

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE OVO NA OBTENÇÃO
DE ALUMINATO DE CÁLCIO VIA ATIVAÇÃO MECÂNICA**

FERNANDA DOS SANTOS MAIA LUNA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

SETEMBRO – 2018

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE OVO NA OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE CÁLCIO VIA ATIVAÇÃO MECÂNICA

FERNANDA DOS SANTOS MAIA LUNA

“Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências necessárias para à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
SETEMBRO DE 2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

L961

Luna, Fernanda dos Santos Maia.

Valorização de resíduo de casca de ovo na obtenção de aluminato de cálcio via ativação mecânica / Fernanda dos Santos Maia Luna. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

98 f. : il.

Bibliografia: 85 - 98.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2018.

Orientador: José Nilson França de Holanda.

1. Resíduo de casca de ovo - reaproveitamento. 2. Propriedades. 3. Aluminato de cálcio. 4. Moagem de alta energia. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE OVO NA OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE CÁLCIO VIA ATIVAÇÃO MECÂNICA

FERNANDA DOS SANTOS MAIA LUNA

“Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovado em 04 de setembro de 2018

Comissão Examinadora:

Prof.^a: Eduardo Atem de Carvalho (PhD., Engenharia Mecânica) – UENF

Prof.^a: Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc., Engenharia Química) – UENF

Prof. Sidnei José Gomes Sousa (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) –
FAETEC

Prof. José Nilson F. de Holanda (D.Sc. Engenharia e Ciências de Materiais – UENF)

Orientador

DEDICATÓRIA

Dedico minha gratidão a Deus porque por Ele e para Ele são todas as coisas e se estou hoje aqui é pelo sustento e proteção Dele para comigo. Ao meu esposo Douglas Luna e aos meus filhos Pedro Lucas e Conrado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo seu infinito amor e proteção.

Ao meu querido esposo Douglas Luna pelo amor, paciência, companheirismo e apoio nos principais momentos da minha vida. Aos meus lindos e amados filhos Pedro Lucas e Conrado por serem parte da minha vida e de uma certo modo entenderem algumas ausências da mamãe.

Aos meus pais, Jairo e Rosinere, por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos, sempre com muita dedicação, amor, carinho, preocupação e esforço por mim.

Aos meus sogros, Alcides e Amarilis, por sempre me incentivarem em todos os momentos com carinho, preocupação e esforço por mim.

Aos meus irmãos e cunhados por estarem sempre me apoiando.

Ao meu professor e orientador José Nilson França de Holanda pela confiança, compreensão, amizade e incentivo durante a realização desse trabalho.

Aos professores por compartilharem seus conhecimentos, e pela importante contribuição em todo desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores Atem, Márcia e Sidnei por aceitarem fazer parte desta banca.

Aos Técnicos e funcionários da UENF: Renan com sua ajuda e amizade; Vanússia e Milton, pelos ensaios químicos; Gabriel por sua ajuda no MEV e Raios X; professor Marcelo Filgueira pela ajuda e incentivos no laboratório de prensas, A professora Ana pelo ensaio de fotoluminescência.

Aos meus amigos Luciana Lezira e Everton pelo apoio nessa longa jornada.

Aos colegas que se tornaram especiais: Sandro Ibarra, Layza Tardin, Daniele Fontes, Manuela, Thiago que me ajudaram em suas respectivas áreas.

Ao professor Victor Hugo do LENEP por me receber tão bem em seu estimado setor de trabalho e por me proporcionar o desenvolvimento do ensaio de DRX.

A UENF pela oportunidade e a CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos os meus familiares diretamente ligados à minha formação pessoal e/ou acadêmica, com ou sem vínculos sanguíneos.

Muito obrigado!

Sumário

INDICES DE FIGURAS.....	VIII
INDICES DE TABELAS.....	XII
LISTA DE SIMBOLOS ESPECIFICOS.....	XIII
LISTAS DE ABREVEATURAS.....	XIV
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Aspectos Gerais.....	2
1.2. Objetivo.....	3
1.3. Justificativa.....	3
1.4. Ineditismo.....	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Resíduos.....	5
2.2. Classificação de Resíduos Sólidos.....	7
2.2.1. Reciclagem dos Resíduos Sólidos.....	9
2.3. Resíduo de Casca de Ovo.....	12
2.3.1. Característica do Resíduo de Casca de Ovo.....	15
2.4. Periculosidade.....	26
2.5. Alumina.....	26
2.5.1. Estrutura e Propriedades da Alumina.....	26
2.5.2. Processo Industrial da Alumina.....	28
2.6. Aluminato de Cálcio.....	32
2.7. Moagem de Alta Energia.....	34
2.7.1. Tipos de Moinho de Alta Energia.....	36
2.7.1.1. Moinhos Agitadores (“Shaker Mill”).....	37
2.7.1.2. Moinho Attritor.....	37
2.7.1.3. Moinho Planetário.....	38
2.8. Luminescência.....	38
2.8.1. Fenômeno de Fluorescência.....	43
2.8.2. Aplicação de Fluorescência nas Indústrias.....	44
2.8.3. Fenômeno de Fosforescência.....	46
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1. Matérias-primas.....	49
3.2. Metodologia.....	49

3.2.1. Beneficiamento do RCO.....	49
3.2.2. Caracterização das matérias-primas.....	49
3.2.2.1. Análise mineralógica.....	49
3.2.2.2. Caracterização química.....	50
3.2.2.3. Análises Térmicas (ATD e ATG).....	50
3.2.4. Formulação e preparação do aluminato de cálcio.....	51
3.4. Caracterização do material de Aluminato de Cálcio.....	53
3.4.1. Difração de raio X.....	53
3.4.2. Análise Térmica Diferencial.....	54
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varrefura (MEV/EDS).....	54
3.4.4. Propriedades fotoluminescentes.....	54
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1. Caracterização das matérias-primas.....	56
4.1.1. Caracterização química.....	56
4.1.2. Distribuição do tamanho de partícula.....	57
4.1.3. Difração de raio X.....	58
4.1.4. Curva Termogravimétrica (ATD e ATG).....	59
4.2. Caracterização dos pós produzidos.....	60
4.2.1. Análise por difração de raio X.....	60
4.2.2. Análise térmica dos pós após a moagem.....	61
4.3. Análise morfológica dos pós misturados.....	64
4.4. Caracterização dos pós de aluminato de cálcio calcinados.....	69
4.4.1. Difração de raio X das amostras calcinadas.....	70
4.4.2. Análise do tamanho do cristalito do aluminato de cálcio.....	71
4.4.3. Análise termogravimétrica.....	72
4.4.4. Morfologia do pó calcinado.....	73
4.5. Comportamento Fotoluminescente.....	79
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	82
5.1. Conclusões.....	82
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	84
Referências Bibliográficas.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. - Classificação dos resíduos sólidos quanto á sua origem (Adaptado de Ribeiro e Morelli, 2009).....	6
Figura 2.2. - Geração de Resíduos Sólidos Urbanos (Fonte ABRELPE, 2016).....	11
Figura 2.3. - Destinação dos RSU coletados no Brasil (Fonte ABRELPE, 2016).....	12
Figura 2.4. - Estrutura típica da casca de ovo. (Adpatado de Camaratta <i>et.al.</i> , 2013).....	16
Figura 2.5. - Desenho esquemático da casca de ovo (Neves, 2005).....	16
Figura 2.6. - Fluxograma de ovos pasteurizados (Adaptado por Oliveira, <i>et.al.</i> , 2009).....	17
Figura 2.7. - Difratograma de raios X do resíduo de casca de ovo (Leite, <i>et al.</i> 2015).....	18
Figura 2.8. - Difração de raio X da casca de ovo (Erguler, 2015).....	19
Figura 2.9. - Difração de raio X da casca de ovo (Choudhary, 2015).....	19
Figura 2.10. - Curva TG/DTG do resíduo de casca de ovo (Rodrigues e Àvila, 2017).....	21
Figura 2.11. - Microscopia eletrônica de varredura da amostra do resíduo da casca de ovo (Freire, 2006).....	22
Figura 2.12. - Micrografias de (a) a secção transversal de casca de ovo (b) a superfície interior da membrana de casca de ovo (c) a superfície exterior da casca do ovo (d) casca de ovo em pó fino obtido depois após a moagem mecânica (Adaptado de Hassan <i>et. al.</i> , 2013).....	23
Figura 2.13. - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó de casca ade ovo calcinado (Rodrigues e Àvila, 2017).....	23
Figura 2.14. - Distribuição do tamanho de partículas do resíduo de casca de ovo (Freire e Holanda, 2006).....	24
Figura 2.15. - Distribuição do tamanho de partículas do resíduo da casca de ovo sem calcinar (Guedes, 2014).....	24
Figura 2.16. - Estrutura Cristalina do Al ₂ O ₄ (adaptada de Kirk-Othmer, 1992).....	26
Figura 2.17. - Fluxograma e Esquema do processo Bayer (Adaptado de WAO, 2015).....	29
Figura 2.18. - Sequência de decomposição dos hidóxidos de alumínio (Kirk e Othmer, 1978).....	29

Figura 2.19. - Distribuição do tamanho de partículas do resíduo de casca de ovo (Freire e Holanda, 2006).....	31
Figura 2.20. - Diagrama de fases do sistema $Al_2O_3 - CaO$ (Garcia, <i>et. al.</i> , 2007).....	32
Figura 2.21. - Representação esquemática mostrando as diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a moagem de alta energia: (a) impacto sobre a cabeça; (b) impacto oblíquo (cisalhantes); (c) múltiplos impactos. (Fonte: Zhang, 2004).....	34
Figura 2.22. - Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem, para uma liga de Ta-Ni (Suryanarayana, 2001).....	35
Figura 2.23. - (a) Moinho vibratório da SPEX e (b) vaso com acessórios de moagem Suryanarayana, 2001).....	36
Figura 2.24. - (a) Moinho attritor de laboratório e (b) vaso com acessórios de moagem Suryanarayana, 2001).....	37
Figura 2.25. - (a) moinho planetário da FRITSCH e (b) vaso com acessórios de moagem Suryanarayana, 2001).....	38
Figura 2.26. - Espectro eletromagnético (https://pt.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum- acesso em 10 de julho de 2018)....	39
Figura 2.27. – Ilustração esquemática da emissão de um fóton por um átomo (Adaptado, Eisberg, R. e Resnick, R. ,1979).....	41
Figura 2.28. – (a) Luminescência persistente verde em um Playmobil brinquedo fantasma baseada em ZnS: Cu, Co; (b) espectro de emissão afterglow de ZnS:Cu, Co centrada em torno de 540 nm (Eeckhout, K. V. <i>et. al.</i> , 2013).....	42
Figura 2.29. - Exemplo de diagrama de Jablonski para a fluorescência (Adaptado Pimentel, <i>et. al.</i> , 2014).....	43
Figura 2.30. - Documentos emitem imagens e letras após a emissão do UV (Pimentel, J.R., <i>et. al.</i> , 2014).....	44
Figura 2.31. - “Masterpiece” (Miera, 1950) sob luz branca (esquerda) e sob a luz UV (à direita). Foto: Nick Padalino (Kinnunem, 2010).....	45
Figura 2.32. - Modelo de emissão de fluorescência e fosforescência na fluorita CaF_2 (Gafth <i>et. al.</i> , 2005).....	46
Figura 3.1. - Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento experimental.....	48

