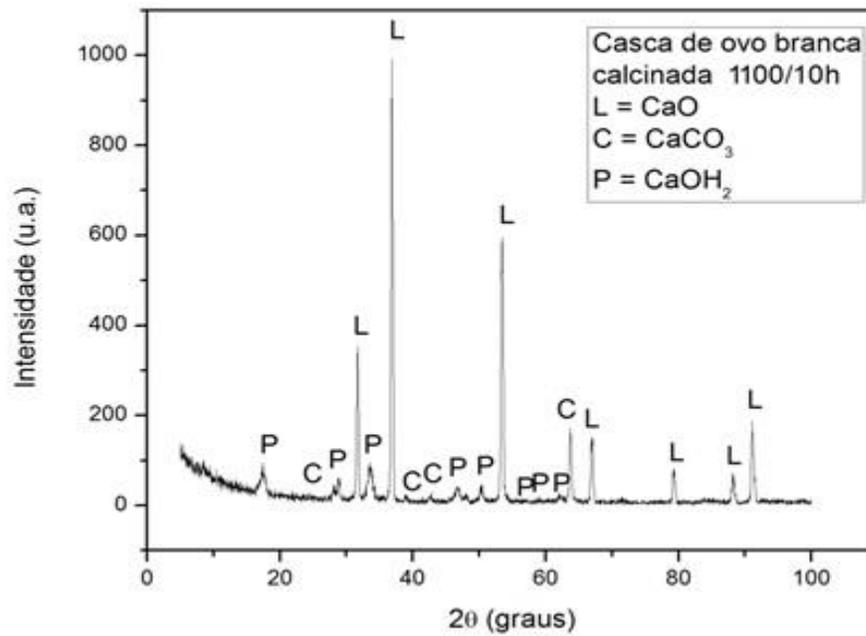


Figura 40: Difratoograma do resíduo de casca de ovo branco calcinado.

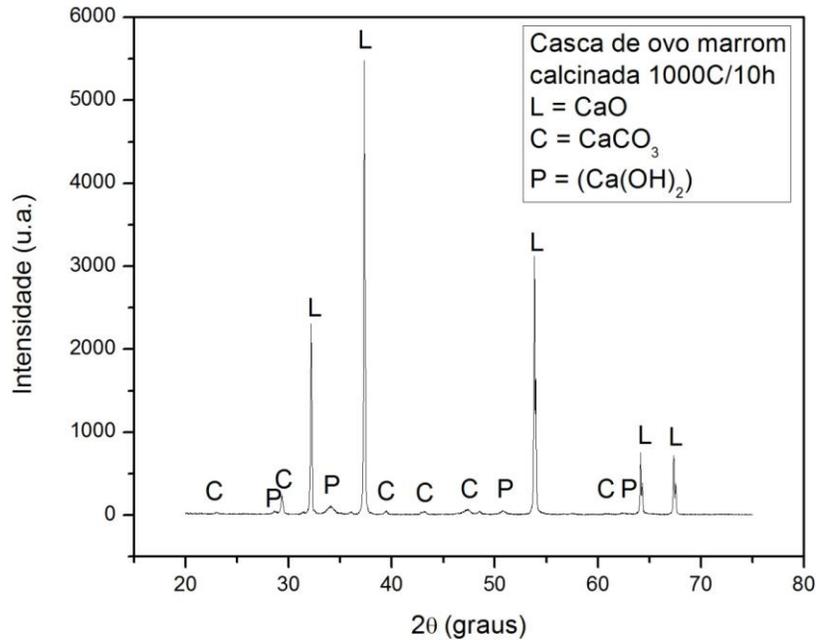


Figura 41: Difratograma do resíduo de casca de ovo marrom calcinado.

#### 4.1.2. Análise de tamanho de cristalitos

O tamanho de cristalitos dos resíduos de casca de ovo foi calculado com o auxílio do programa Origin, a partir do cálculo da largura de pico à metade do pico mais intenso do material. A Tabela 11 apresenta os valores de ângulo e FWHM utilizados para o cálculo e os respectivos tamanhos de cristalitos encontrados. As Figura 42-45 mostram os gráficos com as curvas gaussianas correspondentes ao pico da Calcita. Os resultados encontrados de tamanho de cristalito são satisfatórios para a utilização da matéria-prima na composição do material nanométrico de titanato de cálcio.

Tabela 11: Tamanho de cristalitos dos resíduos de casca de ovo usados.

Material	FWHM	Ângulo (2theta)	Cristalito (nm)
R1	0,1734	29,774	50,49
R2	0,1662	29,4425	51,61
R3	0,2842	33,3185	30,49
R4	0,1494	37,3277	58,63

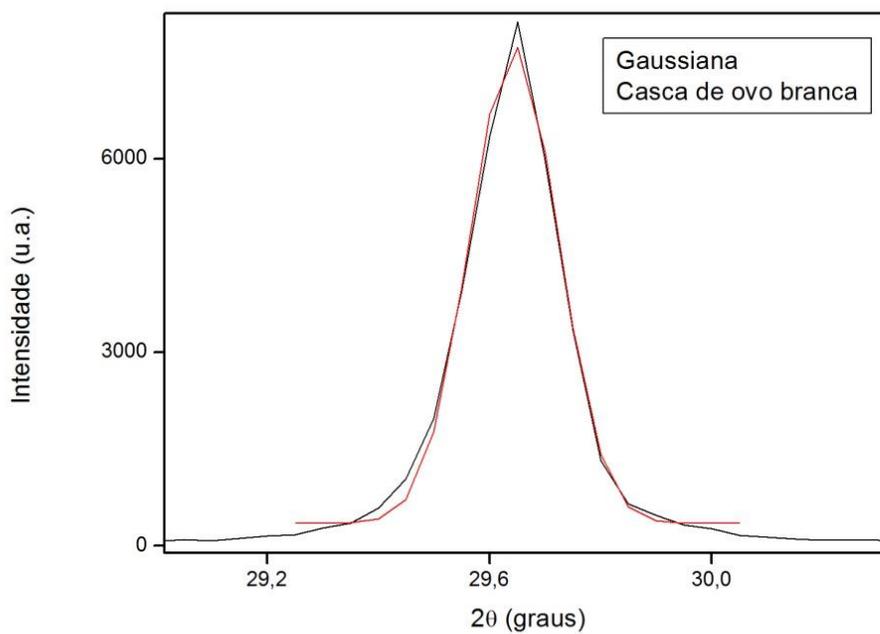


Figura 42: Curva gaussiana traçada resíduo de casca de ovo branco (R1).

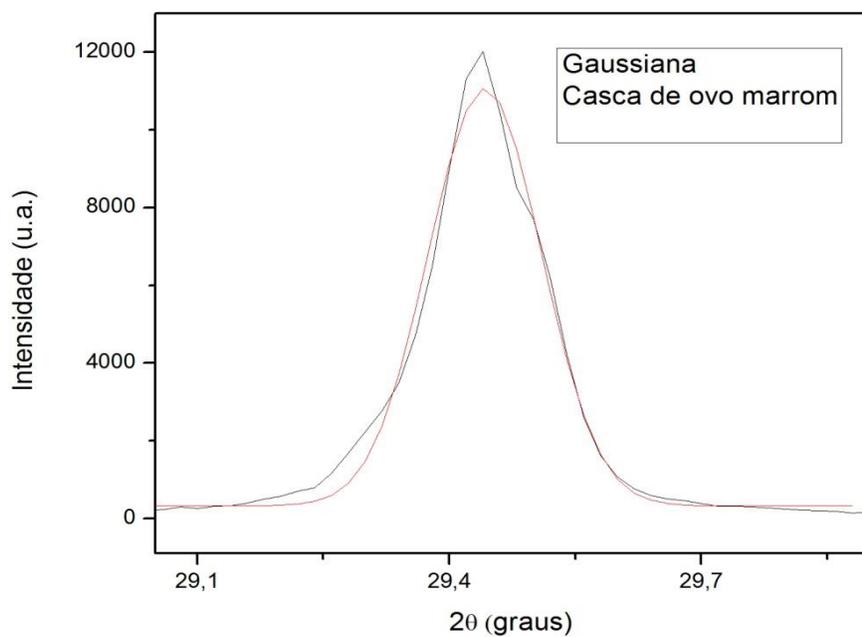


Figura 43: Curva gaussiana traçada resíduo de casca de ovo marrom (R2).

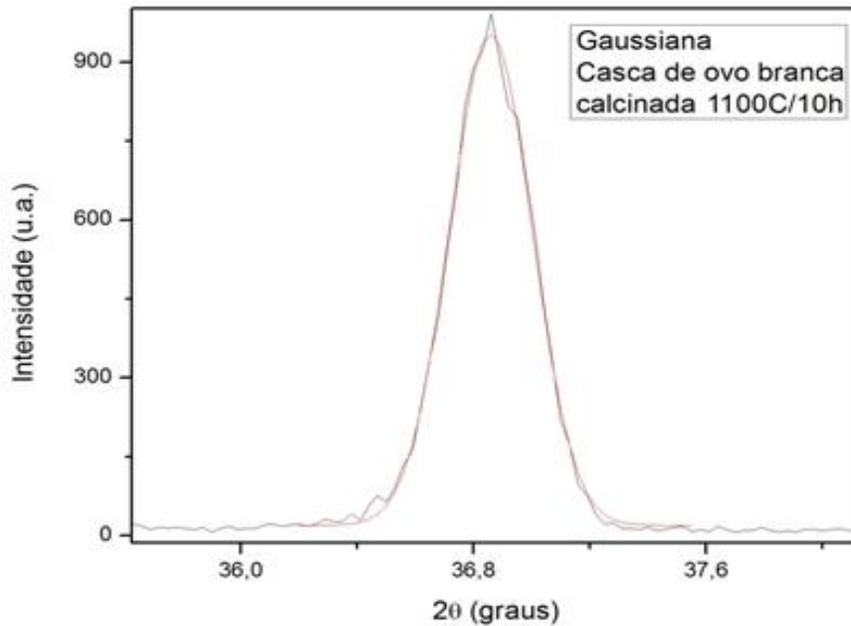


Figura 44: Curva gaussiana traçada resíduo de casca de ovo branco calcinado (R3).

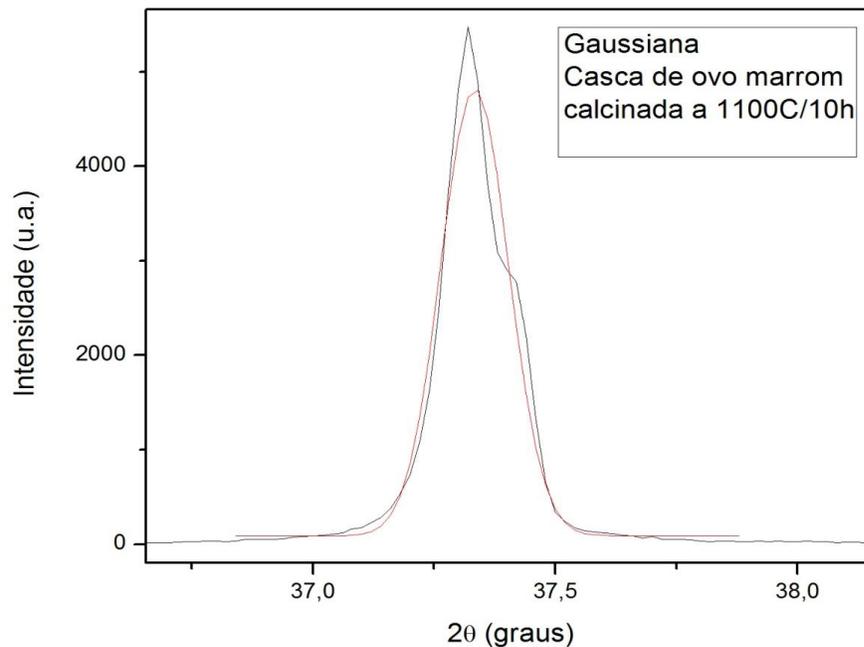


Figura 45: Curva gaussiana traçada resíduo de casca de ovo marrom calcinado (R4).

#### 4.1.3. Análise Térmica

As análises térmicas (ATD e ATG) do resíduo de casca de ovo branco e do resíduo de casca de ovo marrom não calcinados são apresentadas nas Figuras 46 e 47, respectivamente.

Na Figura 46 podem ser observadas quatro etapas de perda de massa. A primeira etapa ocorre entre 23,43°C e 256,28°C, apresentando uma perda de massa de 1,12%. A segunda etapa ocorre entre 256,28°C e 415,34°C aproximadamente, apresentando uma perda de massa de 1,93%. Entre 415,34°C e 615,40°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,85% e à 851,90°C pôde ser observada a quarta etapa com um pico endotérmico relacionado a uma perda de massa de 42,99%.

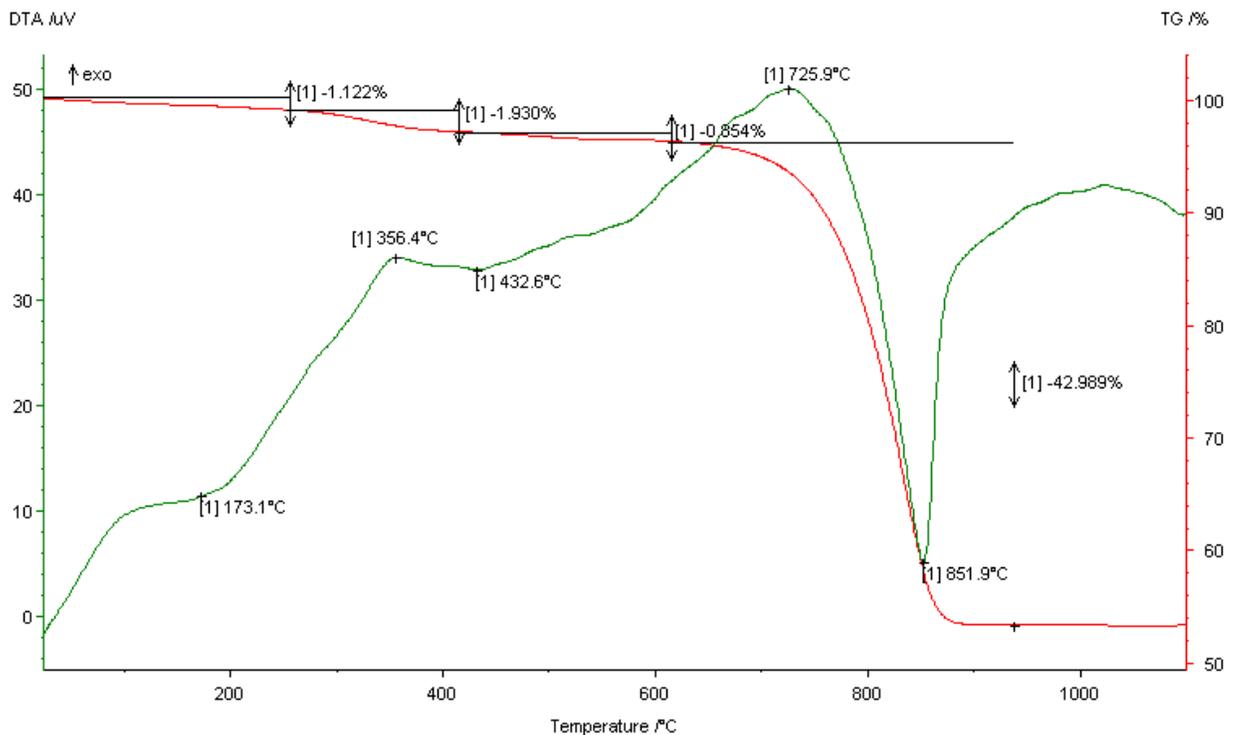


Figura 46: Análise térmica diferencial/ termogravimétrica do resíduo de casca de ovo branco.

A Figura 47 apresenta a análise térmica diferencial/ termogravimétrica do resíduo de casca de ovo marrom, onde também foram observadas quatro etapas de perda de massa, sendo a primeira entre 24,84°C e 250,54°C com uma perda de massa de 1,37%, a segunda entre 250,54°C e 409,18°C, aproximadamente, com uma perda de massa de 2,58%, a terceira entre 409,18°C e 610,34°C, aproximadamente, apresentando uma perda de massa de 0,98% e um pico endotérmico à 855,90°C com uma perda de massa de 41,27%.

O comportamento térmico de ambos resíduos de casca de ovo é muito similar com a presença de dois eventos endotérmicos acompanhados de perda de massa, no caso a evolução de água fisicamente adsorvida sobre a superfície das partículas do resíduo de casca de ovo (com perda de massa entre 1,12 – 1,37 %) e decomposição do carbonato de cálcio (com perda de massa entre 41,27 – 42,99 %). Dois pequenos eventos exotérmicos acompanhados por perda de massa em temperaturas entre 250,54 – 615,40°C estão associados à oxidação de matéria orgânica presente no resíduo de casca de ovo.

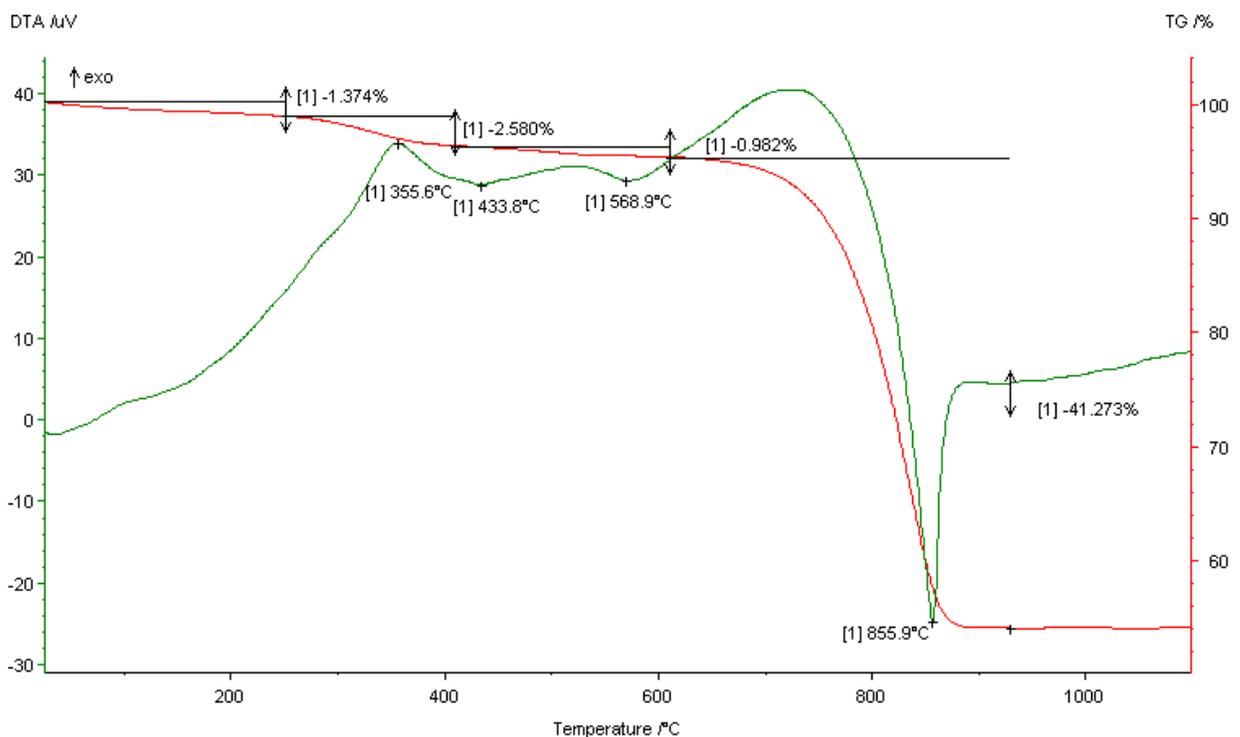


Figura 47: Análise térmica diferencial/ termogravimétrica do resíduo de casca de ovo marrom.

#### 4.1.4. Perda ao fogo

A análise de perda ao fogo das matérias-primas é apresentada na Tabela 12. Como esperado, os resultados mostram que o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) usado apresentou baixa perda ao fogo (0,10 %). Já os resíduos de casca de ovo branco e marrom não calcinados usados apresentaram valores significativos de perda ao fogo (7,24 – 12,77 %). O alto valor observado se deve a presença de matéria orgânica e, também, a decomposição da Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) através da liberação de  $\text{CO}_2$  de acordo com a representação:  $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} + \text{CO}_2$  (CUNHA, 2015).

Tabela 12: Perda ao fogo das matérias-primas.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Perda ao fogo (%)</b>
Resíduo de casca de ovo branco	12,77
Resíduo de casca de ovo marrom	7,24
Dióxido de Titânio	0,10

#### 4.1.5. Análise Morfológica

A análise morfológica das partículas do resíduo de casca de ovo foi realizada via Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV. A Figura 48 apresenta a micrografia do resíduo de casca de ovo R1 com uma ampliação de 200 vezes. É possível notar uma assimetria no tamanho de grãos, devido ao processo de beneficiamento. Na Figura 49 é demonstrada a micrografia do resíduo R2 também com aumento de 200 vezes e, pode-se notar que não há uma forma definida para as partículas.

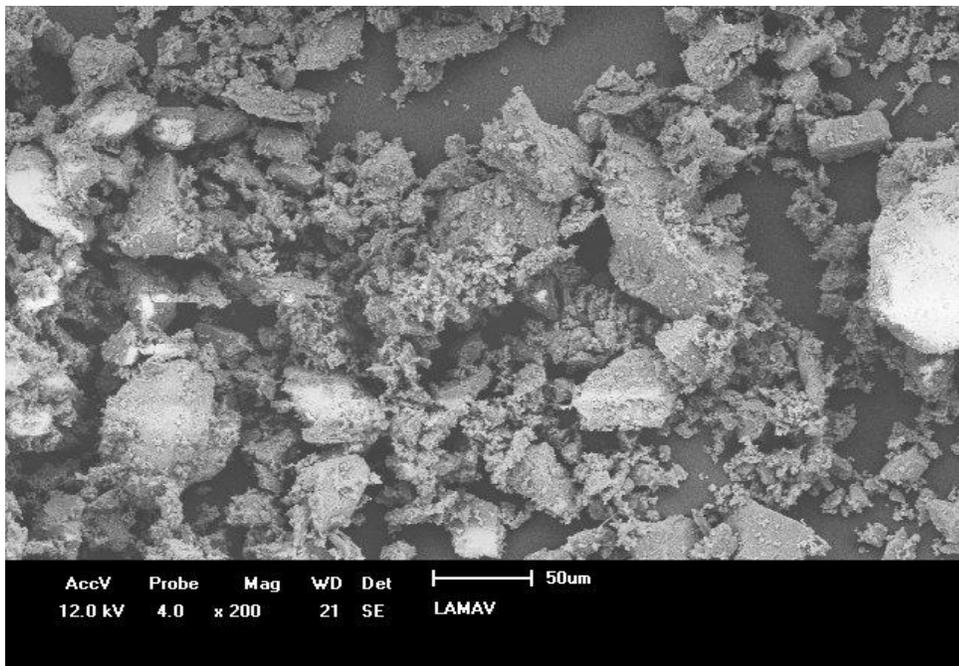


Figura 48: Micrografia do resíduo de casca de ovo branco com ampliação de 200x.

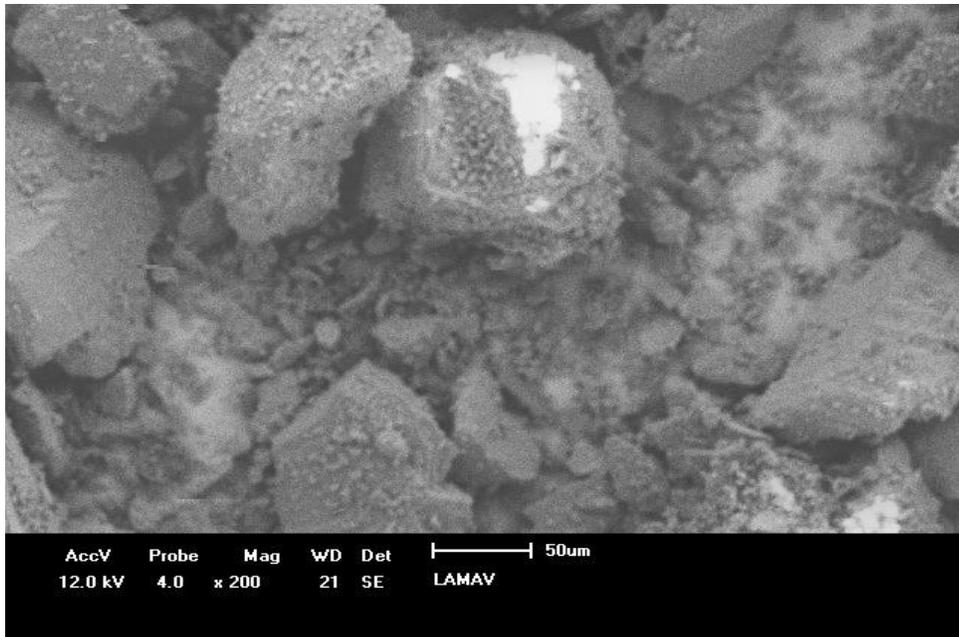


Figura 49: Micrografia do resíduo de casca de ovo branco calcinado com ampliação de 200x.

As micrografias dos resíduos R3 e R4 podem ser observadas nas Figuras 50 e 51, com ampliação da imagem de 200 e 240 vezes, respectivamente. Assim como no resíduo de casca de ovo branco, não há assimetria no tamanho aparente dos grãos e também não há uma forma definida para eles.

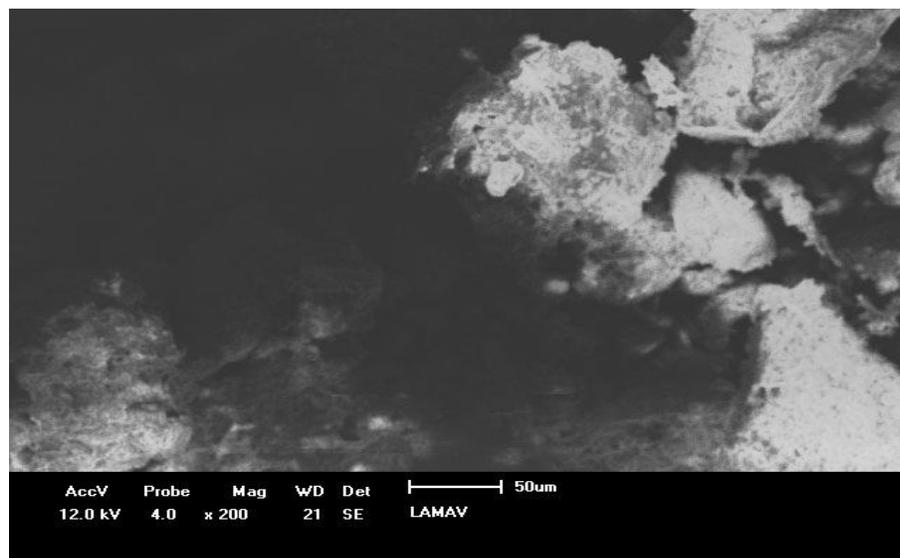


Figura 50: Micrografia do resíduo de casca de ovo marrom, com ampliação da imagem em 200x.

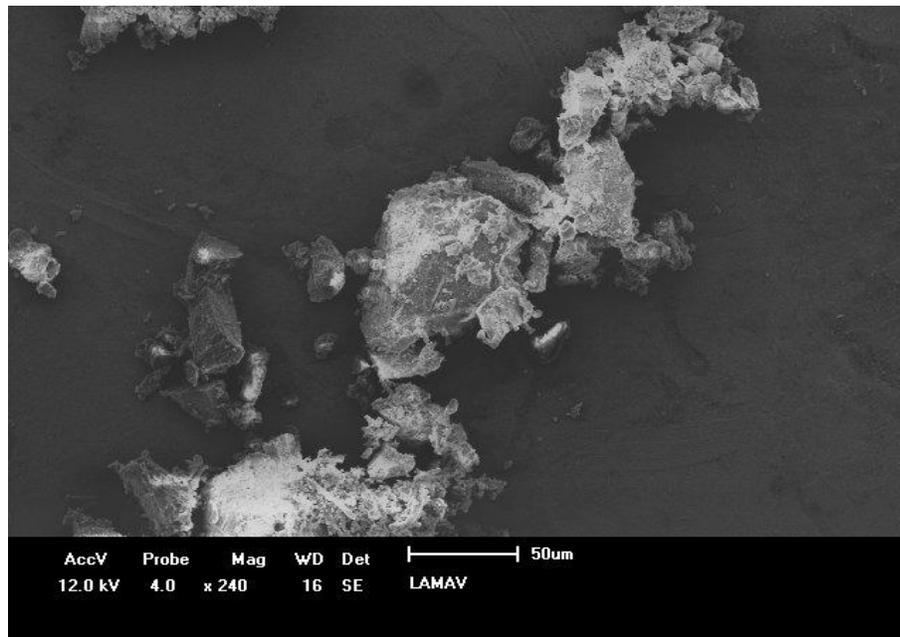


Figura 51: Micrografia do resíduo de casca de ovo marrom calcinado, com ampliação da imagem em 240x.