Figura 3.2. - Resíduo de casca de ovo: (A) In Natura; (B) Beneficiado e peneirado em 150 mesh (<106 µm ASTM); (C) Alumina (ALCOA).....	49
Figura 4.1. - Curva granulométrica do resíduo de casca de ovo galináceo(RCOG)...	57
Figura 4.2. - Espectro de difração de raio X do RCOG.....	58
Figura 4.3. - Espectro de difração de raio X da alumina.....	59
Figura 4.4. - Análise térmica (ATD e ATG) do pó de RCOG.....	60
Figura 4.5. - Difractogramas de raios X da mistura de Al ₂ O ₃ e CaCO ₃ em diferentes tempos de moagem.....	61
Figura 4.6. - Curva de ATD da amostra T0.....	62
Figura 4.7. - Curva de ATD da amostra T1.....	63
Figura 4.8. - Curva de ATD da amostra T2.....	63
Figura 4.9. - Morfologia das partículas do pó em T0: (A) 100X; (B) 1000X; (C) 4000X; (D) 10000X.....	64
Figura 4.10. - Imagem de EDS para amostra T0.....	65
Figura 4.11. - Imagem de EDS linha para amostra T0.....	65
Figura 4.12. - Morfologia das partículas do pó em T1: (A) 100X; (B) 1000X; (C) 4000X; (D) 10000X.....	66
Figura 4.13. - Imagem de EDS para amostra T1.....	67
Figura 4.14. - Imagem de EDS linha para amostra T1.....	67
Figura 4.15. - Morfologia das partículas do pó em T2: (A) 100X; (B) 1000X; (C) 4000X; (D) 10000X.....	68
Figura 4.16. - Imagem de EDS para amostra T2.....	69
Figura 4.17. - Imagem de EDS linha para amostra T2.....	69
Figura 4.18. - Difractogramas das amostras calcinadas a 1200°C.....	71
Figura 4.19. - Curva de ATD e ATG para a amostra T3 com moagem de 0 h calcinada a 1200°C.....	73
Figura 4.20. - Morfologia das partículas do pó em T3: (A) 100X; (B) 1000X; (C) 4000X; (D) 10000X.....	74
Figura 4.21. - Morfologia das partículas do pó em T3 com mapeamento por EDS	75
Figura 4.22. - Morfologia das partículas do pó em T3 com mapeamento por EDS em linha.....	75
Figura 4.23. - Morfologia das partículas do pó em T4: (A) 100X; (B) 1000X; (C) 4000X; (D) 10000X.....	76
Figura 4.24. - Imagem de EDS para amostra T4.....	76

Figura 4.25. - Imagem de EDS linha para amostra T4.....	77
Figura 4.26. - Morfologia das partículas do pó em T5: (A) 100X; (B) 1000X; (C) 4000X; (D) 10000X.....	78
Figura 4.27. - Imagem de EDS para amostra T5.....	78
Figura 4.28. - Imagem de EDS linha para amostra T5.....	79
Figura 4.29. - Espectro de emissão fotoluminescente de aluminato de cálcio calcinado a 1200°C com moagem de 0 h (Amostra T3).....	80
Figura 4.30. - Espectro de emissão fotoluminescente de aluminato de cálcio calcinado a 1200°C com moagem de 15 h (Amostra T4).....	80
Figura 4.31. - Espectro de emissão fotoluminescente de aluminato de cálcio calcinado a 1200°C com moagem de 30 h (Amostra T5).....	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. - Classificação dos resíduos sólidos de acordo com a ABNT (ABNT, 2014).....	9
Tabela 2.2. – Estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2008 (adaptado de IPEA, 2012).....	10
Tabela 2.3. - Produção Mundial de Ovos, segundo principais países, 2002, 2006 e 2011 (fonte:FAO (Anulapec 2012 – FNP Consultoria e Agroinformativos).....	13
Tabela 2.4. - Composição aproximada das diferentes partes do ovo (%) (Nys e Guyot, 2011).....	14
Tabela 2.5. - Composição química da casca de ovo (Thapon e Bourgeois, 1994; Neves, 1998; Browstow <i>et. al.</i> , 1999; Freire <i>et. al.</i> , 2008).....	18
Tabela 2.6. - Análise térmica da casca de ovo (Freire <i>et. al.</i> , 2006).....	20
Tabela 2.7. - Composição química do resíduo da casca de ovo (Corrêa, 2015).....	24
Tabela 2.8. - Características das amostras de resíduos de casca de ovo (Freire e Holanda, 2006).....	25
Tabela 2.9. – Fases cristalinas presentes na estrutura cristalina (Adaptado Rosário, D.C., 2012).....	26
Tabela 2.10. - Característica do produto acabado a base de alumina (Al ₂ O ₃) (Adaptado Lehman, 1991).....	27
Tabela 2.11. - Aplicações, funções e vantagens da alumina calcinada A-1 (fonte ALCOA, acessado em 16/08/2015).....	30
Tabela 2.12. -Tipos de Luminescência (Banghel e Luka, 2012).....	40
Tabela 3.1. - Identificação da massa molar das matérias-primas.....	51
Tabela 3.2. - Classificação das matérias-primas.....	53
Tabela 4.1. - Composição química do resíduo da casca de ovo.....	56
Tabela 4.2. - Composição química da amostra da alumina.....	57
Tabela 4.3. - Tamanho médio dos cristalitos das amostras obtidas na síntese do aluminato de cálcio.....	61
Tabela 4.4. - Tamanho médio dos cristalitos das amostras obtidas na síntese do aluminato de cálcio.....	72

LISTA DE SÍMBOLOS ESPECÍFICOS

Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Alumina
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaAl ₂ O ₄	Aluminato de cálcio
SiO ₂	Óxido de sílica
NaOH	Hidróxido de cálcio
Al (OH) ₃	Hidróxido de alumínio
CO ₂	Dióxido de carbono

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Térmica Gravimétrica
CAC	Cimento de Aluminato de Cálcio
DERAL	Departamento de Economia Rural
DRX	Difração de Raios X
EDX	Energy Dispersive X-ray Detector
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RCO	Resíduo de Casca de Ovo
RJ	Rio de Janeiro
RSI	Resíduos Sólidos Industriais
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SEAB	Secretaria de Estado da Agricultura e Abastecimento
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
USDA	United States Departamento of Agriculture

Resumo da Tese de doutorado apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE OVO NA OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE CÁLCIO VIA ATIVAÇÃO MECÂNICA

Fernanda dos Santos Maia Luna

04 de Setembro de 2018.

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

A indústria alimentícia é considerada um dos setores que mais consomem ovos galináceos, propiciando uma quantidade significativa de resíduo sólido na forma de casca de ovo. Este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar um novo material de aluminato de cálcio utilizando o resíduo de casca de ovo (RCO) proveniente da indústria alimentícia via ativação mecânica. As matérias-primas foram caracterizadas quanto á difração de raios x, composição química, análise granulométrica, análise térmica e morfológica. Seis amostras foram preparadas contendo 5,94 g de resíduo de casca de ovo e 6,06 g de alumina. Os pós foram submetidos a moagem de alta energia em 0h, 15 e 30h. Após a moagem três amostras dos pós foram separados para caracterização antes e parte foram submetidas ao tratamento térmico a 1200°C, por 4 horas. Os pós calcinados foram caracterizados por difração de raios X, análise térmica, morfologia e propriedades fotoluminescentes. Os resultados experimentais demonstraram a viabilidade de valorização do uso do resíduo de casca de ovo, rico em calcita, como uma fonte de material carbonato alternativo na síntese do aluminato de cálcio com propriedades fosforescente.

Abstract of thesis presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining
the Doctor Degree in Material Engineering and Science

VALORIZATION OF WASTE EGGSHELL IN THE OBTAINMENT OF CALCIUM ALUMINATE BY MECHANICAL ACTIVATION

Fernanda dos Santos Maia Luna

September, 04th 2018.

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda

The food industry is considered one of the sectors that most consume chicken eggs, providing a significant amount of solid residue in the form of eggshell. This work aimed to develop and characterize a new calcium aluminate material using the egg shell residue (RCO) from the food industry through mechanical activation. The raw materials were characterized as x-ray diffraction, chemical composition, particle size analysis, thermal and morphological analysis. Six samples were prepared containing 5.94 g of egg shell residue and 6.06 g of alumina. The powders were submitted to high energy milling at 0h, 15h and 30h. After grinding three samples of the powders were separated for characterization before and part were subjected to the heat treatment at 1200°C, for 4 hours. The calcined powders were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis, morphology and photoluminescent properties. The experimental results demonstrated the feasibility of valorizing the use of the calcite - rich eggshell residue as a source of alternative carbonate material in the synthesis of calcium aluminate with phosphorescent properties.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos gerais

A indústria alimentícia é considerada um dos setores que mais consomem ovos galináceos, sendo encontrados em diversas formas tais como: pó, líquido ou congelado. O processamento de transformação de ovos em diversos produtos proporciona também uma quantidade significativa de resíduo sólido na forma de casca de ovo que são fontes de poluição do meio ambiente. Em particular, a casca de ovo representa cerca de 10% do peso do ovo in natura. No Brasil, por exemplo, são gerados enormes quantidades por ano de resíduo de casca de ovo (Oliveira *et al.*, 2009, Corrêa *et al.*, 2015). Atualmente existe uma enorme dificuldade no descarte final deste resíduo sólido, onde geralmente são jogados em aterros ou lixões sem qualquer pré-tratamento. Isto causa sérios problemas econômicos e ambientais devido ao odor da biodegradação da membrana da casca, que pode atrair ratos e vermes gerando um risco a saúde pública, além de causar a contaminação dos recursos hídricos e do meio-ambiente (Freire e Holanda, 2006, Espinosa, *et al.*, 2015, Vieira *et al.*, 2017).

O resíduo de casca de ovo é composto principalmente de carbonato de cálcio (CaCO_3), onde após a conversão em óxido de cálcio (CaO), pode ser aplicado em diversas linhas de pesquisas como por exemplo: capacidade CaO atuar como material termoluminescente, como catalisador adsorvente para remoção de poluentes presente na água, desenvolvimento de materiais avançados como hidroxiapatita, entre outros. (Freire *et al.*, 2008, Nagabhushana *et al.*, 2016, Vieira *et al.*, 2017).

De acordo com Callister e Rethwisch (2012), o termo "cerâmica" vem da palavra grega *keramikos*, que significa "matéria-prima queimada", indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura conhecido por ignição ou cozimento. São considerados materiais formados entre elementos metálicos e não metálicos e na maioria das vezes são compostos por óxidos, nitretos e carbeto, tais como óxido de alumínio, dióxido de silício, carbeto de silício e nitreto de silício e, ainda, alguns minerais argilosos, que são considerados como cerâmicas tradicionais, como porcelana, cimento e vidro (Callister, 2012).

Com o desenvolvimento da tecnologia os materiais cerâmicos vem ganhando cada vez mais espaço frente aos avanços em estudos e técnicas que promovem consideradas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas, tais como nas cerâmicas avançadas (Pachaury e Tandon, 2017; He *et al.*, 2018).

O aluminato de cálcio (CaAl_2O_4) é um material cerâmico que possui fosforescência de longa duração. Este fenômeno é decorrente de sua estrutura cristalina estável e maior tempo luminescente, além de alta estabilidade física e química (Liu *et al.*, 2005 e Che *et al.*, 2008). Ressalta-se que a fosforescência está relacionada à capacidade de um material emitir luz logo após a retirada da fonte de energia que excita este material (por exemplo: luz ultravioleta, laser infravermelho, raios X ou outro método de excitação) (Liu *et al.* 2005). Na atualidade os materiais fosforescentes de longa duração são de grande interesse técnico e científico devido ao grande potencial de aplicações, como por exemplo, em sinalização de emergência, decoração de ambientes, armazenamento óptico de dados, cerâmicas luminosas, entre outras (Che *et al.*, 2008 e Abreu *et al.*, 2010, Tiwari *et al.*, 2015).