## 4.2. Caracterização do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

A matéria prima dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) foi submetida a análise via difração por raios X para comprovação da composição do material, análise morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura e cálculo de perda ao fogo, que apresentou valor baixo (0,1 %) devido a alta pureza do material grau técnico.

### 4.2.1. Análise via difração de raios X

A análise por difração de raios X foi elaborada com o intuito de comprovar a pureza do material, através de observação dos picos apresentados no difratograma, dispostos na Figura 52.

Todos os picos encontrados foram característicos ao rutilo (TiO<sub>2</sub>), conforme a ficha 01-084-1284 apresentada no Anexo IV, comprovando a alta pureza da matéria prima de origem laboratorial utilizada no trabalho.

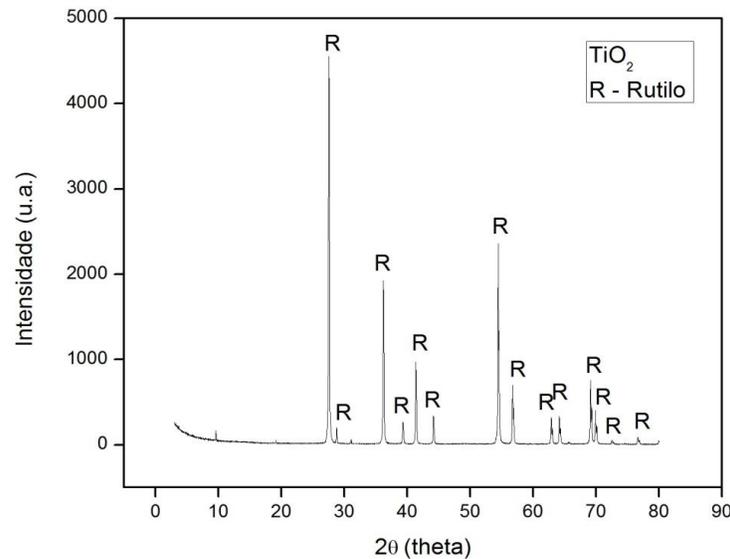


Figura 52: Difratograma de raios X da matéria prima TiO<sub>2</sub>.

#### 4.2.2. Análise de tamanho de cristalitos

A análise de tamanho de cristalito do TiO<sub>2</sub> foi realizada utilizando o pico de maior intensidade do material. Para o cálculo foi utilizada a medida da largura de pico a meia altura do pico de intensidade (Bhkl). O tamanho de cristalito encontrado foi 46,96 nm, o pico de maior intensidade foi localizado no ângulo  $2\theta = 27,48^\circ$  de acordo com a intensidade da ficha padrão 01-084-1284 disposto no Anexo IV. A Figura 53 apresenta o traçado da curva gaussiana, realizado no software Origin.

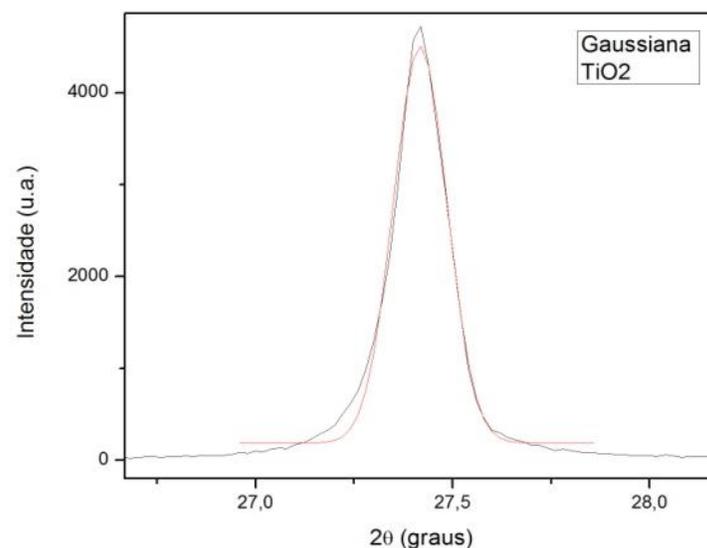


Figura 53: Curva gaussiana traçada do TiO<sub>2</sub>.

### 4.2.3. Análise Morfológica

A análise morfológica do dióxido de titânio foi realizada via microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrado na Figura 54. Por se tratar de um produto com alta pureza, obtido de laboratório químico, não são apresentadas grandes uniformidades na amostra e não se pode notar uma forma definida para os grãos formados.

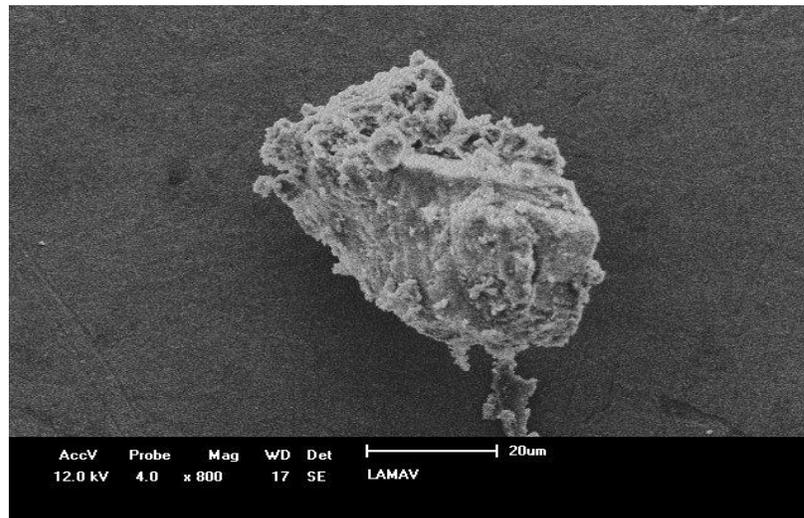


Figura 54: Morfologia do  $\text{TiO}_2$  em ampliação de 800x.

## 4.3. Caracterização do Titanato de Cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ )

### 4.3.1. Análise por difração de raios X

As Figuras 55, 56, 57 e 58 apresentam os difratogramas de raios X dos materiais de titanatos de cálcios obtidos com os resíduos de casca de ovo R1, R2, R3 e R4, respectivamente. A ficha de identificação do titanato de cálcio de número 01-078-1013 é mostrada no Anexo VI. Análise de difração de raios X indicou que os materiais sintetizados a  $1200^\circ\text{C}$  por 10 h apresentaram os picos característicos da cerâmica perovskita titanato de cálcio, independentemente do tipo de resíduo de casca de ovo utilizado. Também podem ser observados picos de rutilo não reagido em alta temperatura provenientes da composição de partida.

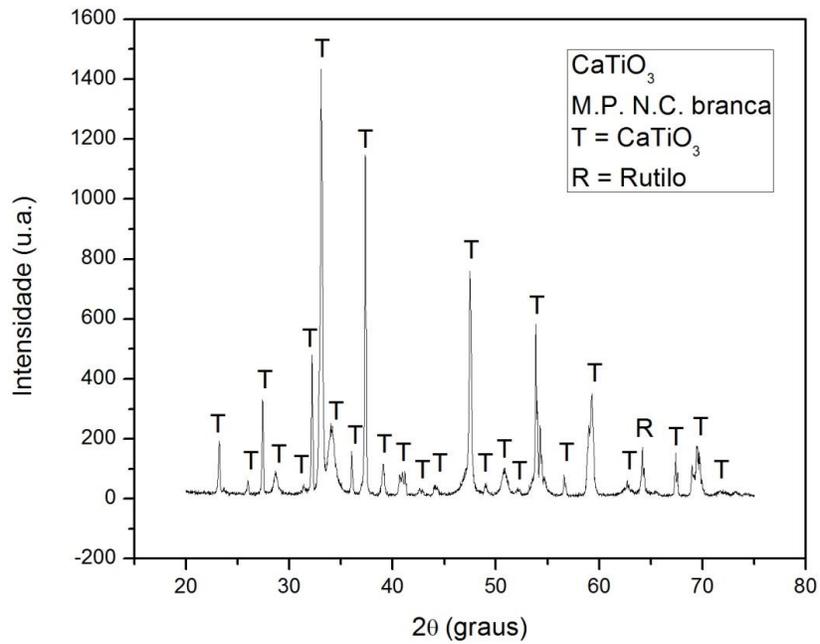


Figura 55: Difratoograma do  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo branco (R1).

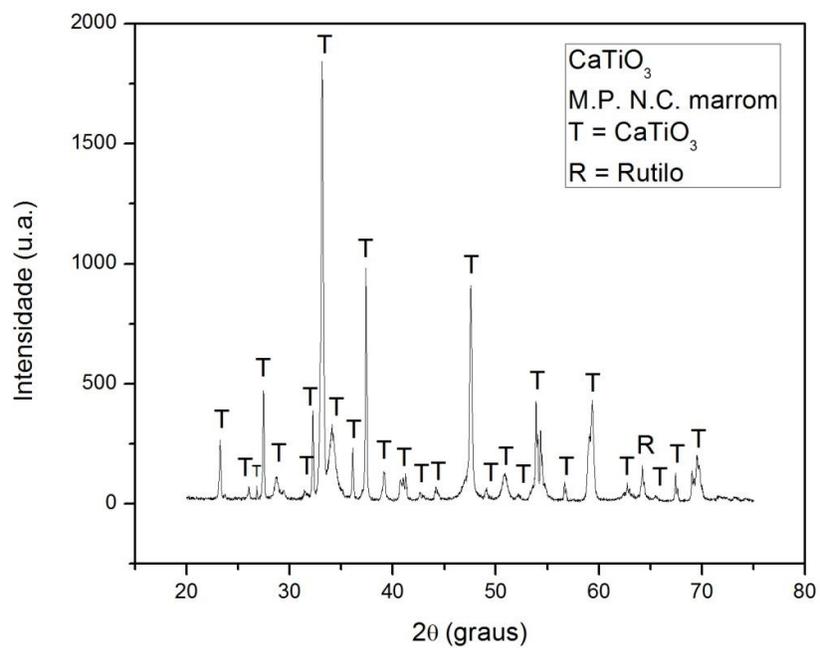


Figura 56: Difratoograma do  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo marrom (R2).

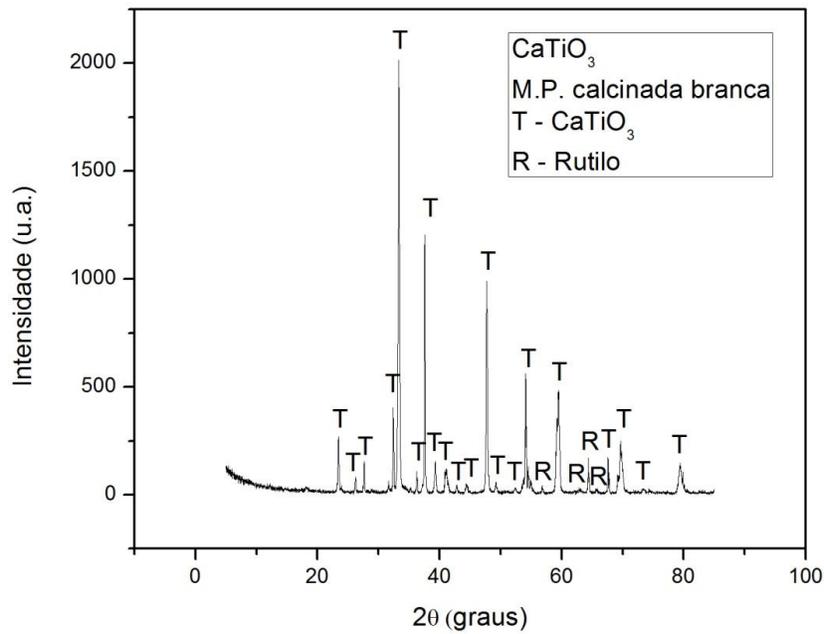


Figura 57: Difratoograma do CaTiO<sub>3</sub> obtido com resíduo de casca de ovo branco (R3).

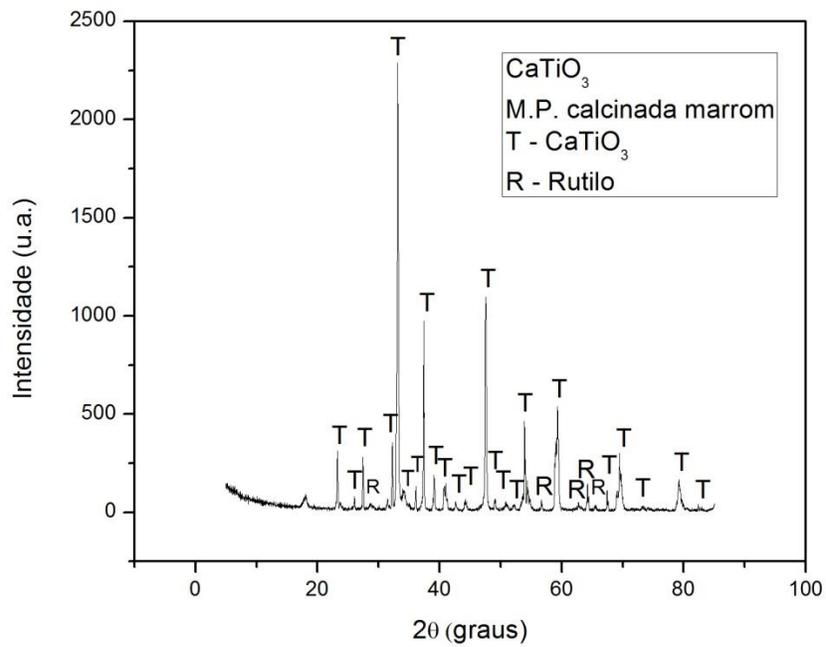


Figura 58: Difratoograma do CaTiO<sub>3</sub> obtido com resíduo de casca de ovo marrom (R4).

#### 4.3.2. Análise de tamanho de cristalitos do $\text{CaTiO}_3$

A Tabela 13 apresenta os valores de tamanho médio de cristalito calculados através da fórmula de Sherrer e ângulo ( $2\theta$ ) dos materiais de titanato de cálcio sintetizados a  $1200^\circ\text{C}/10\text{h}$ . Ressalta-se que a análise de tamanho de cristalito foi realizada utilizando o pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X dos titanato de cálcio sinterizados. Para o cálculo foi utilizada a medida da largura de pico a meia altura do pico de intensidade (Bhkl). As Figuras 59, 60, 61 e 62 mostram o difratograma de raios X com a curva gaussiana dos titanato de cálcio sinterizados.

Os resultados da Tabela 13 mostram que o tamanho médio de cristalito dos materiais de titanato de cálcio sintetizados foi na faixa entre 26,64 a 30,49 nm. Este resultado é muito importante devido a obtenção de pós nanoestruturados de titanato de cálcio, que é de alto interesse prático em aplicações no campo das eletrocerâmicas. Nota-se também que o tipo de resíduo de casca de ovo usado (branco ou marrom; calcinado ou não calcinado) teve pouca influência no tamanho médio de cristalito do material de titanato de cálcio.

Tabela 13: Tamanho médio de cristalito e ângulo das amostras sintetizadas.

<b>Material</b>	<b>FWHM</b>	<b><math>2\theta</math> (°)</b>	<b>Cristalito (nm)</b>
A1	0,2915	33,08	29,70
A2	0,2921	33,16	26,64
A3	0,2842	33,31	30,49
A4	0,2854	33,13	30,34

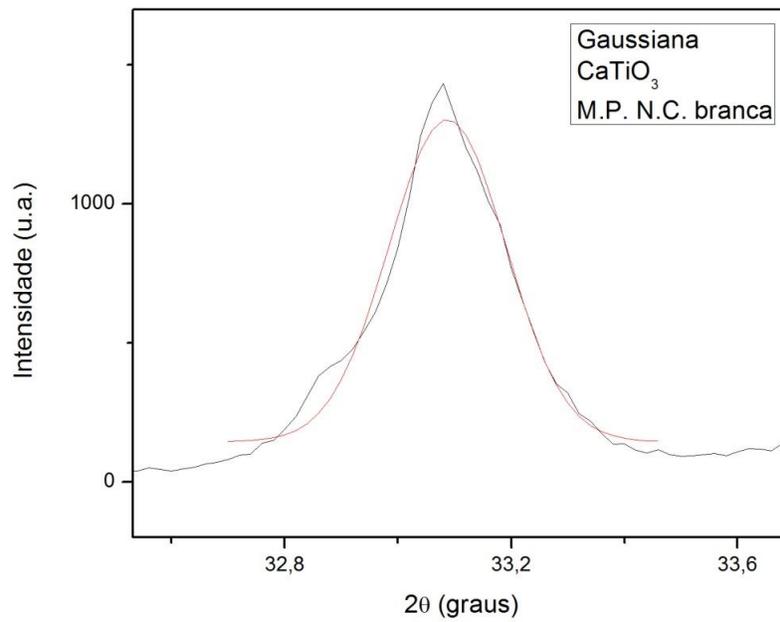


Figura 59: Curva gaussiana -  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo branco não calcinado.

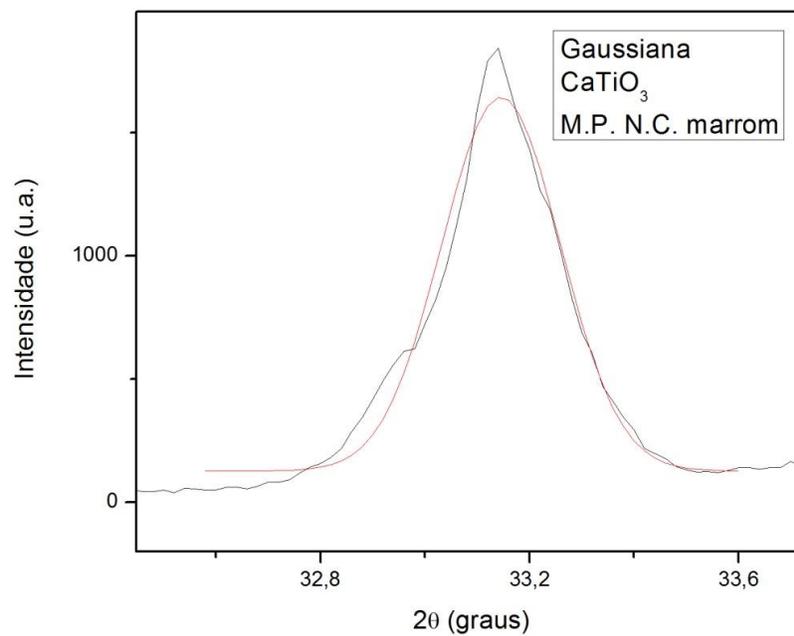


Figura 60: Curva gaussiana -  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo marrom não calcinado.

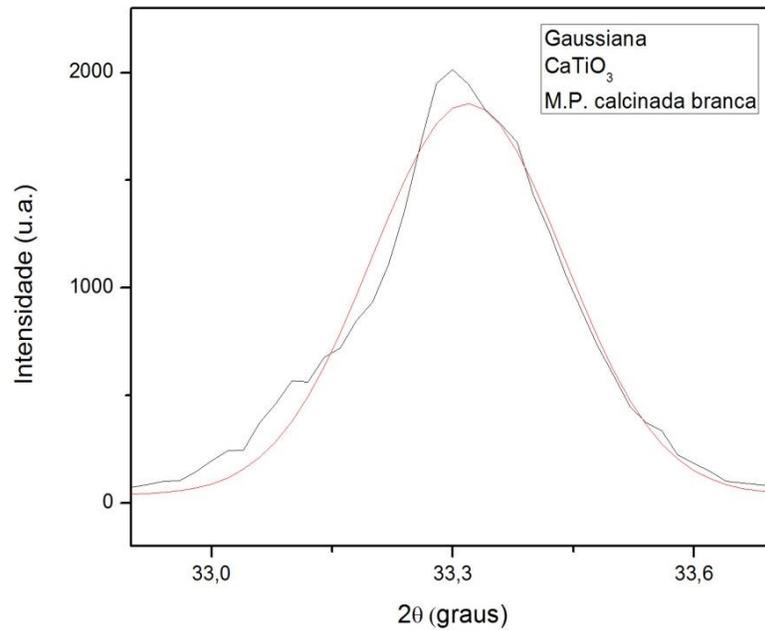


Figura 61: Curva gaussiana -  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo branco calcinado.

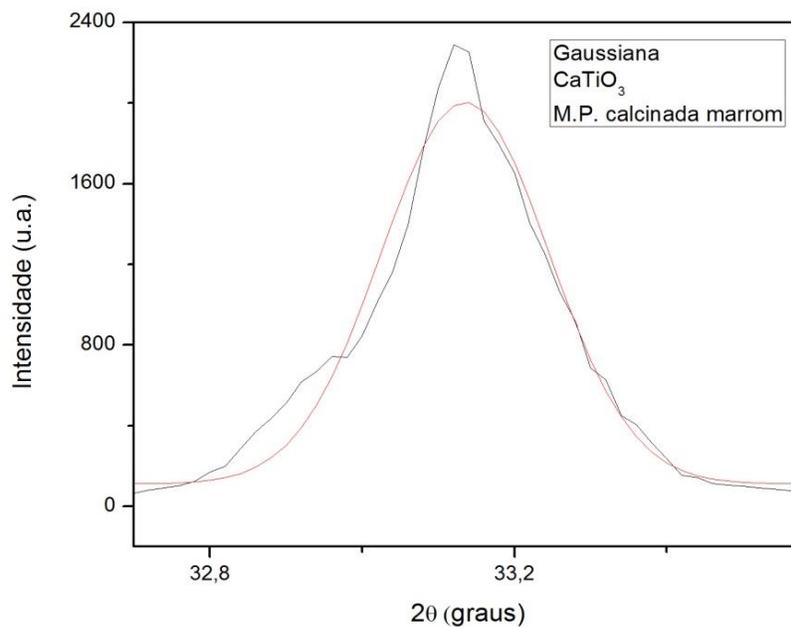


Figura 62: Curva gaussiana -  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo marrom calcinado.

#### 4.3.3. Análise Morfológica

A análise morfológica dos pós de titanato de cálcio sintetizados foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram feitas diversas

ampliações no material com o objetivo de analisar as diferenças no aglomeramento, tamanho e formato dos grãos.

A Figura 63 apresenta a imagem ampliada em 35 vezes do titanato de cálcio elaborado com o resíduo de casca de ovo branco calcinado. Pode ser observada uma assimetria no aglomerado de grãos, mostrando que os grãos não estão distribuídos uniformemente na amostra em pó, o que pode ser atribuído ao modo de preparo das amostras e método de síntese do material.

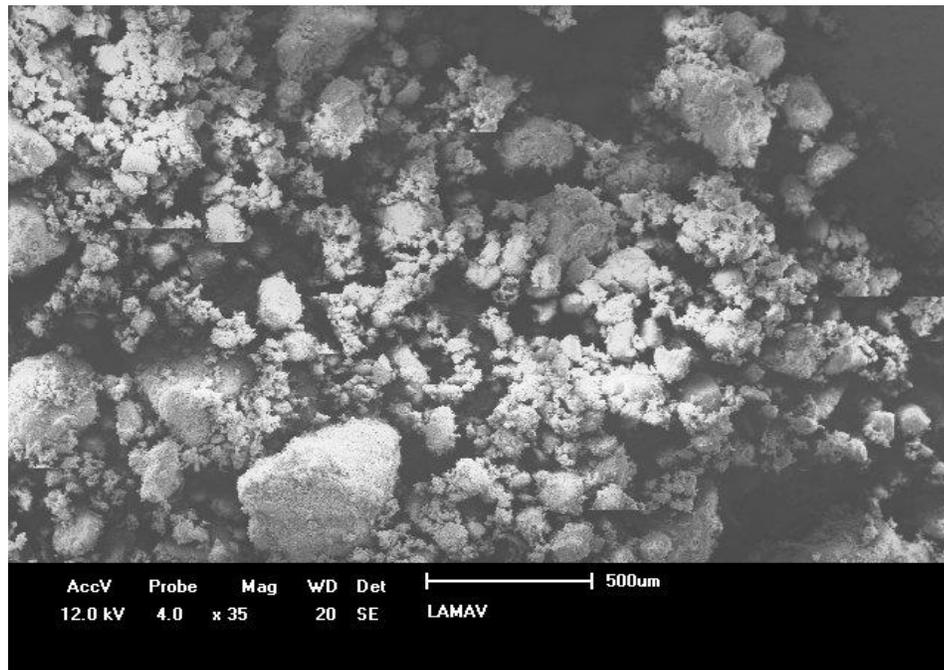


Figura 63: MEV das partículas de  $\text{CaTiO}_3$  obtido com o resíduo de casca de ovo branco calcinado. Ampliação de 35x.

A Figura 64 mostra o mesmo material de  $\text{CaTiO}_3$  elaborado com o resíduo de casca de ovo branco calcinado, com ampliação de 3000 vezes. Apesar da qualidade da imagem que parece ter baixa resolução, os tamanhos de partículas são, aparentemente, mais uniformes. No entanto não se pode ver uma forma definida para a amostra devido a aglomeração das partículas individuais.

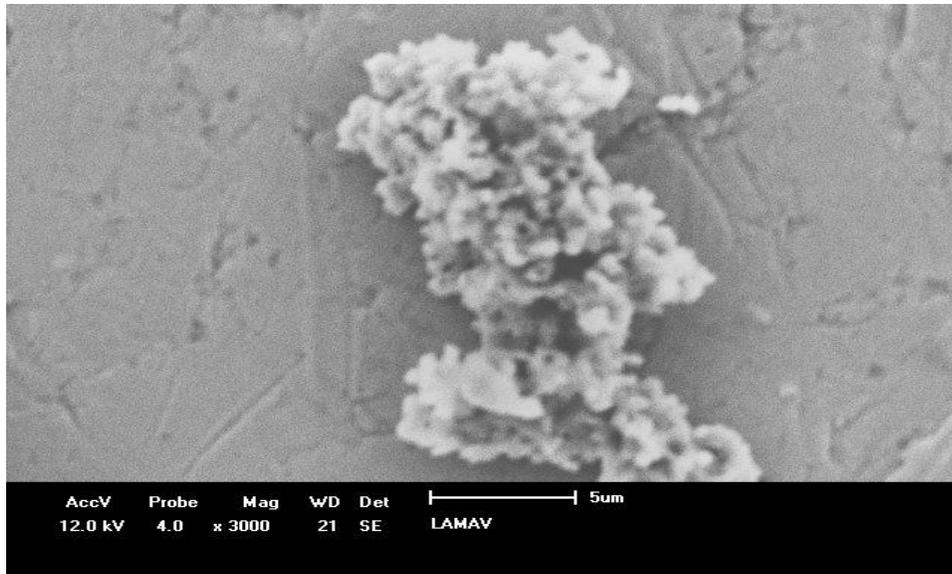


Figura 64: MEV das partículas de  $\text{CaTiO}_3$  obtido com o resíduo de casca de ovo branco calcinada. Ampliação de 3000x.

A Figura 65 apresenta a micrografia do titanato de cálcio obtido com resíduo de casca de ovo marrom. Não foram observadas diferenças significativas em relação ao  $\text{CaTiO}_3$  obtido com uso de resíduo de casca de ovo branco, podendo-se também observar uniformidade nos tamanhos de grãos. Na Figura 66 é apresentado o mesmo material com uma ampliação maior, de 3000 vezes. É possível observar um formato irregular no grão de  $\text{CaTiO}_3$ .

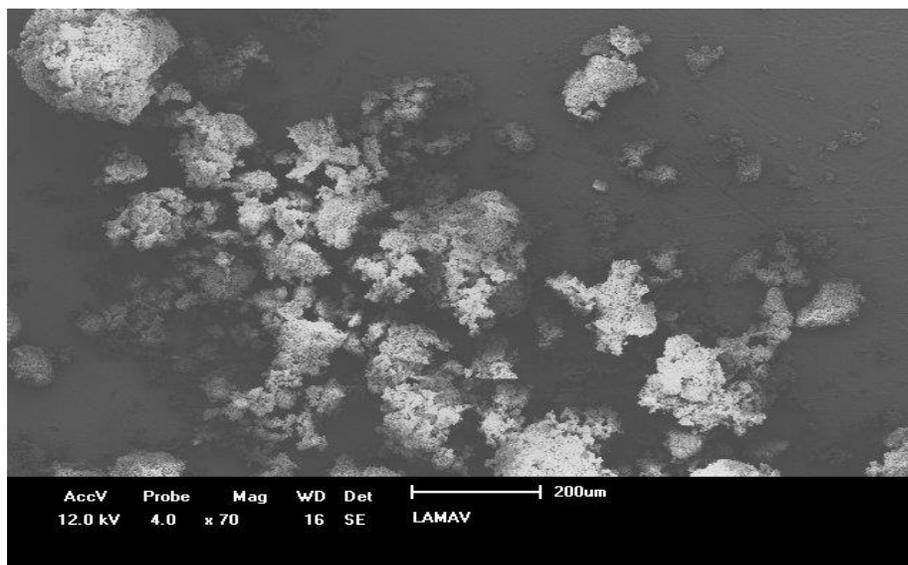


Figura 65: MEV das partículas de  $\text{CaTiO}_3$  obtido com o resíduo de casca de ovo marrom. Ampliação de 70x.