A síntese de aluminato de cálcio (CaAl_2O_4) via processo convencional de reação de estado sólido em alta temperatura a partir de misturas de óxido de alumínio (Al_2O_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3) é considerada uma tarefa difícil. Uma rota alternativa para a síntese deste importante composto cerâmico é através da aquela da ativação mecânica (Chen, 2006).

Neste contexto, o presente trabalho de doutoramento estudou a possibilidade de utilizar o resíduo de casca de ovo (RCO) rico em carbonato de cálcio (CaCO_3) proveniente da indústria alimentícia, como uma fonte de material carbonático alternativo na síntese de aluminato de cálcio fosforescente.

1.2. Objetivo Geral

O objetivo principal da presente tese de doutorado é a obtenção e caracterização de um novo material de aluminato de cálcio utilizando resíduo de casca de ovo proveniente da indústria alimentícia via ativação mecânica. Na presente tese o RCO foi incorporado à formulação do pó em substituição a matéria-prima do carbonato de cálcio.

1.2.1. Objetivos Específicos

- Caracterização das matérias-primas de partida.
- Formulação, preparação e caracterização das massas cerâmica.
- Produção do material de aluminato de cálcio.
- Caracterização física, química, mineralógica, térmica e ótica do aluminato de cálcio.

1.3. Justificativa

Atualmente a geração de resíduos sólidos poluentes em grandes quantidades tem despertado expressivo interesse da área acadêmica no desenvolvimento de novas alternativas viáveis para a valorização e reciclagem desses materiais. Isto por si só já justifica o trabalho de doutoramento. Em relação especificamente ao resíduo de casca de ovo, a relevância se dá pela crescente quantidade deste resíduo gerado no setor de indústria alimentícia no Brasil, cujo descarte final é um grande problema ambiental e econômico da indústria de processamento de alimentos o que impulsiona a busca de novas alternativas para destino final desses resíduos de forma ambientalmente correta.

Neste contexto, é importante estudar a possibilidade de reaproveitar o resíduo de casca de ovo na síntese de um material de aluminato de cálcio com fosforescência de longa duração. Isto permitirá não somente contribuir para a diminuição da degradação do meio ambiente, mas também para a valorização de um material de resíduo sólido na obtenção de novos materiais cerâmicos para diferentes utilizações no âmbito industrial.

A pretensão deste trabalho de doutorado foi desenvolver pós de aluminato de cálcio para aplicações técnico-científico, ambiental e econômico, substituindo a fonte de cálcio tradicional por resíduo sólido de casca de ovo.

1.4. - Ineditismo

O resíduo de casca de ovo é rico em carbonato de cálcio. Isto significa que este resíduo pode ser uma importante fonte de matéria-prima alternativa na síntese

de aluminato de cálcio fosforescente.

O ineditismo deste trabalho de doutoramento consiste em desenvolver e caracterizar o aluminato de cálcio, substituindo a fonte tradicional carbonato cálcio (calcita) por uma fonte alternativa, neste caso usando o resíduo da casca de ovo como fonte alternativa de CaCO_3 . Uma revisão da literatura ((Liu, Y. *et al.* 2005), (Chen, G., 2006), (Chen, G. e Niu, D. 2006), (Che, G. *et al.* 2008), (Abreu, C.M. *et al.* 2010)), tem mostrado que o resíduo de casca de ovo não tem sido aplicado na produção de aluminato de cálcio via ativação mecânica.

O desenvolvimento da presente tese de doutorado buscou suprir essa lacuna na literatura, para o caso específico de material aluminato de cálcio produzido com resíduo de casca de ovo via ativação mecânica, o que enfatiza o ineditismo do trabalho de doutoramento proposto.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Resíduos

Durante toda a sua existência, o ser humano, sempre utilizou os recursos naturais do planeta e gerou resíduos com pouca ou nenhuma preocupação, visto que os recursos naturais eram abundantes e a natureza aceitava passivamente os despejos realizados (Casagrande et al. 2008).

Segundo Ribeiro (2009) resíduo pode ser definido como “coisas” indesejadas provenientes do consumo ou produção de bens. Já Barbieri (2007) define lixo ou resíduo, como o que sobra da atividade humana, pois, no meio natural não existem resíduos, normalmente eles se decompõem voltando ao ciclo natural (Ferreira, 2009).

A palavra resíduo vem do latim residuum, que significa resto. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004) os resíduos sólidos podem ser definidos como resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam das principais atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Nesta definição, são incluídos também os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Ainda de acordo com a ABNT (2004), a classificação dos Resíduos Sólidos Industriais (RSI) envolve a identificação do processo ou atividade de origem, os constituintes e características do resíduo. Os RSI constituem aqueles que são somente gerados de forma direta ou indireta durante o processo de transformação. O RSI é chamado “resíduo último”, isto é, aquele cujo gerador considerou “não aproveitável”, por qualquer razão técnica ou econômica, em determinado momento. A Figura 2.1 descreve os resíduos sólidos classificados quanto a sua origem, que são provenientes de resíduos: urbanos, sólidos e industriais. No entanto, para cada origem específica há diversos subitens que degradam e poluem o meio ambiente (ABNT, 2004; Ribeiro e Morelli, 2009).

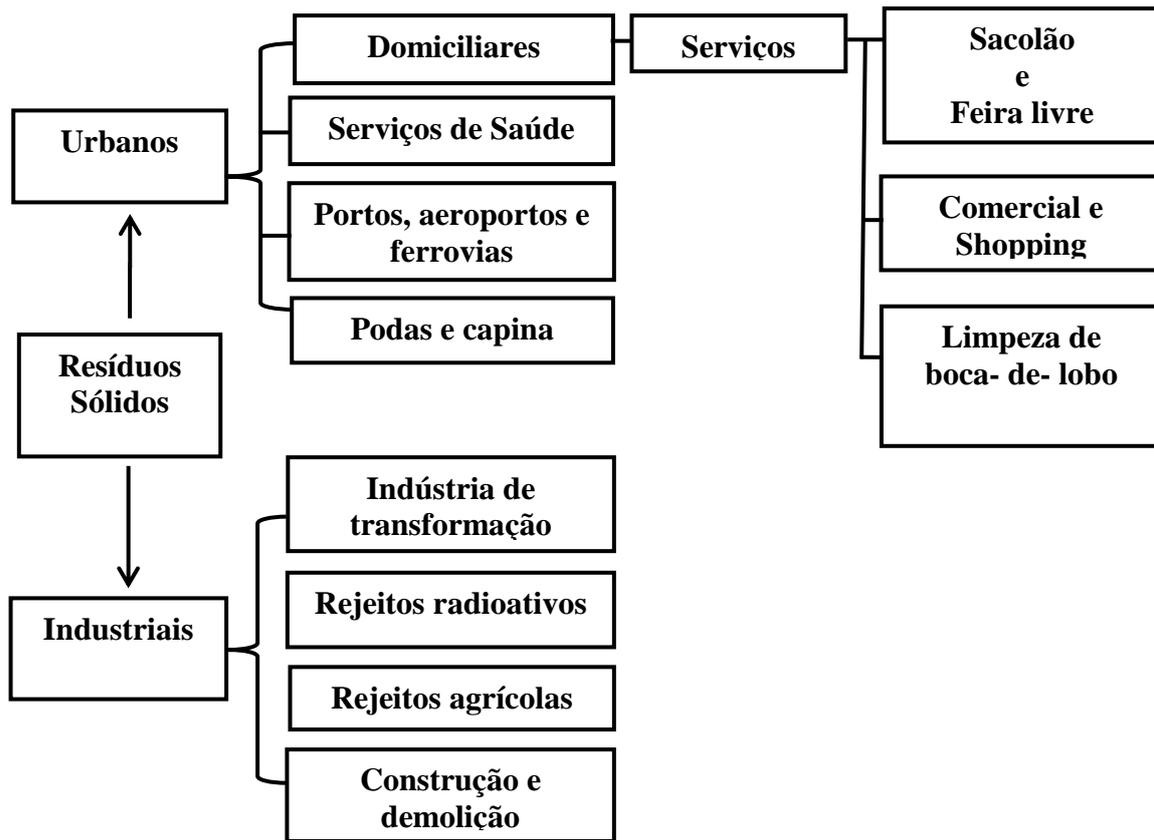


Figura 2.1. - Classificação dos resíduos sólidos quanto à sua origem (Adaptado de Ribeiro e Morelli, 2009).

Com o aumento da demanda, as empresas vivem a ascensão da produtividade industrial mundialmente tendo que buscar o aperfeiçoamento constante dos setores no intuito de alcançar como fator principal o crescimento econômico. Porém, em contrapartida, ocorre o rápido decréscimo dos recursos naturais e ao mesmo tempo à geração de grandes quantidades de resíduos, sendo em maior parte não recicláveis diretamente. Nas últimas décadas, diferentes setores industriais têm sido aludidos como fonte de contaminação e poluição do meio ambiente, devido à grande quantidade de resíduos produzidos (Menezes et al., 2007, Fujii et al., 2011).

O Brasil instituiu em 02 agosto de 2010, a Lei nº 12.305 (BRASIL, 2010) que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, sendo o órgão legal nacional que normatiza a gestão dos Resíduos Sólidos Urbanos - RSU. A prioridade da PNRS é diminuir a geração de resíduos sólidos e, conseqüentemente, o impacto da poluição do meio ambiente. No entanto, estimula-se a implementação de várias

atividades, dentre as quais destacam-se as atividades da Logística Reversa (Farias, 2017).

O processo de logística reversa tem recebido crescente atenção no mundo, devido a fatores como razão social, ambiental e econômico. Estes por sua vez, são fundamentais porque além de preservar o meio ambiente, remete a responsabilidade social da empresa permitindo assim traçar novas estratégias de pesquisa e desenvolvimento de novos produtos. A logística reversa tem por missão auxiliar e ajudar as empresas na reutilização de produtos quer seja para reparo, reutilização ou descarte sendo aplicável a diversos produtos como: computadores, motores de veículos, eletrodomésticos, equipamentos eletrônicos, copiadoras, câmeras, telefones celulares, papel, tapetes, plásticos, equipamentos médicos, pneus, baterias e pilhas, etc. O canal de suprimento, sem processos de reciclagem e devolução são modelados como estruturas lineares com um fluxo de sentido único de mercadorias de fornecedores, fabricantes, atacadistas, varejistas e, finalmente, consumidores. No entanto, a logística reversa permitiu o retorno direto dos produtos para os fabricantes, se houver necessidade de reparos a fim do ciclo de vida do produto, etc. (Ballou *et al.*, 2006; Ayvaz *et al.* 2015).

Alguns setores já são obrigados a reciclarem seus produtos, como é o caso de pneus, baterias de celular, óleos lubrificantes e embalagens de agrotóxicos – há obrigatoriedade do recolhimento ou recompra de produtos já usados pelo consumidor para reciclagem. Com a nova política nacional de resíduos sólidos, lâmpadas fluorescentes e produtos eletrônicos terão que se submeter ao procedimento (BRASIL, 2010; Borges, *et al.* 2017).

2.2.1. Classificação dos resíduos Sólidos

Segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004) a separação dos resíduos nas fontes geradora e a identificação da origem são partes essenciais que integram a classificação, pois descrevem onde a matéria-prima, os insumos e os processos foram gerados.