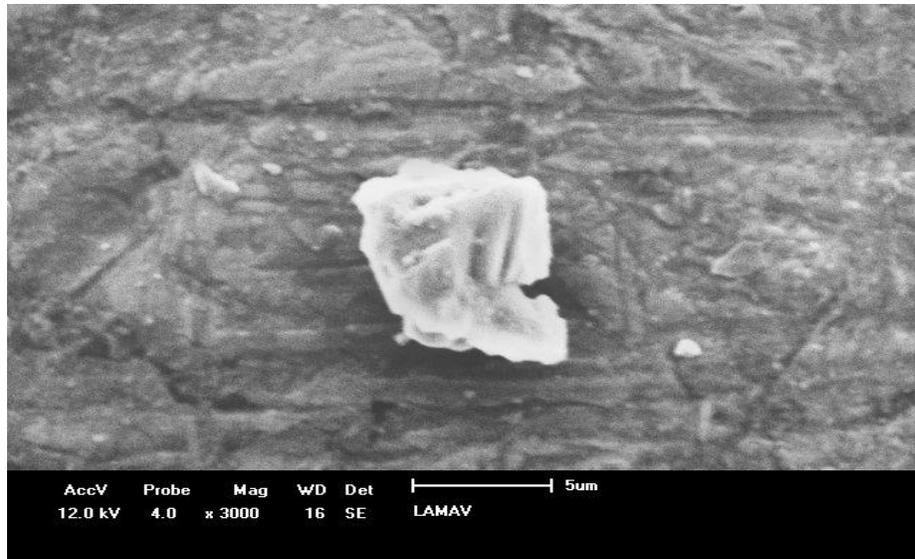


Figura 66: MEV das partículas de  $\text{CaTiO}_3$  obtido com o resíduo de casca de ovo marrom. Ampliação de 3000x.

#### 4.3.4. Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 67, 68, 69 e 70 mostram os resultados das análises de espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR) obtidos para amostras de  $\text{CaTiO}_3$  sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$  em uma região de  $40\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  no infravermelho, sob forma de pastilhas cilíndricas. Estes espectogramas identificam as bandas de vibração observadas no infravermelho. As bandas O-H localizadas em torno de  $3600\text{cm}^{-1}$  e  $1600\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionadas a adsorção de água na superfície das partículas, decorrentes do tratamento térmico e/ou na preparação das pastilhas com KBr que foram utilizadas na realização das análises. A definição de bandas M-O intensas em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$  sugere formação de fase cristalina, onde é relacionado ao estiramento Ti-O na qual os cátions  $\text{Ti}^{4+}$  se organizam em forma octaédrica. Os espectogramas apresentam ruído entre  $1300\text{cm}^{-1}$  e  $1400\text{cm}^{-1}$  que não devem ser considerados e é importante destacar que não foram apresentadas divergências consideráveis entre as amostras.

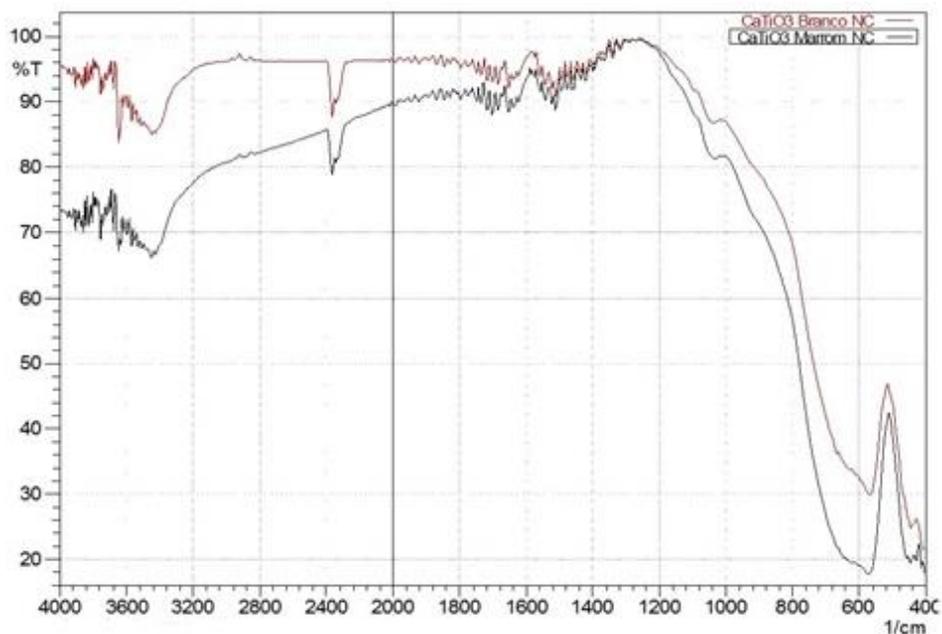


Figura 67: Espectogramas - CaTiO<sub>3</sub> obtido com uso de resíduos de casca de ovo branco e marrom não calcinados.

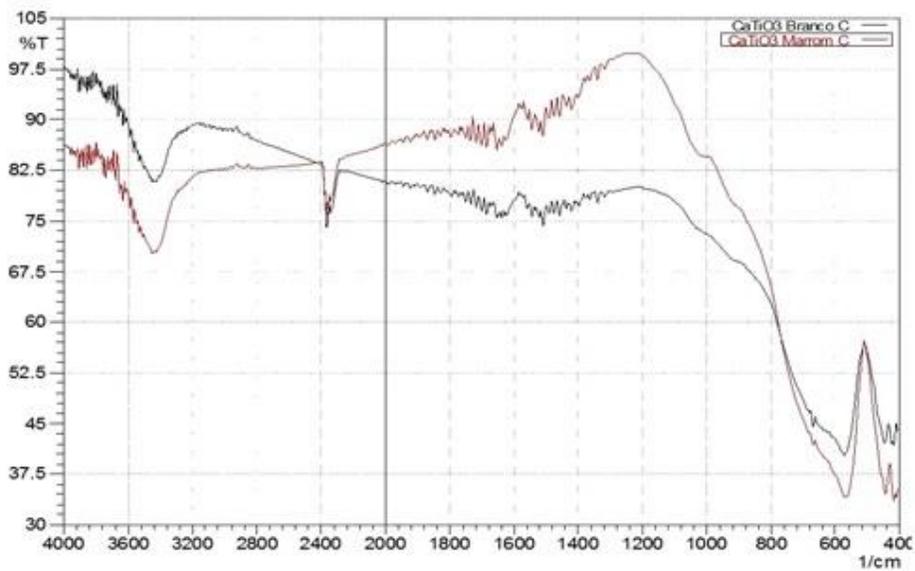


Figura 68: Espectogramas - CaTiO<sub>3</sub> obtido com uso de resíduos de casca de ovo branco e marrom calcinados.

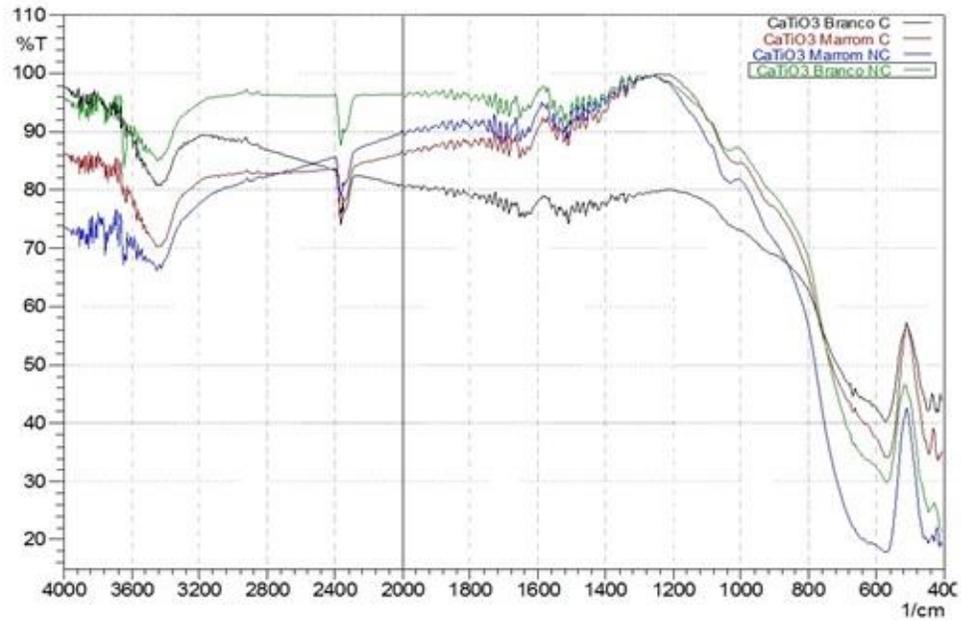


Figura 69: Espectogramas -  $\text{CaTiO}_3$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$  com uso de resíduos de casca de ovo branco e marrom calcinados e não calcinados.

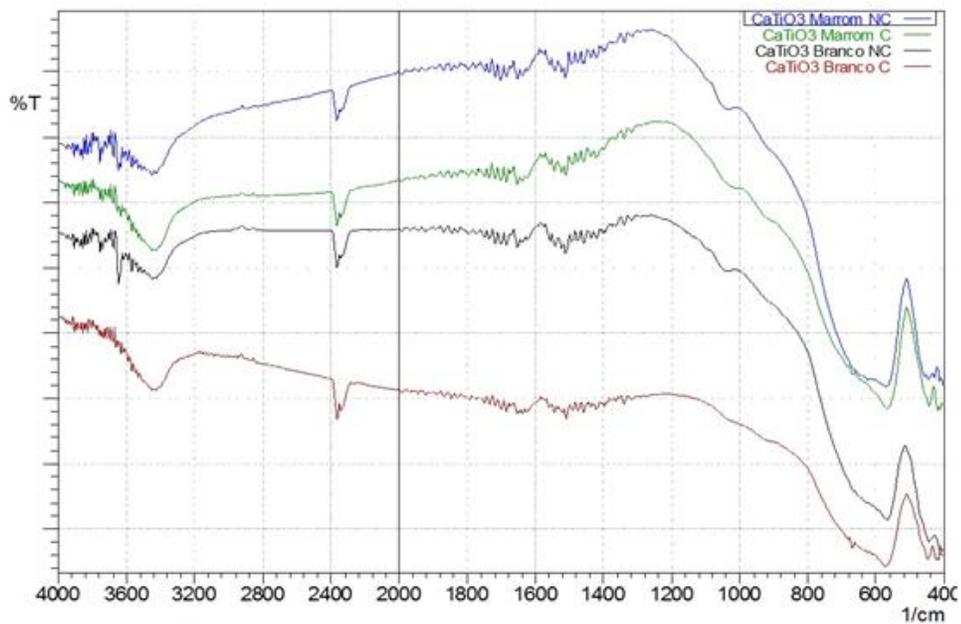


Figura 70: Espectogramas -  $\text{CaTiO}_3$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$  com uso de resíduos de casca de ovo branco e marrom calcinados e não calcinados (bandas afastadas no eixo vertical para facilitar a interpretação).

#### 4.4. Caracterização das pastilhas sinterizadas

##### 4.4.1. Análise da microestrutura via microscopia confocal

A análise microestrutural via microscopia confocal (Figuras 71-76) foi realizada na superfície das pastilhas de  $\text{CaTiO}_3$  sinterizadas a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 h preparadas com resíduos de casca de ovo branco e marrom. As micrografias revelaram em todas as amostras a presença de trincas e alta porosidade, provavelmente devido ao processo de fabricação das pastilhas empregado.

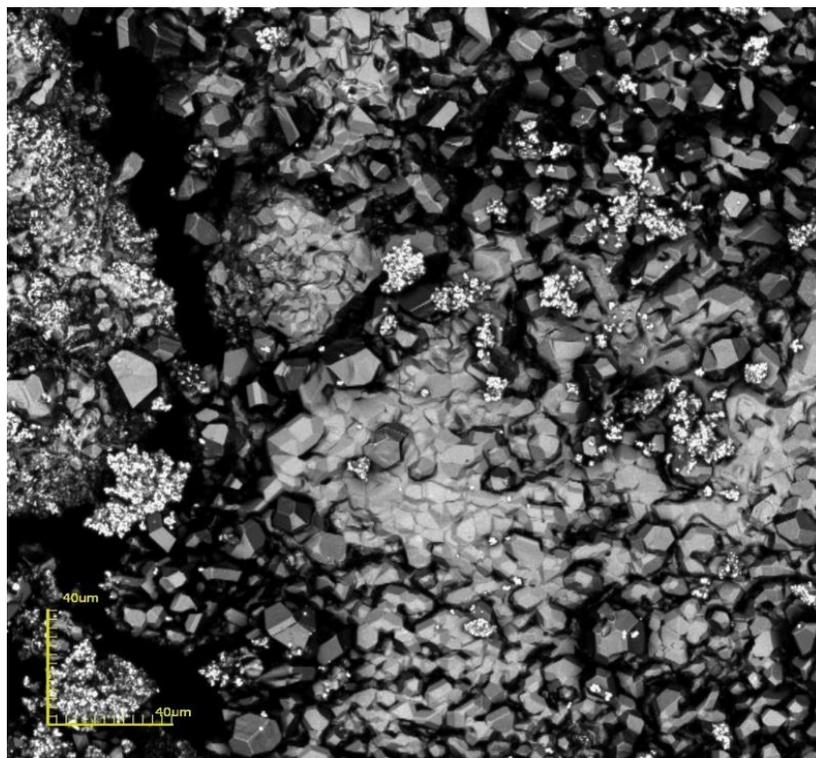


Figura 71: Micrografia confocal a laser do  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo branco calcinado com aumento de 1075x.

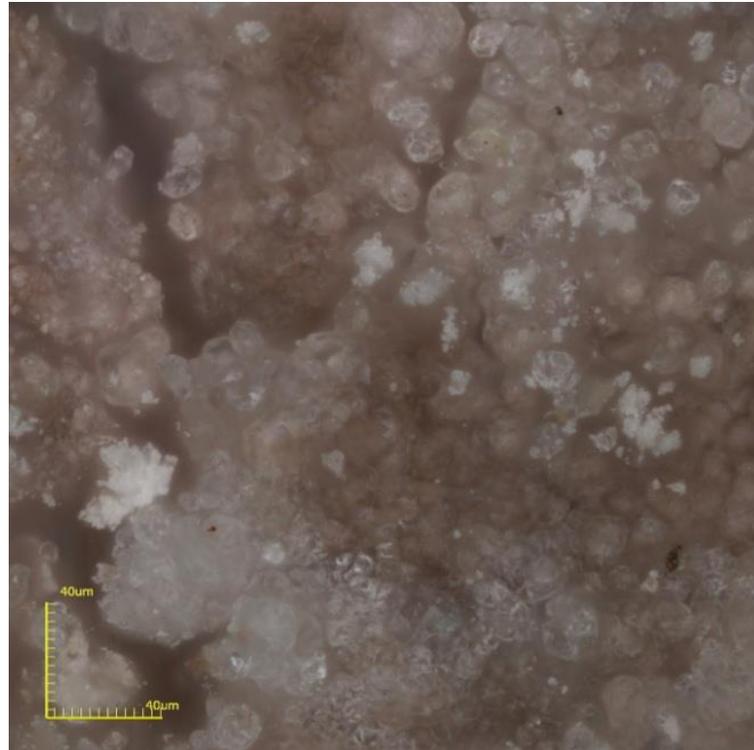


Figura 72: Micrografia confocal a laser do  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo branco calcinado.

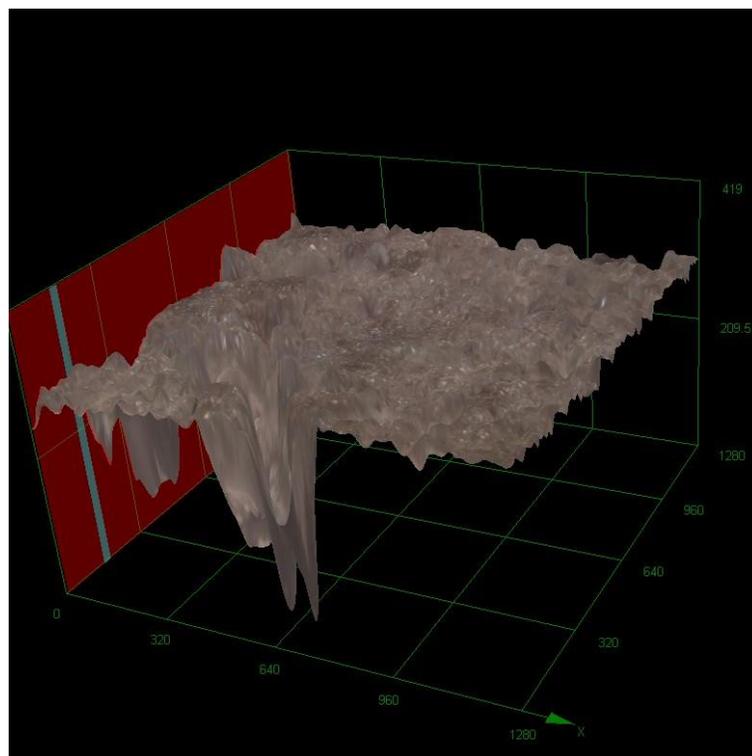


Figura 73: Micrografia confocal a laser em 3D do  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo branco calcinado.

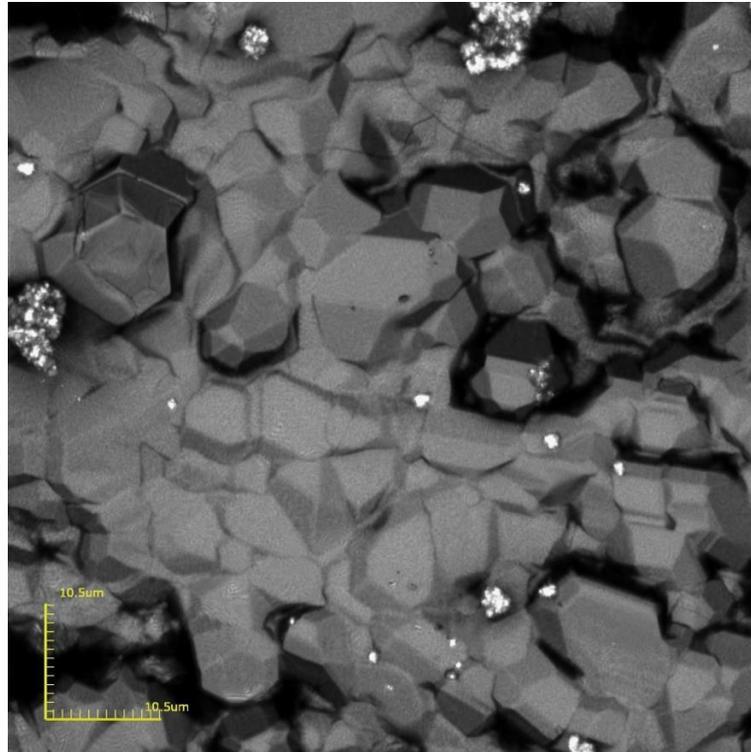


Figura 74: Micrografia confocal a laser de  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo branco calcinado com aumento de 4059x.

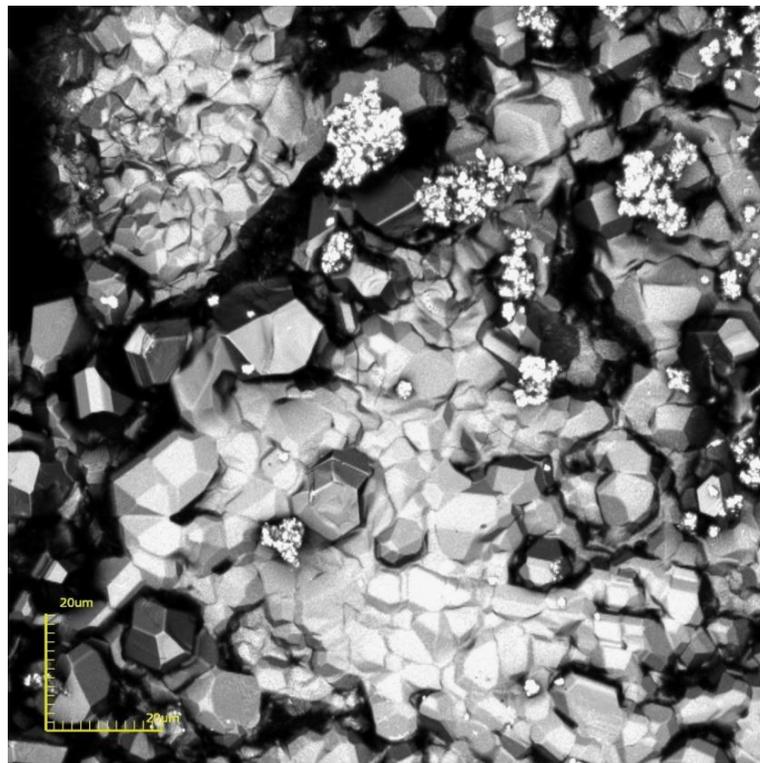


Figura 75: Micrografia confocal a laser de  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo branco calcinado com aumento de 2136x.

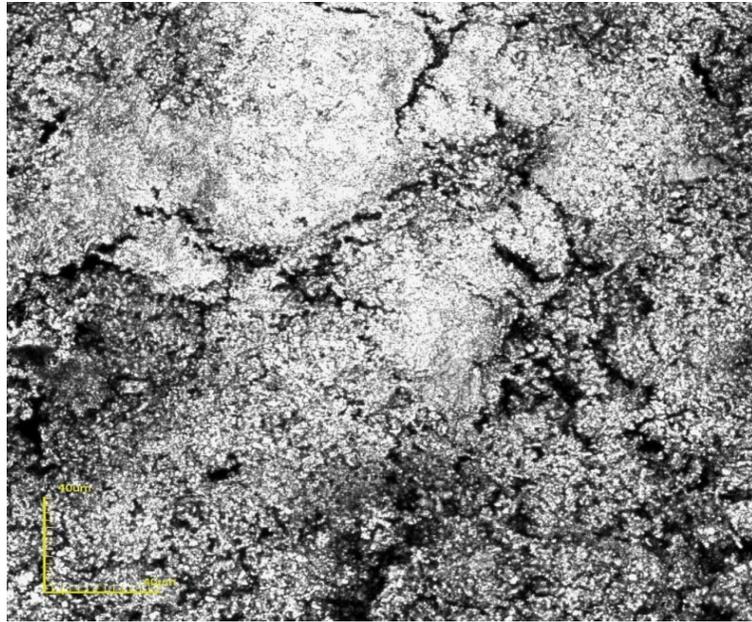


Figura 76: Micrografia confocal a laser do  $\text{CaTiO}_3$  obtido com resíduo de casca de ovo marrom calcinado com aumento de 1075x.

#### 4.4.2. Densidade aparente das pastilhas

A Tabela 14 apresenta os valores de densidade aparente obtidos para as pastilhas sinterizadas de material de titanato de cálcio preparadas com distintos resíduos de casca de ovo.

Os valores de densidade aparente das pastilhas de titanato de cálcio foi na faixa entre  $1,307$  e  $1,885 \text{ g/cm}^3$ . Estes valores são muito baixos evidenciando problemas de preparação delas. Como mostrado nas micrografias confocal (Figuras 71-76), as pastilhas são caracterizadas por alta porosidade que indica que o processo de sinterização empregado não foi efetivo.

Tabela 14: Densidade aparente das amostras sinterizadas.

Amostra	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
A1	1,730
A2	1,885
A3	1,307
A4	1,690

#### 4.4.3. Resistividade elétrica

A Tabela 15 apresenta os valores de resistividade elétrica de volume das pastilhas de titanato de cálcio sinterizadas a 1200 °C durante 10 h preparadas com resíduos de casca de ovo branco e marrom, calcinado e não calcinado. Os valores de resistividade elétrica dos materiais de  $\text{CaTiO}_3$  encontrados foram baixos, na ordem de  $10^6 \Omega\cdot\text{m}$ . A razão para isto foi a preparação das pastilhas sinterizadas que apresentou alta porosidade, o qual influenciou marcadamente os valores da resistividade elétrica. De fato, os baixos valores de densidade aparente das pastilhas (Tabela 14) associado com uma microestrutura porosa e com trincas (Figuras 71 – 76) corroboram os baixos valores de resistividade elétrica. Por outro lado, uma comparação relativa somente em relação as próprias amostras, indica que o tipo de resíduo de casca de ovo teve pouca influência no valor de resistividade elétrica ( $\sim 10^6 \Omega\cdot\text{m}$ ).

Tabela 15: Resistividade elétrica das amostras sinterizadas de  $\text{CaTiO}_3$ .

Material	Resistividade ( $\Omega\cdot\text{m}$ )
A1	$5,73 \times 10^6 \Omega\cdot\text{m}$
A2	$5,93 \times 10^6 \Omega\cdot\text{m}$
A3	$20,60 \times 10^6 \Omega\cdot\text{m}$
A4	$2,52 \times 10^6 \Omega\cdot\text{m}$

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

### 5.1. Conclusões

Na presente dissertação de mestrado foi estudada a possibilidade de valorização de distintos tipos de resíduo de casca de ovo galináceo na obtenção de material cerâmico de titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Os resultados experimentais e discussão deles permitiram tirar as seguintes conclusões:

- Os resultados experimentais indicaram a viabilidade da valorização de resíduo de casca de ovo galináceo de diferentes origens (resíduo de casca de ovo branco não calcinado, resíduo de casca de ovo branco calcinado, resíduo de

casca de ovo marrom não calcinado e resíduo de casca de ovo marrom calcinado) como fonte de cálcio alternativo de baixo custo na obtenção de material cerâmico de titanato de cálcio.

- Análises de difração de raios X indicaram que foram detectadas as seguintes fases minerais nas amostras de resíduos de casca de ovo utilizados: a) os resíduos de casca de ovo branco e marrom não calcinados são compostos essencialmente de carbonato de cálcio na forma de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ); e b) os resíduos de casca de ovo branco e marrom calcinados são compostos essencialmente de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).
- As análises de DRX e FTIR indicaram que o material sintetizado a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 h na proporção resíduo: $\text{TiO}_2$  (1:1) é composto essencialmente da fase mineral de titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), independentemente do tipo de resíduo de casca de ovo usado como precursor de cálcio.
- Os resultados indicaram que foram obtidos pós nanocristalinos de titanato de cálcio via método de reação por estado sólido com tamanho médio de cristalito na faixa entre 26,64 a 30,49 nm.
- Os baixos valores de resistividade elétrica de volume obtidos estão fundamentalmente associados a problemas na preparação das pastilhas sinterizadas, que resultaram numa microestrutura com alta porosidade e baixa de densidade aparente.
- Conclui-se que, independentemente do tipo de resíduo de casca de ovo usado como fonte de cálcio (resíduo de casca de ovo branco não calcinado, resíduo de casca de ovo branco calcinado, resíduo de casca de ovo marrom não calcinado e resíduo de casca de ovo marrom calcinado), obtém-se nanopartículas de titanato de cálcio com alto potencial para ser empregado como material eletrocerâmico. Portanto, o uso do resíduo de casca de ovo na síntese de titanato de cálcio proporciona um destino ambientalmente correto para o descarte final deste abundante resíduo sólido gerado no mundo todo.

## 5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Variar as temperaturas de síntese do  $\text{CaTiO}_3$ ;
- Utilizar diferentes proporções na relação  $\text{TiO}_2$  – Resíduo.
- Utilizar outros métodos de síntese para obtenção de titanato de cálcio com resíduo de casca de ovo.
- Discutir a possibilidade de utilização de outras fontes de matéria-prima, como por exemplo, resíduo de casca ovo de outras aves, não retirada da película protetora no preparo da matéria-prima, uso de conchas marinhas e outros materiais.
- Obtenção de pastilhas sinterizadas de titanato de cálcio de alta densificação para medida da resistividade elétrica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANFACER. História da Cerâmica. Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias, e congêneres. Disponível Em: <http://Www.Anfacer.Org.Br/#!/HistoriaCeramica/Zoom/Mainpage/C207<%20#%20>W>.

ARUNLERTAREE, C.; KAEWSOMBOON, W.; KUMSOPA, A.; P., POKETHITIYOOK; PANYAWATHANAKIT, P. (2007) Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell, J. Sci. Technol, 29, p. 857-868.

Associação Brasileira De Normas Técnicas. (2004) Resíduos Sólidos: Classificação – Nbr 10004. Rio De Janeiro.

Associação Brasileira De Normas Técnicas. (2004) Resíduos Sólidos: Classificação - NBR 10006. Rio De Janeiro.