Em relação à periculosidade, a classificação dos resíduos sólidos ocorre em duas classes:

Resíduos classe I- perigosos: são aqueles em que, em função das suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, apresentam risco à saúde pública e ao meio através das seguintes características:

- Inflamabilidade – podem entrar em combustão facilmente ou até de forma espontânea;
- Corrosividade - atacam materiais e organismos vivos devido a suas características ácidas ou básicas intensas;
- Reatividade – reage com outras substâncias, podendo liberar calor e energia;
- Toxidades – agem sobre os organismos vivos, causando danos a suas estruturas biomoleculares;
- Patogenicidade – apresentam características biológicas infecciosas, contendo microorganismos ou suas toxinas.

Outros exemplos de resíduos podem ser citados como: lâmpadas fluorescentes, óleo combustível e lubrificante, embalagens fitossanitárias, bateria veicular, entre outros.

a) Resíduo classe II- resíduos não perigosos: Os resíduos desta classe são subdivididos em duas classes:

- Resíduo classe II A - não inertes: são definidos pela norma como resíduos que não apresentam características perigosas, como descrita na classificação de resíduo classe I, mas apresentam características como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
- Resíduo classe II B – inertes: são aqueles que, submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiveram nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potencialidade solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, executando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

A tabela 2.1 apresenta de forma sumarizada os critérios de classificação dos resíduos sólidos da NBR 10004 (ABNT, 2004) de acordo com a sua periculosidade.

Tabela 2.1. - Classificação dos resíduos sólidos de acordo com a ABNT (ABNT, 2004).

Classes	Classificação	Características / Exemplos
CLASSE I	Perigosos	Inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
CLASSE II	Não perigosos	Resíduo de restaurante (restos de comida); resíduo de papel e papelão; resíduo de madeira; resíduo de borracha e plástico.
CLASSE II – A	NÃO INERTE	Biodegradável, combustível e solúvel em água.
CLASSE II – B	INERTE	Não apresenta atividade, não reage, não é solúvel em água.

2.2.2. Reciclagem dos resíduos sólidos

Com a crescente expansão do polo de indústria alimentícia, nas últimas décadas, as indústrias buscam o aprimoramento constante de seus produtos e alternativas de minimizar os impactos ambientais, tendo como consequência o aumento da credibilidade de sua imagem perante o mercado consumidor, além de vislumbrar a possibilidade de tornar resíduos em matérias-primas potenciais para transformá-los em produtos e / ou energia com o intuito de preservar recursos valiosos gerando menos poluição. (Fernandes *et al.*, 2003; Smith *et al.*, 2015).

A tabela 2.2 apresenta os diversos tipos de resíduos produzidos em nossa sociedade, como por exemplo, resíduos orgânicos, papel e papelão, plástico, vidro e a composição gravimétrica média dos Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil, tendo como base de dados coletados no ano de 2008 (Ipea, 2012).

Tabela 2.2. - Estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2008 (adaptado de IPEA, 2012).

Resíduos	Participação (%)	Quantidade (t/dia)
Material reciclável	31,9	58.527,40
Metals	2,9	5.293,50
Aço	2,3	4.213,70
Alumínio	0,6	1.079,90
Papel, papelão e treta pak	13,1	23.997,40
Plástico total	13,5	24.847,90
Plástico filme	8,9	16.399,60
Plástico rígido	4,6	8.448,30
Vidro	2,4	4.388,60
Matéria-orgânica	51,4	94.335,10
Outros	16,7	30.618,90
Total	100,0	183.481,50

De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2016) e o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2016), a geração total de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no Brasil em 2015 foi de 78,3 milhões de toneladas e em 2016 foi de 71,3 milhões de toneladas, registrando um índice de cobertura de coleta de 91% para o país, pequeno avanço comparado ao ano anterior, e que evidencia que 7 milhões de toneladas de resíduos não foram objeto de coleta e, conseqüentemente, tiveram destino impróprio. A população brasileira apresentou um crescimento de 0,8% entre 2015 e 2016, enquanto a geração per capita de RSU registrou queda quase 3% no mesmo período. A geração total de resíduos sofreu queda de 2% e chegou a 214.405 t/dia de RSU gerados no país, como mostra a Figura 2.2.

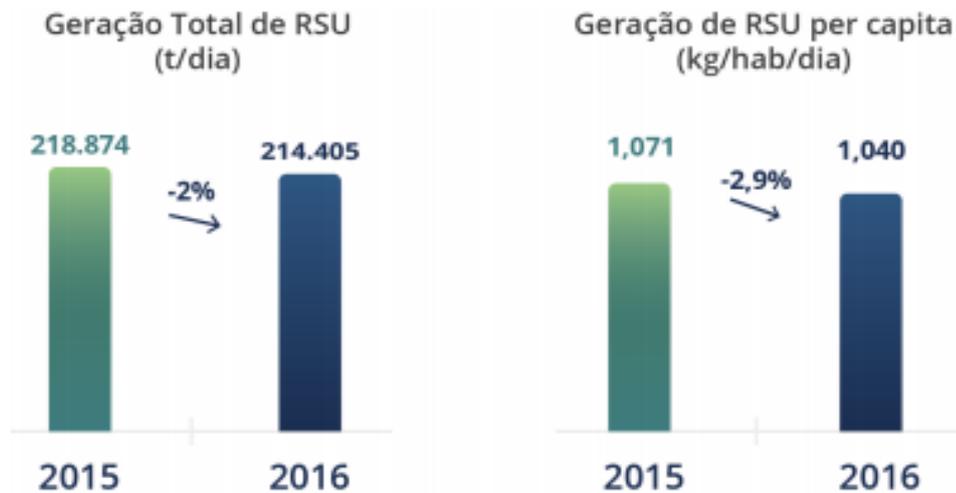


Figura 2.2. - Geração de Resíduos Sólidos Urbanos (fonte ABRELPE, (2016)).

Por mais que se tente reduzir a quantidade de resíduos gerados durante o processo de produção e até o pós-consumo, através da logística reversa, eles sempre serão gerados. No entanto, gerar novos produtos a partir da reciclagem é uma forma de alternativa insubstituível. Dessa forma, se faz necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para reciclagem de resíduos que sejam ambientalmente corretas, eficientes e seguras, tendo como fatores resultantes produtos com desempenho técnico adequado e que sejam economicamente viáveis e competitivas nos diferentes segmentos de mercado, o que é um desafio de fundamental importância (Silva, 2006; Silva, et al., 2013).

Segundo Ângulo et al. (2001) um parâmetro que geralmente é desprezado na avaliação de produtos reciclados é o risco a saúde dos usuários do novo material, e dos próprios trabalhadores da indústria recicladora, devido a lixiviação de frações solúveis ou até mesmo pela evaporação de frações voláteis. Os resíduos muitas vezes são constituídos por elementos perigosos como metais pesados e compostos orgânicos voláteis. Estes materiais mesmo quando inertes nos materiais - após a reciclagem - podem apresentar riscos, pois nem sempre os processos de reciclagem garantem a imobilização destes componentes.

Vale ressaltar que segundo ABRELPE e o IBGE (2013), a quantidade de RSU coletados no país apresentou índices negativos condizentes com a queda na geração de RSU, tanto no total quanto no per capita e na comparação com o ano anterior. No entanto, a cobertura de coleta nas regiões e no Brasil apresentou ligeiro

avanço e a região Sudeste continua respondendo por cerca de 52,7% do total e apresenta o maior percentual de cobertura dos serviços de coleta do país, conforme indicado na Figura 2.3.

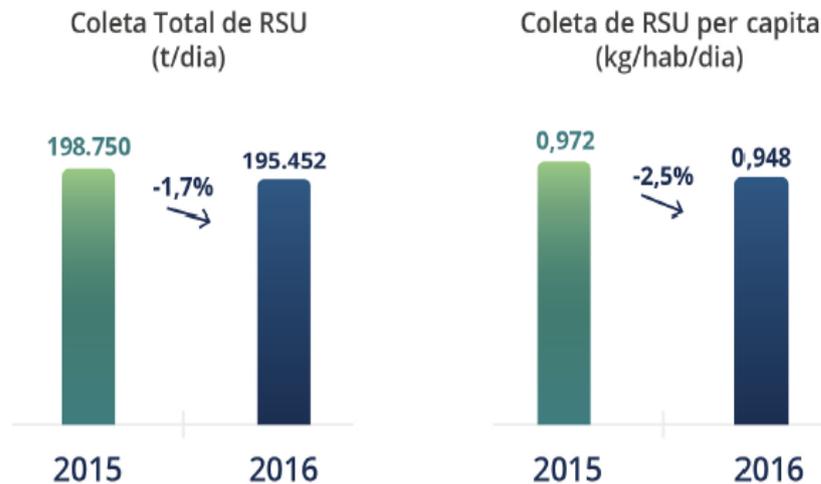


Figura 2.3. - Destinação final dos RSU Coletados no Brasil (fonte ABRELPE, 2016).

2.3. – Resíduo de Casca de ovo

O ovo galináceo é um alimento largamente consumido no mundo por ser uma fonte de alimento muito nutritiva, fácil preparo e baixo custo (Oliveira et al., 2009). Além disso, possui nutrientes compostos por: ácido fólico, colina, ferro, selênio e vitaminas A, B, D, E e K, além de ser boa fonte de carotenóides antioxidantes, luteínas e zeantina (Davis, Reeves, 2002 apud Boron, 2004).

Segundo Simons (2007) 40% da produção de ovos tem origem em países em desenvolvimento e 20% nos países desenvolvidos. Ainda, segundo dados divulgado pela “United States Department of Agriculture”- USDA, o maior produtor de ovos do mundo é o continente asiático, com cerca de 60% da produção mundial seguido da Europa, América do Norte, Central e América do Sul, que produz apenas 8% da produção mundial e a África com apenas 2%.

De acordo com a Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB) e Departamento de Economia Rural (DERAL) (2013) a (Anualpec 2013, p. 261), a produção mundial de ovos em 2011 ficou em torno de 1,220 trilhão de unidades anuais, espalhando-se por todos os continentes do planeta.

Ainda segundo SEAB e DERAL (2012), os principais países produtores de ovos (unidades) são: China (482,974 bilhões), EUA (91,855 bilhões), Índia (63,500 bilhões), México (47,623), Japão (41,900 bilhões), México (47,623 bilhões), Rússia (40,788 bilhões) e Brasil (40,731 bilhões). No mundial apresentado na tabela 3, observa-se que a produção de ovos para consumo humano teve um crescimento em torno de 19,41%, partindo de aproximadamente 1,022 trilhões de unidades em 2003, para 1,220 trilhões em 2011.

Tabela 2.3 – Produção Mundial de Ovos, segundo principais países, 2002, 2006 e 2011 (fonte: FAO (Anualpec 2012- FNP Consultoria e Agroinformativos)).

(milhões de unidades)

Países / Anos	2003	2006	2011
China	403.600	418.718	482.974
EUA	87.473	91.800	91.855
Índia	40.403	50.663	63.500
Japão	42.173	41.611	41.900
México	37.451	45.801	47.623
Rússia	36.296	37.651	40.788
Brasil	31.423	35.207	40.731
Total	1.021.583	1.088.225	1.219.900

De acordo com estatísticas da União Nacional de Avicultores (UNA), do México (2017), a produção de ovos no país é estimada em 2.765,4 milhões de toneladas para 2017, se mantendo como o principal consumidor de ovos no mundo, com 23,3 kg por habitante ao ano – estimativa para o final de 2017 – UNA.

Vale ressaltar que, esses valores não diferenciam a produção de ovos por finalidade, se destinados à incubação ou consumo, não sendo possível quantificar diretamente o volume destinado à industrialização.