Associação Brasileira De Normas Técnicas. (2004) Resíduos Sólidos: Classificação - Rio De Janeiro. ABNT NBR 10007.

ATHAIDE *et al.* (2016) Review Of Perovskite Ceramic Synthesis And Preparation Methods. *Ceramics International* 42.

BURLE, S. Jornal do senado “Brasil produz 61 Milhões De Toneladas De Lixo Por Ano” Anderson Vieira | 09/03/2012, 14h25 - Atualizado Em 19/02/2015, 21h00. Disponível em: <http://Www12.Senado.Leg.Br/Noticias/Materias/2012/03/09/Brasil-Produz-61-Milhoes-DeToneladas-De-Lixo-Por-Ano>, 2015.

CALLISTER, W. Jr. (2012) *Ciência e Engenharia De Materiais: Uma Introdução*, Oitava Edição, LTC, RJ.

CAO, R. Fu, T. Xu, H. *et al.* (2004) Synthesis And Luminescence Enhancement Of  $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$  Yellow Phosphor By codoping  $\text{Al}^{3+}/\text{B}^{3+}$  Ions. *Journal of alloys and compounds* 674 p.51 e 55.

CARMO, J. R. (2011) Tese de Doutorado. Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de Titanato de Estrôncio, Titanato de Cálcio e Óxido de Ferro. USP, São Paulo, Brasil.

CRAM. (2015) *Chemistry and Chemical Reactivity: Chemistry, Chemistry, Edition 7*.

CUNHA, T. P. (2015) *Preparação e Caracterização de Rocha Carbonática Artificial Usando Resíduo Sólido e Aglomerante Polimérico*. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

EMSLEY, J. (2011) *Nature's building Blocks: An A-Z Guide To The Elements*, Oxford University Press, New York, 2nd Edition.

FARIA, J. (2015) Incorporação De Resíduo Pó De Borracha De Pneus Inservíveis Em Cerâmica Vermelha. Laboratório de Materiais Avançados(LAMAV) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ Encontro de Engenharia , ciência de materiais e inovação do estado do Rio de Janeiro.

FARIA, K.C.P. (2011) Dissertação de mestrado. Avaliação da Adição de Resíduo de Cinzas de Bagaço de Cana-de-Açúcar Nas Propriedades E Microestruturas De Cerâmica Vermelha.

GARCEZ, L. Garcez, C. (2010) Lixo: planeta saudável. 1ªed., Ed.Callis. São Paulo, Brasil.

GONÇALVES, R.F. *et al.* (2015) Synthesis Of Pr<sup>3+</sup>-Doped CaTiO<sub>3</sub> Using Polymeric Precursor And Microwave-Assisted Hydrothermal Methods: A Comparative Study. *ceramics international* 41.

GRALIK, G. PEREIRA, R. *et. al.* (2014) Formation And Quantification Of Calcium Titanate With The Perovskite Structure From Alternative Sources Of Titanium, Universidade Federal de Santa Catarina.

GUIRE, E. (2014) History of ceramics. The American ceramic society. Published on May 19th, 2014 Disponível em: <http://Ceramics.Org/Learn-About-Ceramics/History-Of-Ceramics>.

HAYNES, E.M. Ed., CRC Handbook Of Chemistry And Physics, Crc Press/Taylor And Francis, Boca Raton, FL, 95th Edition, Internet Version 2015, Accessed December 2014.

HUONG, D.T.M. *et al.* (2012) Nguyen Hoang Nam, Le Van Vu, Nguyen Ngoc Long. Preparation And Optical Characterization Of Eu<sup>3+</sup>-Doped CaTiO<sub>3</sub> Perovskite Powders. *Journal of alloys and compounds* 537 (2012) 54–59.

JIANG, J. (2015) Solid-state reaction mechanism and microwave dielectric properties of CaTiO<sub>3</sub>–LaAlO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 638, 443–447.

JULIANTO, A. (2012) Sintesis CaTiO<sub>3</sub> Dengan Memanfaatkan Cangkang Telur Sebagai Sumber CaO. Tradução: Síntese de CaTiO<sub>3</sub> através da utilização de casca de ovo de ovo como fonte de CaO . Departamento de Química, Faculdade de Matemática e ciências naturais – Bogor Instituto De Agricultura. Bogor, Java Ocidental, Indonésia.

KAHN,H. Difração De Raios X, 20-- Disponível Em: [Http://Www.Angelfire.Com/Crazy3/Qfl2308/1\\_Multipart\\_Xf8ff\\_2\\_Difracao.Pdf](Http://Www.Angelfire.Com/Crazy3/Qfl2308/1_Multipart_Xf8ff_2_Difracao.Pdf). Acessado em 20 de Dezembro de 2015.

KAMKUM, P. Application Of Chicken Eggshell Waste As A Starting Material For Synthesizing Calcium niobate (Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) Powder, *Ceramics International* 41, Abril, 2015.

KENNEDY, B.J. HOWARD, C.J. Chakoumakos, B.C. (1999) "Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study", J. PhysCondens. Mater., 6, 1479–1485.

LAZARO, (20--)-Estudo Teórico – Experimental Do Titanato de Cálcio – Catio3. Dissertação Universidade Estadual "JÚLIO De Mesquita Filho" – Unesp.

LEE JH, WON CW, KIM TS. (2000) Characteristic of BaTiO3 powder synthesized by hydrothermal process. Mater Sci 35: 4271-4274.

LIU, X., R.C. LIEBERMANN. (1993) X-Ra ypowder diffraction Study Of Catio3 Perovskite At High Temperatures, Phys. chem. Min. 20, 171e175.

LOPEZ, C.C (2016) Specialization And Characterization Of E-Waste, Using Analytical Techniques. Characterization Of Minerals, Metals And Materials. Tms – página 629, disponível em <https://Goo.Gl/2havul>, página 629.

LUXOVA, J. SULCOVA, P. *et al.* (2008) Study Of Perovskite Compounds Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, Vol. 93, 3, 823–827.

MACNEIL, J.H. Patente, waste eggshell components recovery, Publicada em 2001, Disponível Em: <http://Www.Google.Com/Patents/Ep1009532a4?Cl=En>

MANUAL DE SANEAMENTO – Funasa/Ms – 1999 brasil. Fundação Nacional De Saúde. Manual De Saneamento. 3. Ed. Rev. - Brasília: Fundação Nacional De Saúde, 2006.

MONTE, M.B. (2003)Técnicas Alternativas Para A Produção De Caulim.

MURAKAMI, Patrik. RODRIGUES, Oening, CAMPOS, Célia, SILVA. (2007) Physico chemical study of CaCO<sub>3</sub> from egg shells Estudo físico-químico do carbonato de cálcio obtido a partir da casca de ovo. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 27(3): 658-662, jul.-set. 2007.

NENOV, T.G *et al.* Ceramic Sensors: Technology Andapplications,. NEWNHAM, R. E. Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, Pa 16802, Usa - Rep. prog. phys. 52 (1989) 123-156, Usa 1996.

OLIVEIRA, D.A., Benelli, P., Amante E. R. (2009). Valorização de Resíduos Sólidos: Casca de Ovos como Matéria-Prima no Desenvolvimento de Novos Produtos. International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009.

OLIVEIRA, E. M. S. Machado, S. Q., Holanda, J. N. F. (2004) Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha Cerâmica 50, 324-330.

OLIVEIRA, T. (2011) Caracterização Elétrica E Dielétrica De Cerâmicas De Titanato De bário E Cálcio.

PETROVIC, V. (2008) Synthesis Calcium-Titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ). The Advanced School Of Electrical engineering, Belgrade, vojvodestepe 283, Scg.

PIETZSCH, J. 1915 crystal Patterns Made Plane And Simple. Mla Style: "The Nobel Prize In Physics 1915 - Speed Read". Nobelprize.Org. Nobel Media Ab 2014. Web. 25 Mar 2016.  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1915/speedread.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1915/speedread.html)

QI, Liu *et al.* (刘琦, 张密林 *et. al.*) (2012) PATENTE. @misc {method, título: Method for preparing calcium titanate with eggshells as raw material, disponível em: <http://www.google.com/patents/CN102502797A?cl=en> publicado por: Google Patents, informações: CN Patent App. CN 201,110,301,889}.

RIO DE JANEIRO (Estado). Lei Estadual Nº 4.191. Dispõe Sobre a Política Estadual De Resíduos Sólidos e dá Outras Providência, 30 de Setembro de 2003.

RODRIGUES, A. S. (2015) Caracterização Química Da Casca De Ovo De Galinha E Utilização Como Fonte Para Produção De Compostos De Cálcio (Ca).

SANTOS, L.R. Disponível Em <Http://Www.Infoescola.Com/Elementos-Quimicos/Helio/>. Acessado em 25 de Março de 2016.

SCHIELDS, P.J., Bragg's Law And Diffraction: How Waves Reveal The Atomic Structure Of Crystals. Center For High Pressure Research. Department Of Earth & Space Sciences State University Of New York At Stony Brook. Mirrored From <http://Www.Journey.Sunysb.Edu/Projectjava/Bragg> 3 Oct 2001. Last Modified October 11, 2004.

SMART, L. E. Moore, E. A. (2005) Solid State Chemistry: An Introduction. 3<sup>rd</sup>. Ed. Boca Raton, Flórida. USA. 507p.

SOUZA, C.C.; Vieira, C.M.F.; Monteiro, S.N. (2008) Alterações microestruturais de Cerâmica Argilosa Incorporada Com Rejeito De Minério De Ferro. matéria (Rio J.) Vol.13 No.1 Rio De Janeiro Jan./Mar.

STADELMAN, W.J. Eggs. (2003) Structure And Composition. Cyclopedia Of Food Sciences And Nutrition (Second Edition), Pages 2005–2009.

STOEBE, T. Materials Science & Engineering. University of Washington, Seattle, Disponível em: [Http://Depts.Washington.Edu/Matseed/Mse\\_Resources/Webpage/Ceramics/Ceramic history.Htm](Http://Depts.Washington.Edu/Matseed/Mse_Resources/Webpage/Ceramics/Ceramic%20history.Htm). Acessado em: 12 de Janeiro de 2016.

TAIVALKOSKI, A, Holt. (2016) The Effects Of Cooking On Avian Eggshell Microstructure. journal of archaeological science: reports 6 (2016) 64–70.

TAN, S. *et al.* (2010) Preparation, Characterization And Luminescent Properties Of Spherical  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  phosphors By Spray Pyrolysis. *Solid State Sciences* volume 12, Issue 4, April 2010, Pages 624–629.

TAUIL, P.L. (2012) *Perspectivas de Controle de Doenças Transmitidas Por Vetores No Brasil*. *Revista Da Sociedade Brasileira*.

THOMAS JEFFERSON NATIONAL ACCELERATOR FACILITY - Office Of Science Education, it's Elemental - The Periodic Table Of Elements, acessado em dezembro de 2015.

VILAR, (2010) *Composição Química Da Casca de Ovo de Galinha Em Pó B.Ceppa*, Curitiba, V. 28, N. 2, P. 247-254, Jul./dez. 2010.

WANG *et al.* (2015) *Solar Energy Materials & Solar Cells*. School Of Photovoltaic And Renewable Energy Engineering, University Of New South Wales, 2052 Sydney, Australia.

ZACCARON. (2014) *Incorporação de Chamote de Massa de Cerâmica Vermelha como Valorização do resíduo*. *Cerâmica Industrial*, 19 (3) Maio/Junho.

## ANEXO I

Ficha padrão de difratograma JCDPS número 01-086-0174 – CaCO<sub>3</sub>.

PDF Card No. : 01-086-0174 Quality:S													
Sub-File Name:		Inorganic, Mineral, Cement&Hydration Product, Ceramic, Common Phase, Forensic, Pharmaceu...											
Formula:		Ca ( C O3 )											
Name:		Calcite, syn										I/Ic (RIR)= 3.22	
Crystal System:		Trigonal			Space Group: R-3c(167)			Dmeas:					
Cell Parameters:		a= 4.9880		b= 4.9880		c= 17.0680							
		Alpha= 90.000		Beta= 90.000		Gamma= 120.000							
		Volume= 367.761		Z= 6									
Reference:		Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Streltsova, N.R., Ishizawa, N. Acta Crystallogr., Sec.											
Radiation:		CuKalpha			Wavelength= 1.54060								
2Theta range:		23.06 - 149.73											
Database comments: ANX: ABX3. Analysis: C1 Ca1 O3. Formula from original source: Ca (C O3). ICSD Collection Code: 80869. Calculated Pattern Original Remarks: Stable up to 1260 K (2nd ref., Tomaszewski), above R3-m, m.p. 1520 K. Temperature of Data Collection: 295 K. Wyckoff Sequence: e b a(R3-CH). Unit Cell Data Source: Single Crystal.													
Relative Intensity													
2Theta													
No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	23.06	3.854	9.5	0	1	2	21	72.89	1.297	2.9	1	2	8
2	29.40	3.036	100.0	1	0	4	22	73.68	1.285	0.7	3	0	6
3	31.42	2.845	1.9	0	0	6	23	76.30	1.247	1.2	2	2	0
4	35.98	2.494	14.3	1	1	0	24	77.14	1.236	2.1	1	1	12
5	39.42	2.284	18.2	1	1	3	25	78.45	1.218	0.1	2	2	3
6	43.17	2.094	15.6	2	0	2	26	80.26	1.195	0.1	1	3	1
7	47.12	1.927	6.7	0	2	4	27	80.97	1.186	0.5	3	1	2
8	47.49	1.913	19.5	0	1	8	28	81.52	1.180	2.4	2	1	10
9	48.50	1.875	20.3	1	1	6	29	82.07	1.173	0.3	0	1	14
10	56.58	1.625	3.3	2	1	1	30	83.79	1.153	4.3	1	3	4
11	57.42	1.604	9.2	1	2	2	31	84.82	1.142	1.9	2	2	6
12	58.06	1.587	1.1	1	0	10	32	85.90	1.130	0.1	3	1	5
13	60.68	1.525	5.4	2	1	4	33	86.45	1.125	0.5	1	2	11
14	60.99	1.518	2.3	2	0	8	34	91.51	1.075	0.1	1	3	7
15	61.36	1.510	2.5	1	1	9	35	91.94	1.071	0.1	0	4	2
16	63.06	1.473	2.0	1	2	5	36	93.02	1.062	0.9	2	0	14
17	64.68	1.440	6.1	3	0	0	37	94.74	1.047	2.5	4	0	4
18	65.58	1.422	3.4	0	0	12	38	95.01	1.045	2.9	3	1	8
19	69.19	1.357	1.1	2	1	7	39	96.11	1.036	1.3	1	0	16
20	70.23	1.339	2.0	0	2	10	40	97.68	1.023	0.2	2	1	13
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54056													



## ANEXO III

Ficha padrão de difratograma JCDPS número 01-076-0570 – CaOH<sub>2</sub>.

PDF Card No. : 01-076-0570 Quality:S																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Sub-File Name: Inorganic, Mineral, Cement&Hydration Product, Common Phase, Forensic, Pharmaceutical, IC...																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Formula: Ca ( O H )2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Name: Portandite, syn											I/Ic (RIR)= 3.57																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Crystal System: Hexagonal Space Group: P-3m1(164) Dmeas:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Cell Parameters: a= 3.5862 b= 3.5862 c= 4.8801																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Alpha= 90.000 Beta= 90.000 Gamma= 120.000																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Volume= 54.354 Z= 1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Reference: Busing, W. R., Levy, H. A. J. Chem. Phys.26(1957)563.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Radiation: CuKalpha Wavelength= 1.54060																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
2Theta range: 18.16 - 143.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Database comments: ANX: AX2. Analysis: H2 Ca1 O2. Formula from original source: Ca (O H)2. ICSD Collection Code: 34240. Calculated Pattern Original Remarks: h0l data only. Temperature of Data Collection: 133 K. Wyckoff Sequence: d a(P3-M1). Unit Cell Data Source: Single Crystal.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Relative Intensity																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>No.</th> <th>2Theta</th> <th>d-Value</th> <th>Intensity</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>No.</th> <th>2Theta</th> <th>d-Value</th> <th>Intensity</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>18.16</td><td>4.880</td><td>63.2</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td><td>21</td><td>96.16</td><td>1.035</td><td>2.5</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>28.72</td><td>3.106</td><td>18.5</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>22</td><td>99.04</td><td>1.013</td><td>2.2</td><td>0</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>3</td><td>34.19</td><td>2.620</td><td>100.0</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td><td>23</td><td>99.57</td><td>1.009</td><td>4.0</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>4</td><td>36.80</td><td>2.440</td><td>0.8</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>24</td><td>104.22</td><td>0.976</td><td>0.4</td><td>0</td><td>0</td><td>5</td></tr> <tr><td>5</td><td>47.34</td><td>1.919</td><td>42.3</td><td>0</td><td>1</td><td>2</td><td>25</td><td>106.82</td><td>0.959</td><td>0.9</td><td>0</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>6</td><td>50.88</td><td>1.793</td><td>27.8</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>26</td><td>108.04</td><td>0.952</td><td>4.3</td><td>2</td><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>7</td><td>54.47</td><td>1.683</td><td>15.4</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>27</td><td>111.64</td><td>0.931</td><td>1.3</td><td>0</td><td>1</td><td>5</td></tr> <tr><td>8</td><td>56.53</td><td>1.627</td><td>1.3</td><td>0</td><td>0</td><td>3</td><td>28</td><td>118.45</td><td>0.897</td><td>1.8</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>9</td><td>59.48</td><td>1.553</td><td>2.3</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>29</td><td>121.75</td><td>0.882</td><td>1.7</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>10</td><td>62.74</td><td>1.480</td><td>10.9</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>30</td><td>123.76</td><td>0.873</td><td>1.0</td><td>3</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>11</td><td>64.43</td><td>1.445</td><td>1.5</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>31</td><td>126.82</td><td>0.861</td><td>0.9</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>12</td><td>64.63</td><td>1.441</td><td>10.6</td><td>1</td><td>0</td><td>3</td><td>32</td><td>127.94</td><td>0.857</td><td>2.0</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td></tr> <tr><td>13</td><td>72.03</td><td>1.310</td><td>8.3</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>33</td><td>130.48</td><td>0.848</td><td>3.4</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>14</td><td>78.30</td><td>1.220</td><td>1.4</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td><td>34</td><td>131.18</td><td>0.846</td><td>1.7</td><td>2</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>15</td><td>79.49</td><td>1.205</td><td>2.3</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>35</td><td>132.50</td><td>0.842</td><td>0.4</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>16</td><td>82.02</td><td>1.174</td><td>1.6</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>36</td><td>137.54</td><td>0.826</td><td>1.2</td><td>2</td><td>0</td><td>5</td></tr> <tr><td>17</td><td>84.89</td><td>1.141</td><td>7.1</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>37</td><td>143.00</td><td>0.812</td><td>4.5</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>18</td><td>85.43</td><td>1.136</td><td>1.5</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>19</td><td>86.59</td><td>1.123</td><td>3.6</td><td>0</td><td>2</td><td>3</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>20</td><td>93.47</td><td>1.058</td><td>7.0</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>														No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	1	18.16	4.880	63.2	0	0	1	21	96.16	1.035	2.5	3	0	0	2	28.72	3.106	18.5	1	0	0	22	99.04	1.013	2.2	0	3	1	3	34.19	2.620	100.0	0	1	1	23	99.57	1.009	4.0	1	1	4	4	36.80	2.440	0.8	0	0	2	24	104.22	0.976	0.4	0	0	5	5	47.34	1.919	42.3	0	1	2	25	106.82	0.959	0.9	0	2	4	6	50.88	1.793	27.8	1	1	0	26	108.04	0.952	4.3	2	1	3	7	54.47	1.683	15.4	1	1	1	27	111.64	0.931	1.3	0	1	5	8	56.53	1.627	1.3	0	0	3	28	118.45	0.897	1.8	2	2	0	9	59.48	1.553	2.3	2	0	0	29	121.75	0.882	1.7	2	2	1	10	62.74	1.480	10.9	2	0	1	30	123.76	0.873	1.0	3	0	3	11	64.43	1.445	1.5	1	1	2	31	126.82	0.861	0.9	3	1	0	12	64.63	1.441	10.6	1	0	3	32	127.94	0.857	2.0	1	1	5	13	72.03	1.310	8.3	2	0	2	33	130.48	0.848	3.4	3	1	1	14	78.30	1.220	1.4	0	0	4	34	131.18	0.846	1.7	2	1	4	15	79.49	1.205	2.3	1	1	3	35	132.50	0.842	0.4	2	2	2	16	82.02	1.174	1.6	2	1	0	36	137.54	0.826	1.2	2	0	5	17	84.89	1.141	7.1	1	2	1	37	143.00	0.812	4.5	3	1	2	18	85.43	1.136	1.5	1	0	4							19	86.59	1.123	3.6	0	2	3							20	93.47	1.058	7.0	1	2	2						
No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
1	18.16	4.880	63.2	0	0	1	21	96.16	1.035	2.5	3	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
2	28.72	3.106	18.5	1	0	0	22	99.04	1.013	2.2	0	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
3	34.19	2.620	100.0	0	1	1	23	99.57	1.009	4.0	1	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
4	36.80	2.440	0.8	0	0	2	24	104.22	0.976	0.4	0	0	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
5	47.34	1.919	42.3	0	1	2	25	106.82	0.959	0.9	0	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
6	50.88	1.793	27.8	1	1	0	26	108.04	0.952	4.3	2	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
7	54.47	1.683	15.4	1	1	1	27	111.64	0.931	1.3	0	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
8	56.53	1.627	1.3	0	0	3	28	118.45	0.897	1.8	2	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
9	59.48	1.553	2.3	2	0	0	29	121.75	0.882	1.7	2	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
10	62.74	1.480	10.9	2	0	1	30	123.76	0.873	1.0	3	0	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
11	64.43	1.445	1.5	1	1	2	31	126.82	0.861	0.9	3	1	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
12	64.63	1.441	10.6	1	0	3	32	127.94	0.857	2.0	1	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
13	72.03	1.310	8.3	2	0	2	33	130.48	0.848	3.4	3	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
14	78.30	1.220	1.4	0	0	4	34	131.18	0.846	1.7	2	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
15	79.49	1.205	2.3	1	1	3	35	132.50	0.842	0.4	2	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
16	82.02	1.174	1.6	2	1	0	36	137.54	0.826	1.2	2	0	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
17	84.89	1.141	7.1	1	2	1	37	143.00	0.812	4.5	3	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
18	85.43	1.136	1.5	1	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
19	86.59	1.123	3.6	0	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
20	93.47	1.058	7.0	1	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54056																																																																																																																																																																																																																																																																																																																

## ANEXO IV

Ficha padrão de difratograma JCDPS número 01-084-1284 – TiO<sub>2</sub>.

PDF Card No. : 01-084-1284 Quality:S													
Sub-File Name:		Inorganic, Mineral, Alloy&Metal, Common Phase, Forensic, Pharmaceutical, Pigment&Dye, IC...											
Formula:		Ti O2											
Name:		Rutile, syn										I/Ic (RIR)= 3.68	
Crystal System:		Tetragonal				Space Group: P42/mnm(136)				Dmeas:			
Cell Parameters:		a= 4.5867		b= 4.5867		c= 2.9541		Alpha= 90.000		Beta= 90.000		Gamma= 90.000	
		Volume= 62.146		Z= 2									
Reference:		Burdett, J.K., Hughbanks, T., Miller, G.J., Richardson, J.W., Smith, J.V. J. Am. Chem. S...											
Radiation:		CuKalpha Wavelength= 1.54060											
2Theta range:		27.48 - 143.61											
Database comments: ANX: AX2. Analysis: 02 Ti1. Formula from original source: Ti O2. ICSD Collection Code: 202241. Calculated Pattern Original Remarks: Stable from 800 to 1800 K (3rd ref., Tomaszewski), 300-800 K: P42/mnm. Temperature of Data Collection: 15 K. Wyckoff Sequence: f a(P42/MNM). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.													
Relative Intensity													
No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	27.48	3.243	100.0	1	1	0	21	90.88	1.081	3.1	3	3	0
2	36.14	2.484	45.9	1	0	1	22	95.45	1.041	5.5	4	1	1
3	39.25	2.293	7.0	2	0	0	23	96.20	1.035	4.3	3	1	2
4	41.31	2.184	17.7	1	1	1	24	97.36	1.026	2.4	4	2	0
5	44.11	2.051	6.2	2	1	0	25	98.70	1.015	0.1	3	3	1
6	54.41	1.685	53.4	2	1	1	26	105.32	0.969	0.4	4	2	1
7	56.72	1.622	15.6	2	2	0	27	106.28	0.963	1.7	1	0	3
8	62.87	1.477	7.2	0	0	2	28	109.67	0.942	0.4	1	1	3
9	64.16	1.450	7.6	3	1	0	29	114.22	0.917	0.1	4	3	0
10	65.62	1.422	0.5	2	2	1	30	116.52	0.906	2.6	4	0	2
11	69.12	1.358	17.6	3	0	1	31	117.81	0.900	2.9	5	1	0
12	69.93	1.344	8.8	1	1	2	32	120.39	0.888	5.5	2	1	3
13	72.55	1.302	1.0	3	1	1	33	123.10	0.876	5.6	5	0	1
14	74.53	1.272	0.2	3	2	0	34	124.00	0.872	3.8	3	3	2
15	76.68	1.242	2.0	2	0	2	35	127.05	0.861	0.1	5	1	1
16	79.98	1.199	1.0	2	1	2	36	129.48	0.852	0.1	5	2	0
17	82.49	1.168	3.9	3	2	1	37	132.23	0.842	3.6	4	2	2
18	84.41	1.147	2.5	4	0	0	38	137.01	0.828	4.0	3	0	3
19	87.65	1.112	0.8	4	1	0	39	140.52	0.818	7.5	5	2	1
20	89.72	1.092	5.8	2	2	2	40	141.99	0.815	0.2	3	1	3
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54056													

## ANEXO V

Ficha padrão de difratograma JCDPS número 01-074-8732 – CaTiO<sub>3</sub>.

PDF Card No. : 01-074-8732 Quality:S													
Sub-File Name:		Inorganic, Mineral, Ceramic, Common Phase, Forensic, ICSD Pattern											
Formula:		Ca ( Ti O3 )											
Name:		Perovskite, syn										I/Ic (RIR)= 2.70	
Crystal System:		Orthorhombic				Space Group: Pbnm(62)				Dmeas:			
Cell Parameters:		a= 5.3789		b= 5.4361		c= 7.6388		Alpha= 90.000		Beta= 90.000		Gamma= 90.000	
		Volume= 223.360		Z= 4									
Reference:		Ali, R., Yashima, M. J. Solid State Chem.178(2005)2867.											
Radiation:		CuKalpha Wavelength= 1.54060											
2Theta range:		20.17 - 132.84											
Database comments: ANX: ABX3. Analysis: Ca1 O3 Ti1. Formula from original source: Ca (Ti O3). ICSD Collection Code: 153172. Temperature of Data Collection: 296 K. Wyckoff Sequence: d c2 b(PBNM). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.													
Relative Intensity													
No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	20.17	4.398	0.2	1	0	1	21	52.21	1.751	0.8	2	1	3
2	23.24	3.824	13.0	1	1	0	22	52.37	1.746	0.4	3	0	1
3	26.04	3.419	3.3	1	1	1	23	53.30	1.717	1.8	1	3	0
4	32.93	2.718	28.4	0	2	0	24	53.56	1.710	2.4	2	2	2
5	33.12	2.702	100.0	1	1	2	25	53.79	1.703	0.4	3	1	0
6	33.29	2.689	27.1	2	0	0	26	54.74	1.675	3.3	1	3	1
7	35.01	2.561	1.1	0	2	1	27	55.22	1.662	0.6	3	1	1
8	37.03	2.426	1.1	1	2	0	28	58.92	1.566	13.8	1	3	2
9	37.27	2.411	1.5	2	1	0	29	59.07	1.563	10.0	0	2	4
10	38.92	2.312	1.7	1	2	1	30	59.38	1.555	21.2	2	0	4
11	39.11	2.301	5.4	1	0	3	31	60.51	1.529	0.2	2	2	3
12	40.71	2.215	5.0	0	2	2	32	61.67	1.503	0.1	2	3	0
13	41.01	2.199	4.3	2	0	2	33	61.77	1.501	0.1	1	2	4
14	42.63	2.119	2.1	1	1	3	34	61.95	1.497	0.4	2	1	4
15	44.19	2.048	1.7	1	2	2	35	62.99	1.475	0.3	2	3	1
16	44.40	2.039	1.1	2	1	2	36	63.22	1.470	0.4	1	0	5
17	47.52	1.912	47.3	2	2	0	37	63.39	1.466	0.1	3	0	3
18	48.98	1.858	1.7	0	2	3	38	65.51	1.424	1.2	1	3	3
19	49.08	1.855	2.1	2	2	1	39	65.77	1.419	0.1	1	1	5
20	52.02	1.756	0.6	1	2	3	40	65.94	1.415	0.1	3	1	3
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54056													

## ANEXO VI

Ficha padrão de difratograma JCDPS número 01-078-1013 – CaTiO<sub>3</sub>.