A industrialização de ovos (ovos em pó, líquidos, congelados, etc.) proporciona diversas vantagens econômicas, extensão da vida útil do produto, facilidade no transporte e conservação, porém, um fator que propicia grandes problemas é o número expressivo de cascas, sendo ainda consideradas como resíduos. De acordo com Nys e Guyot (2011), os ovos possuem uma variação de peso entre 50 a 70 gramas, tendo como fator constituinte da casca variação de 8,5 a 10,5%, de clara 57 a 65% e de gema 25 a 33 %, conforme mostra a tabela 2.4. Como fator resultante, a casca de ovo gera cerca de 6 milhões de toneladas de resíduo por ano em todo o mundo (Oliveira et al., 2013).

Tabela 2.4 - Composição aproximada das diferentes partes do ovo (%) (Oliveira et al., 2013).

Componentes	Casca	Clara	Gema	Ovo inteiro
Água	1,6	88,6	49,0	74,4
Proteína	3,3-3,5	10,6	16,1	12,3
Lipídeos	0	0,1	34,5	11,9
Carboidratos	0	0,8	0,5	0,7
Minerais	95,0	0,5	1,6	0,9

Fonte : adaptado de Nys, Sauveur (2004), Nys e Guyot (2011).

Segundo a revista Globo rural (2014) a produção de ovos de galinha no Brasil em 2014 foi de 2,826 bilhões de dúzias, o maior número registrado de pesquisa desde que foi iniciada em 1997. Houve aumento de 3,1% em relação a 2013. Apesar das reduções significativas na produção de Goiás (-4,8%), Santa Catarina (-3,7%) e do Amazonas (-3,9%), houve crescimento substancial em São Paulo, no Espírito Santo e Rio Grande do Sul.

A casca de ovo é um resíduo cujo descarte final é complexo e oneroso por ser feito de maneira incorreta (Freire et al., 2006). Embora seja visto como um grande agente poluidor para o meio ambiente, este resíduo, quando bem empregado, representa um fator de grande potencial econômico, pois tem a capacidade de diminuir o impacto de degradação sobre as reservas naturais de rochas calcárias por

ser uma fonte alternativa de CaCO_3 (carbonato de cálcio), quando aplicadas na agricultura são agentes que auxiliam na correção do pH dos sólidos ácidos, além de conter proteínas e sais minerais. Considerando que o resíduo é uma fonte natural não renovável, o mesmo é uma alternativa que reduz a poluição minimizando os problemas relacionados à saúde pública e ao meio ambiente. (Boron, 2004; Oliveira & Pardo, 2007; Oliveira et al., 2009; Guedes, 2014).

Outro fator a considerar é a redução do volume de lixo e a necessidade de locais para sua deposição, uma vez que a maioria das cidades brasileiras não dispõe seus lixos em aterros sanitários e sim em lixões (Freire et al., 2008).

Segundo Oliveira (2009) o resíduo de casca de ovo tem gerado novas linhas de pesquisas industriais nas áreas de cosméticos, suplementos alimentares, biocerâmicos, fertilizantes, implantes ósseos e dentários e até mesmo como agente antitártaro em cremes dentais.

2.3.1. – Característica do resíduo de casca de ovo

Cordeiro & Hincke (2016) descrevem a estrutura do ovo sendo constituída por fibras organizadas em camadas com diferentes dimensões que variam de 0,1 a 3 μm para membrana interior e de 1 a 7 μm para a membrana exterior e camada limitante. As fibras são interligadas entre si como um acolchoado, e o espaço fechado entre elas fica cheio de líquido sob pressão. A estrutura da casca de ovo é uma camada protetora que auxilia na proteção dos embriões em desenvolvimento, desempenha um papel fundamental na troca de gases, além de fornecer cálcio para o desenvolvimento através do escudo de dissolução a partir do corpo de reserva de cálcio localizado na base de cada cone mamilar.

A Figura 2.4 representa o interior da casca de ovo é revestido por duas membranas (interna e externa) e membrana limitante.

De acordo com Neves (2005), o principal componente da casca do ovo é a calcita (CaCO_3), possuindo ainda magnésio (Mg), fosfato (PO_4^{3-}) e cloro (Cl), além de alguns outros elementos. Consiste de várias camadas mutuamente entrelaçadas de CaCO_3 . As camadas são definidas como:

- Interna - camada mamilar (~100 μm) cresce na membrana externa do ovo e cria base na qual a camada esponjosa, parte mais espessa da casca do ovo (~200 μm), se constitui.

Superior – camada vertical compacta (~5-8 μm) coberta pela cutícula orgânica (fina película) que é formada por uma camada proteica que serve como agente impermeabilizante e como uma barreira anti-bacteriana e mata-fungos, mostrado na Figura 2.5.

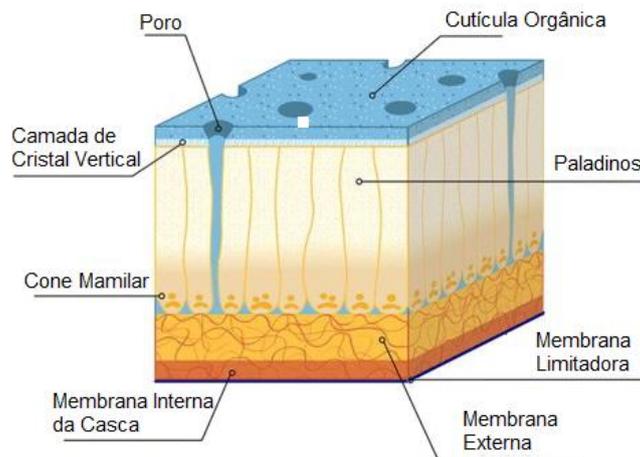


Figura 2.4 - Estrutura típica casca de ovo (Adaptado de Camaratta et al. 2013).

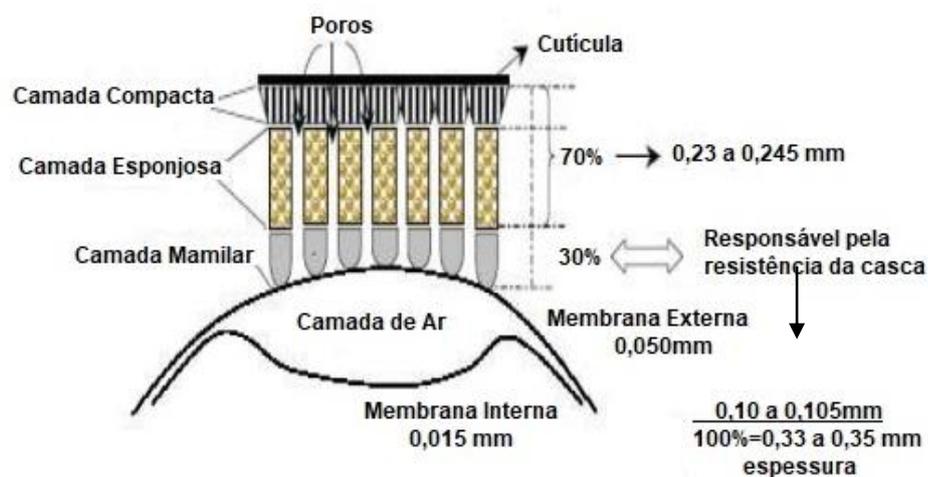


Figura 2.5 - Desenho esquemático da casca do ovo (Neves, 2005).

Considera-se à casca um composto biocerâmico de estrutura extracelularmente reunida, o qual tem a função de proteger o conteúdo do ovo,

garantindo o cálcio necessário à formação do esqueleto do pinto. A casca do ovo sendo composta por várias camadas porosas permite a permeabilidade da água e dos gases o que propicia a respiração do embrião (Tinoco, 1983 apud Neves, 1998).

Para fins industriais, a casca provém da etapa de quebra, que é feita automaticamente, onde o conteúdo do ovo é separado da casca (Lana, 2000, adaptado por Oliveira, 2009) como mostra a Figura 2.6.

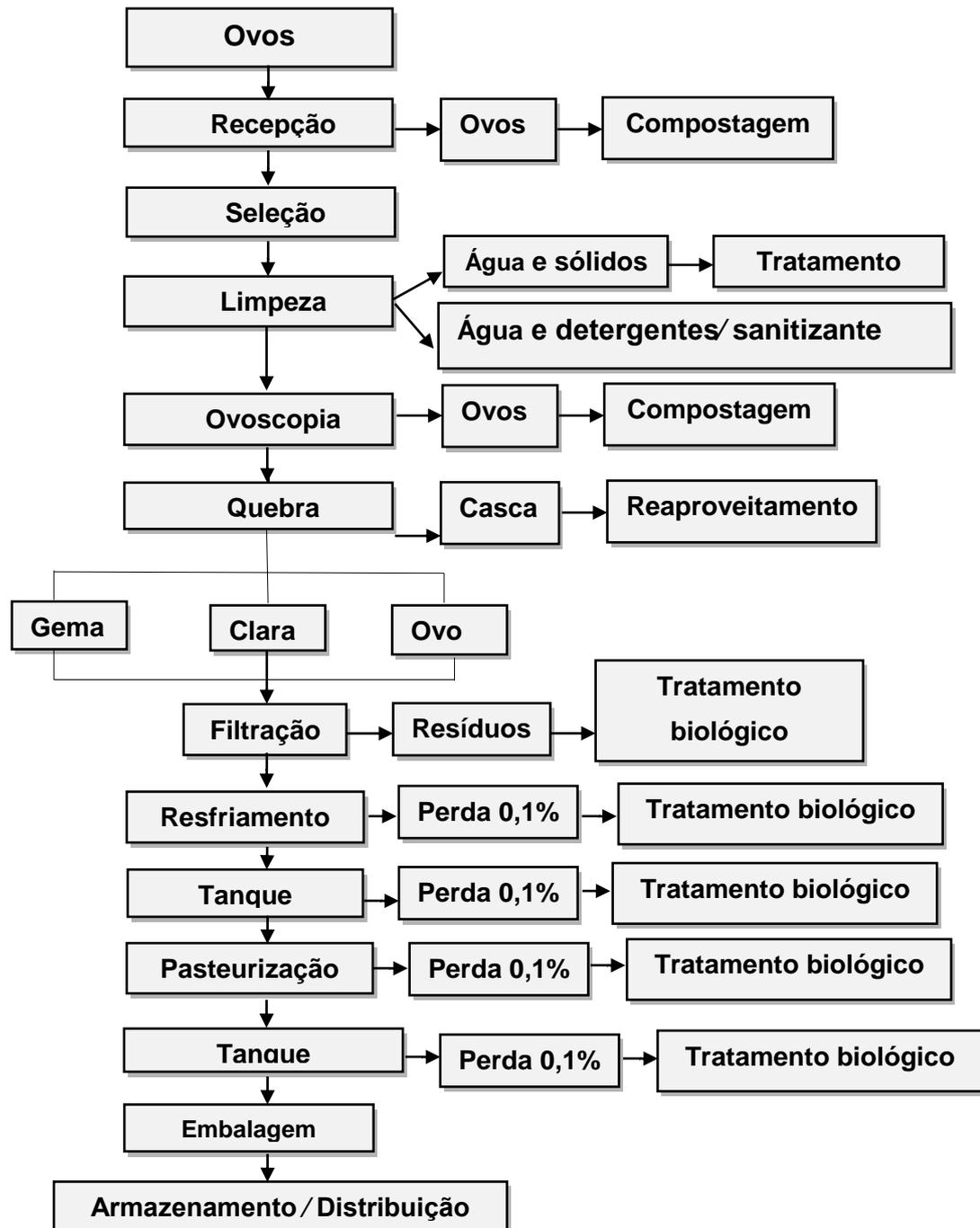


Figura 2.6. - Fluxograma de ovos pasteurizados (Adaptado por Oliveira et al., 2009).

Segundo os autores descritos na tabela 2.5, a casca do ovo é composta por:

Tabela 2.5 - Composição química da casca do ovo.

Autores	Carbonato de cálcio	Carbonato de magnésio	Fosfato de cálcio	Substancias orgânicas
Thapon e Bourgeois,1994.	94%	1%	1%	4%
Neves, 1998.	96%	1%	1%	-
Browstow et al., 1999.	94%	1%	-	4%
Freire et al.,2008.	95%	-	-	5%

Leite *et al.* (2015) avaliaram amostra de resíduo de casca de ovo por meio de DRX, como apresenta a Figura 2.7, e identificaram que a fase cristalina presente é constituída de carbonato de cálcio (CaCO_3).

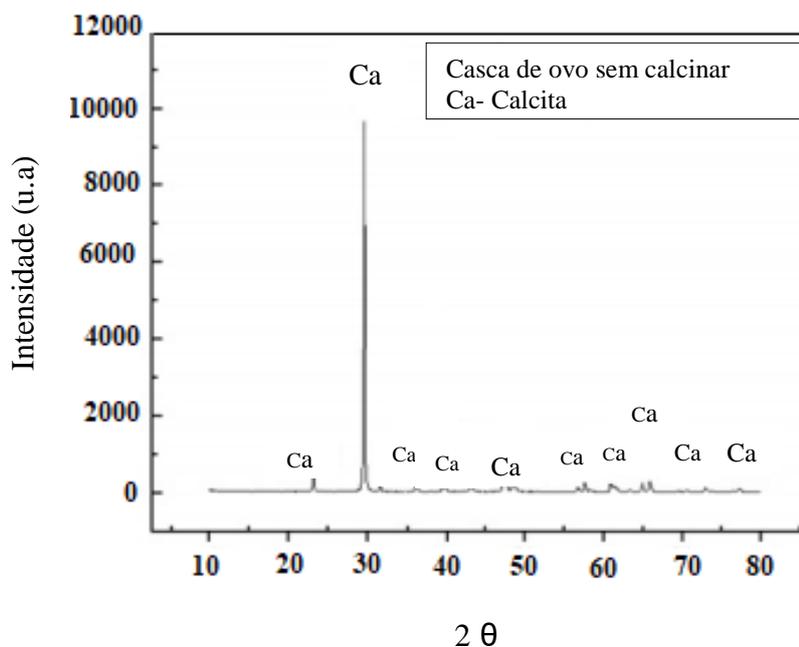


Figura 2.7. – Difratograma de raios X do resíduo de casca de ovo (Leite et al., 2015).

Ainda de acordo Erguler (2015) o pico significativo em torno de 30° (2θ) e outros picos em padrões de DRX são semelhantes aos resultados de análises dos minerais de carbonato de cálcio, tais como rochas que ostentam calcários, confirmando assim, o CaCO_3 como principal constituinte da casca de ovo, como apresenta Figura 2.8.

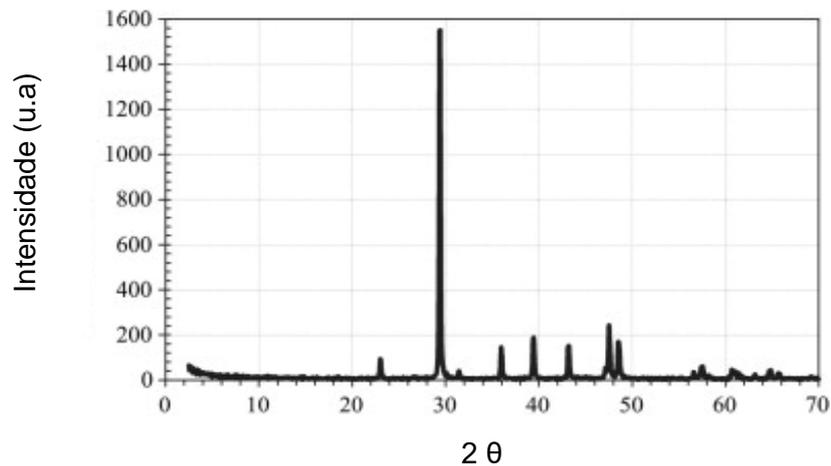


Figura 2.8. - Difração de raio X da casca de ovo (Erguler, 2015).

Ainda de acordo Choudhary *et al.* (2015) a análise de DRX e a espectroscopia por infravermelho (Transform Infrared Spectroscopy), confirmam a existência de carbonato de cálcio como componente principal da casca de ovo como mostra a Figura 2.9.

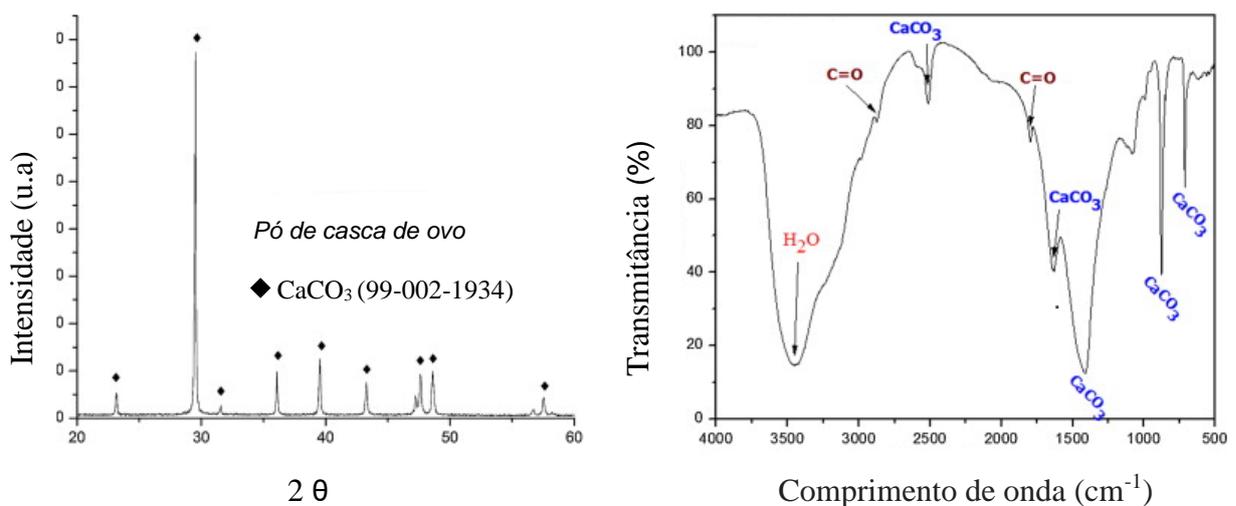


Figura 2.9. - Difração de raios X da casca de ovo (Choudhary et al. 2015).

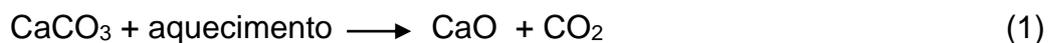
A análise térmica da casca do ovo mostra uma perda de massa total equivalente a 46,6 %, que é referente ao CO₂ e matéria orgânica liberados na decomposição do CaCO₃, tabela 2.6 (Freire et al, 2006).

A Tabela 2.6 descreve ainda dois eventos endotérmicos e um evento exotérmico do resíduo de casca de ovo. O primeiro evento endotérmico ocorre a 51°C, referente a remoção da água adsorvida fisicamente nas partículas do pó residual. O segundo evento exotérmico a 324°C, relaciona-se a decomposição de matéria orgânica. O terceiro e último evento endotérmico acontece em 765,3°C, referente a decomposição de carbonato de cálcio CaCO₃ (calcita) em CaO (óxido de cálcio) e CO₂ (dióxido de carbono) Freire e Holanda (2006).

Tabela 2.6 - Análise térmica da casca de ovo (Freire et. al, 2006).

Evento Térmico	DTA (°C)	Perda de massa TG (%)
Endotérmico	51,0	1,2
Exotérmico	324,0	5,2
Endotérmico	765,3	40,2
Total		46,6

Rodrigues e Avila (2017) descrevem que a decomposição térmica da casca de ovo ocorre em três eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorre entre 25°C e 100°C, com uma perda de massa de $\Delta_1=1,02\%$, sendo atribuído a perda de umidade. O segundo evento ocorre entre 250°C e 600°C, intervalo esse característico da decomposição de material orgânico, evidenciando que a película orgânica representa $\Delta_2=7,68\%$ da massa da casca de ovo. Já o terceiro evento apresentado nas curvas de TG/DTG, em torno de 800°C é decorrente a decomposição térmica do CaCO₃, promovendo a liberação de CO₂ e formação de CaO com uma perda de massa de $\Delta_3= 39,47\%$ (Figura 10), conforme ilustra a equação 1.



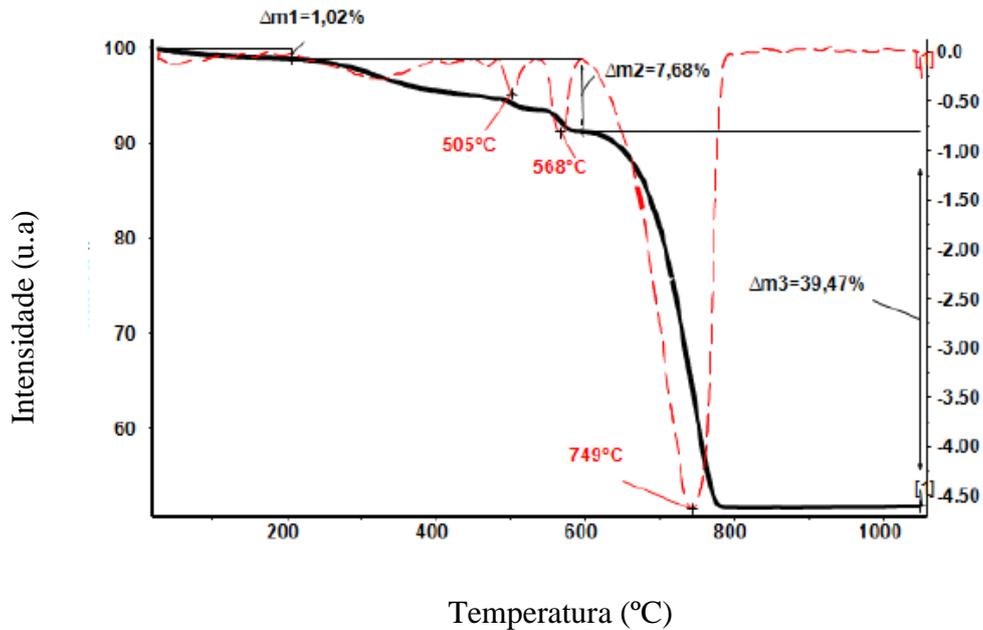


Figura 2.10 - Curva TG/DTG do resíduo de casca de ovo (Rodrigues e Ávila, 2017).

A Figura 2.11 apresenta os aspectos morfológicos das partículas da amostra de resíduo da casca de ovo observados via microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que as formas irregulares das partículas são provenientes do processo de trituração realizado.

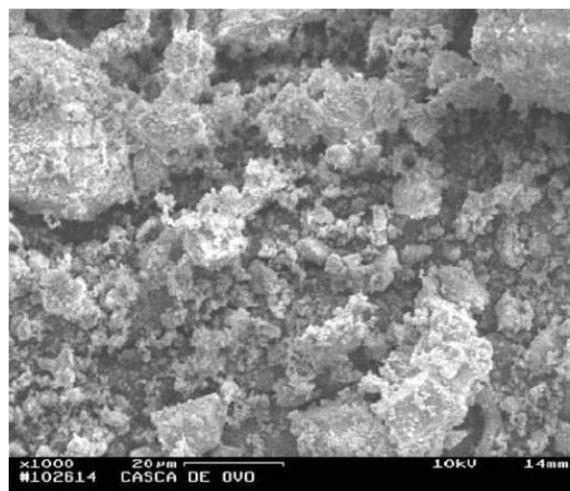


Figura 2.11: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de resíduo da casca de ovo (Freire, 2006).

Segundo Hassan et al.(2013) a Figura 2.12.a descreve a espessura da casca com de cerca de 400-500 μm e suas membranas formadas por calcita; a figura

2.12.b apresenta a membrana interna da casca formada por uma malha de fibras que são feitas de colágeno e proteína. Esta por sua vez funciona como um substrato, em que pedaços de proteína são uniformemente distribuídos por toda a sua superfície. Estes pedaços distintos são normalmente de 20-40 μm de diâmetro, e que formam os locais de nucleação para o crescimento dos cristais de calcita. O mineral começa a depositar sobre estes locais como partículas com orientação aleatória e, em seguida, começa a formar colunas que se empilham em conjunto lado a lado para criar toda a concha; a figura 2.12.c apresenta a superfície externa do invólucro, e mostra claramente a textura irregular da casca com um grande número de pequenos poros dispersos sobre toda a superfície e a figura 2.12.d pó fino obtido depois após a moagem mecânica.

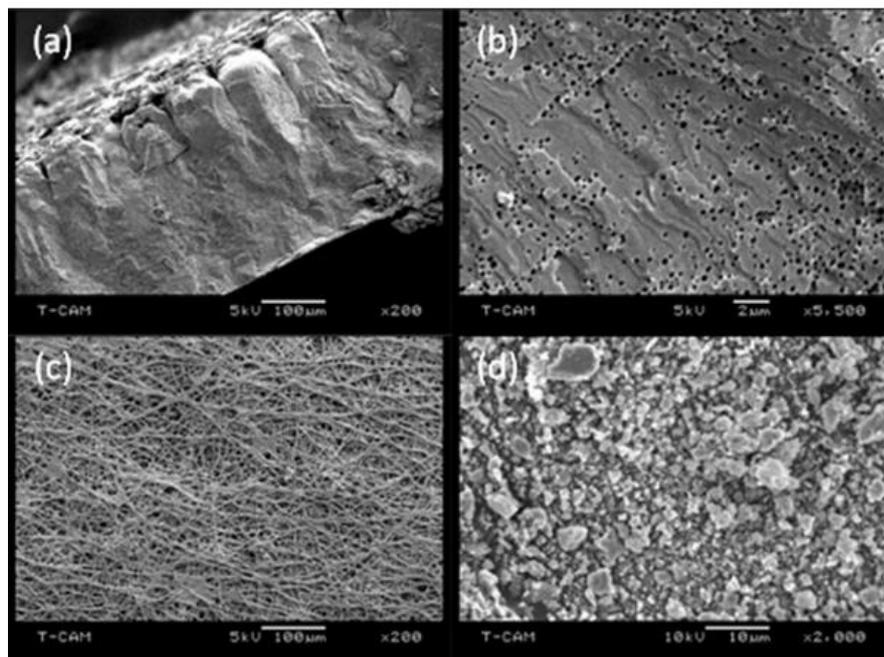


Figura 2.12. - Micrografias de (a) a secção transversal de casca de ovo (b) a superfície interior da membrana de casca de ovo (c) a superfície exterior da casca do ovo (d) casca de ovo em pó fino obtido depois após a moagem mecânica (Adaptado de Hassan *et. al.*, 2013).

A Figura 2.13 mostra o pó da casca de ovo submetido ao processo de calcinação. Observa-se que o material calcinado apresenta uma estrutura lamelar (Rodrigues e Àvila, 2017).

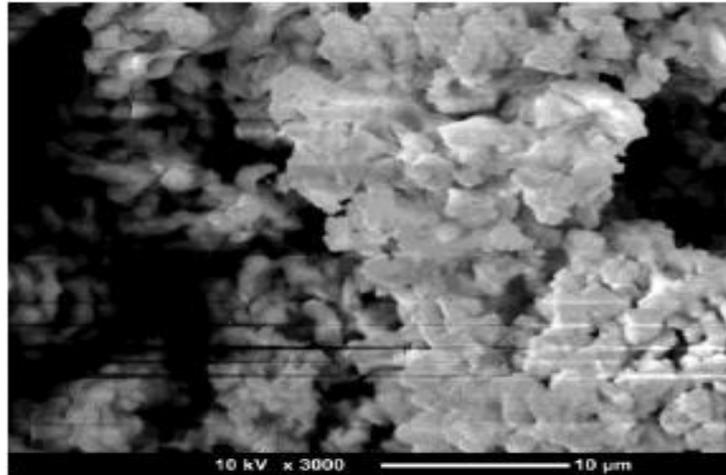


Figura 2.13. – Imagem da microscopia eletrônica de varredura do pó de casca de ovo calcinado (Rodrigues e Àvila, 2017).

Segundo Freire et al (2006) o tamanho médio das partículas do residuo de casca de ovo é de 61,5 μm (figura 14).

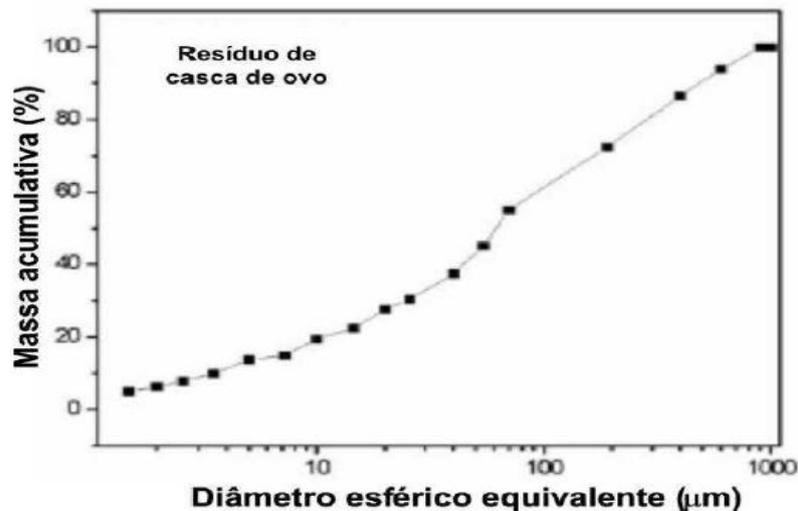


Figura 2.14. - Distribuição do tamanho de partículas do resíduo de casca de ovo (Freire e Holanda, 2006).

Guedes (2014) também descreve o resultado da distribuição do tamanho de partículas do resíduo do pó de casca de ovo sendo composto por 1% de suas partículas na fração argila ($x \leq 2 \mu\text{m}$), porém apresenta alto teor partículas na fração areia fina ($63 < x \leq 200 \mu\text{m}$) com cerca de 56 % e silte ($2 < x \leq 63 \mu\text{m}$) com cerca de 43 %, como apresenta a Figura 2.15.

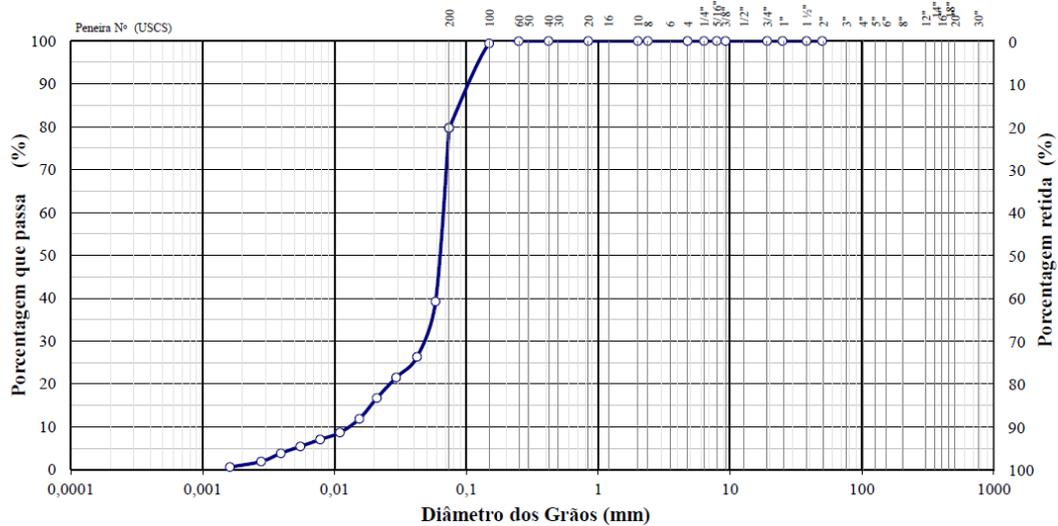


Figura 2.15. - Distribuição do tamanho de partículas do resíduo da casca de ovo sem calcinar (Guedes, 2014).

De acordo com a tabela 2.7 de composição química da amostra de resíduo de casca de ovo, observa-se que o óxido de cálcio (CaO) é o elemento em maior percentual e que os demais componentes representam menos de 1,5% da composição total em peso em torno de 66,63%. Este fato ocorre devido à presença de grande quantidade de carbonato de cálcio na forma de calcita (CaCO_3). Vale ressaltar que perda ao fogo da amostra é relativamente alta e está associada diretamente a volatilização de CO_2 gerada pela decomposição do carbonato de cálcio quando aquecido a 1000°C (Corrêa, 2015).

Tabela 2.7 - Composição química do resíduo da casca de ovo (Corrêa, 2015).

Óxidos	% em Peso
CaO	66,627
K_2O	0,955
SO_3	0,798
SrO	0,1003
ZrO_2	0,0137
Perda ao Fogo	31,506 %
Total	100%

Já a Tabela 2.8 apresenta diversas características importantes de resíduo de casca de ovo galináceo (Freire e Holanda, 2006).

Tabela 2.8 - Características de amostras de resíduos de casca de ovo (Freire e Holanda, 2006).

Massa específica	2,47 g/cm ³
Umidade higroscópica	1,1 %
pH (H ₂ O)	8,3
Capacidade de troca de cátions	9,52/100g
Conteúdo de sais solúveis	
K	12 ppm
Ca	50.2 ppm
Mg	12.0 ppm
Al	0.0 ppm
H + Al	0.0 ppm
Na	21.0 ppm
Matéria orgânica	5.36 %
Carbono orgânico	3.11 %
Conteúdo de S-SO ₄	39.0 ppm

É necessário saber que, do ponto de vista químico, o resíduo da casca de ovo pode ser considerado um material à base de carbonato, isto é, com a composição muito similar ao calcário calcítico (Freire e Holanda, 2006, Reis, *et al.* 2017).

2.4. Periculosidade

Em termos de periculosidade, considera-se a casca de ovo um resíduo de classe II B, não perigoso e inerte (Junior, 2012). No entanto, ela é descartada em aterros sanitários, por ser uma fonte de descarte mais barata, porém, devido aos níveis crescentes de impostos e restrições criadas para a utilização dos aterros, estes se tornam cada vez menos atraentes.

2.5. Alumina

2.5.1- Estrutura e propriedades da alumina

O óxido de Alumínio, também denominado de alumina (Al₂O₃), é um composto químico formado por alumínio e oxigênio. A alumina é produzida industrialmente tendo como elemento predominante à bauxita (Chan e Lin, 1995).

Atualmente a alumina encontra-se entre um dos óxidos mais importantes utilizados nas indústrias de petróleo, eletrônicos, cerâmica e biomateriais. Esta grande diversidade de aplicação está associada diretamente as suas propriedades e diferentes fases cristalinas (Cunha *et al.*, 2014). A tabela 2.9 descreve as fases cristalinas presentes na alumina.

Tabela 2.9 - Fases cristalinas presentes na estrutura cristalina (Hard, 1990).

Fases	Sistema Cristalino
A	Hexagonal
g	Tretagonal
	Espinélio (cub.)
H	Espinélio (cub.)
d	Ortorrômbico
	Tretagonal
Θ	Monoclínico
	Monoclínico
Λ	Monoclínico
C	Cúbica
	Hexagonal
K	Hexagonal

Dentre as fases cristalinas da alumina, a mais conhecida é a α - Al_2O_3 , sendo esta também denominada coríndum. Sua estrutura hexagonal compacta é formada por íons de oxigênio e por íons de alumínio que preenche os interstícios octaédricos como mostra a Figura 2.16 (Kirk-Othmer, 1992).

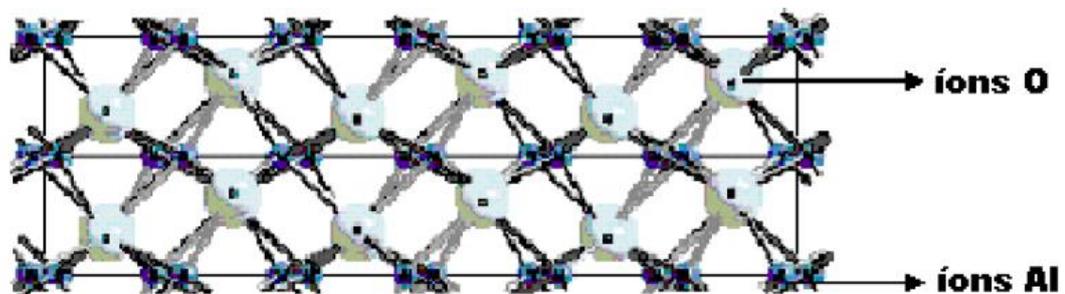


Figura 2.16. - Estrutura cristalina do Al_2O_3 (adaptada de KIRK-OTHMER, 1992).

Em relação às principais propriedades da alumina, os fatores que mais se destacam são: alta estabilidade térmica, baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta resistência química. Na Tabela 2.10 estão listadas outras propriedades da α -Al₂O₃.

Tabela 2.10 - Características do produto acabado a base de alumina Al₂O₃ (Adaptado LEHMAN, 1991).

Densidade Teórica (g/cm ³)	3,97
Dureza Vickers (GPa)	18-23
Resistência a ruptura transversal Mpa	276 – 1034
Tenacidade à fratura (MPa·m ^{1/2})	2,6 - 3,3
Módulo de Young (GPa)	380
Razão de Poisson	0,26

2.5.2. Processo industrial da alumina

O processo industrial de obtenção da alumina (Al₂O₃) mais utilizado comercialmente é o método Bayer no qual se obtém a alumina a partir da bauxita, sendo necessária a elevação da temperatura em torno de 1200°C para transformar completamente as aluminas de transição na fase α , atingindo a fase mais estável da alumina. Este processo da origem a um pó agregado, com um grande tamanho partícula, que para ser utilizada, deve passar por etapas subseqüentes de moagem (Salém *et al.* 2014).

A Figura 2.17 descreve os quatro estágios principais do processo Bayer que são: digestão, clarificação, precipitação e calcinação. Porém, antes de passar pelo digestor a matéria-prima, bauxita, sofre o processo de moagem onde é lavada e esmagada para reduzir o tamanho das partículas e aumentar a área de superfície disponível para a etapa de digestão. Cal e "licor gasto" (soda cáustica devolvido a partir da etapa de precipitação) são adicionados nas fábricas para fazer uma pasta bombeável, sendo encaminhada para desilicação para remover os altos níveis de impureza como a sílica (SiO₂), pois a mesma pode causar problemas com a formação e qualidade do produto final.

- 1- Digestão - Uma solução quente de soda cáustica (NaOH) é utilizado para dissolver os minerais que contêm alumínio na bauxita (gibbsite, boemita e diásporo) para formar uma solução supersaturada de aluminato de sódio dando origem a uma massa pastosa.
- 2- Clarificação – A primeira etapa de clarificação é separar os sólidos (resíduo de bauxita) onde aluminato de sódio permanece em solução por meio de sedimentação. Aditivos químicos (floculantes) são adicionados para auxiliar o processo de sedimentação e filtração para assegurar que o produto final não esteja contaminado com impurezas presentes no resíduo.
- 3- Precipitação – Neste estágio, a alumina é recuperada por cristalização e eliminam-se todas as impurezas.
- 4- Calcinação – a alumina é lavada para remover o resíduo do licor para posteriormente ser seca. Para finalizar, a alumina é calcinada é encaminhada a aproximadamente 1000 °C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco (Filho *et al.*, 2007; Adaptado de WAO,2015).

Com o beneficiamento da bauxita, que é rica em hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, obtém-se uma alumina com pureza nominal de 99,5%. No entanto, existem alguns compostos que também se denominam hidróxido de alumínio, como por exemplo, a gibbsite que é um material precursor da alumina. Esse material precursor é aquecido e conseqüentemente, com o aumento da temperatura, o hidróxido vai perdendo moléculas de água. Através dessas perdas, inicia-se algumas transformações nos hidróxido passando por algumas fases de transição – kappa (κ), gamma(γ), chi(χ), rho(ρ), delta(δ), theta(θ) e eta(η) – até obter a fase alfa alumina, que é a forma termodinamicamente estável (Salém *et al.*, 2014).

Observando a Figura 2.18, verificam-se as mudanças que ocorrem nos percursos da alumina a partir do aumento da temperatura. Este fenômeno permite identificar que a partir de 1100 °C, onde acontece à calcinação final dos hidróxidos, todas temperaturas apresentam a fase α -alumina.

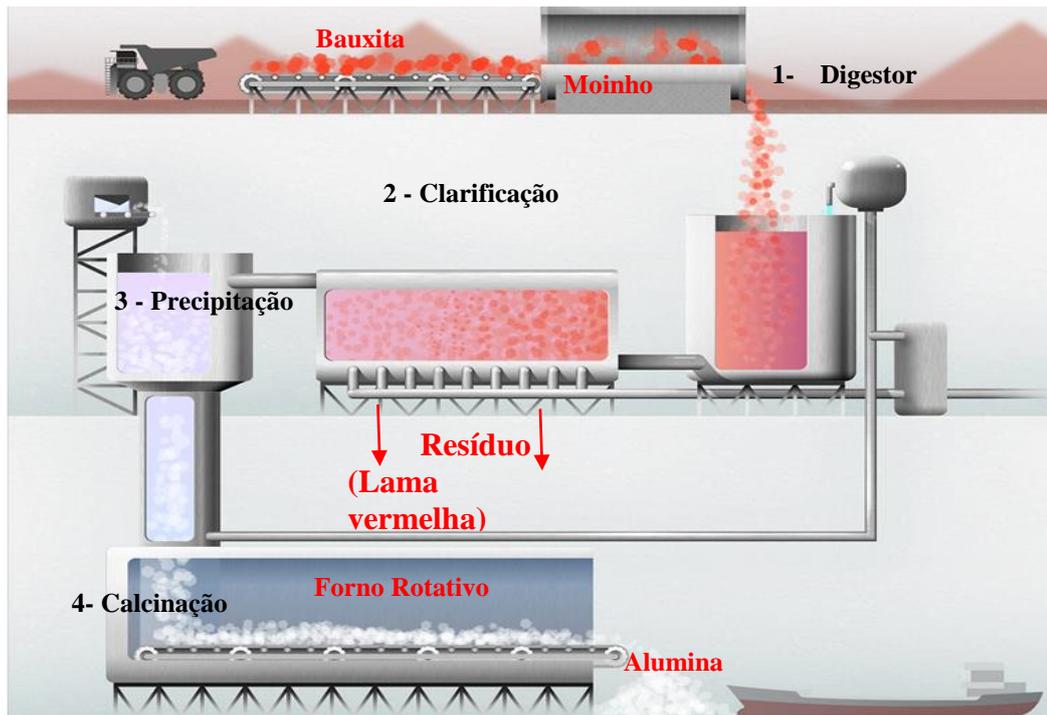


Figura 2.17. - Fluxograma e Esquema do processo Bayer.
(Adaptado de WAO, 2015).

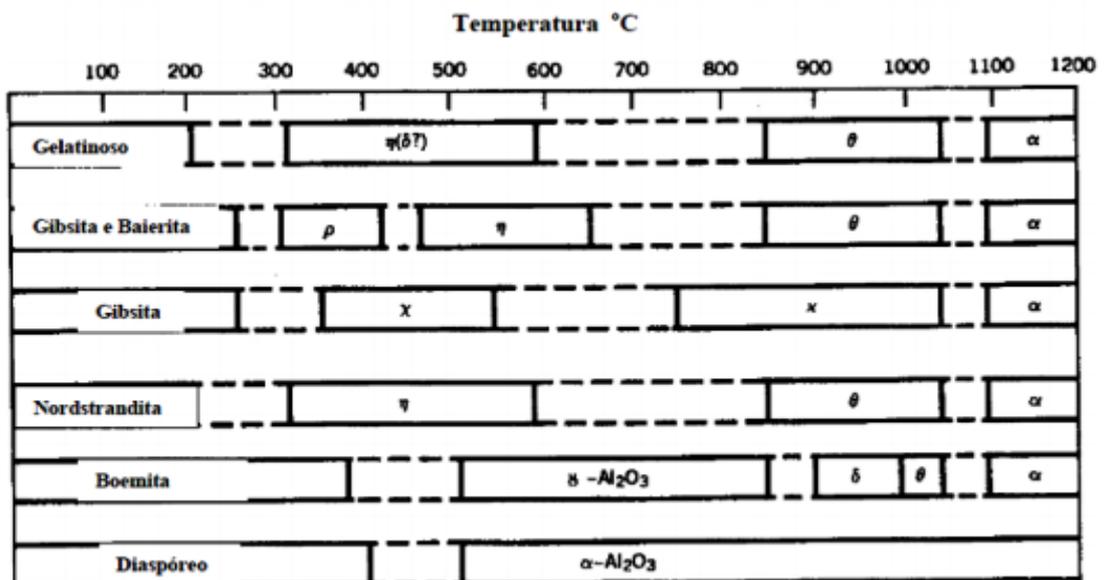


Figura 2.18. - Sequência de decomposição dos hidróxidos de alumínio (Kirk e Othmer, 1978).

Segundo a Alcoa (2015), a alumina calcinada A-1, possui uma gama de aplicações, funções e vantagens que podem ser empregadas em diversas áreas como mostra a Tabela 2.11.

Tabela 2.11 - Aplicações, funções e vantagens da alumina calcinada A-1 (fonte Alcoa, acessado em 16/08/2015).

Aplicação	Função	Vantagens
Eletrofusão	Fonte de Al_2O_3	Aumenta a resistência mecânica e a abrasão principalmente a temperaturas de trabalho mais altas.
Vidros e Fibra de Vidro	Fonte de Al_2O_3	Íon Al^{3+} diminui drasticamente a tendência à separação de fases e à cristalização dos vidros. Contribui para o aumento da resistência química e mecânica. A presença do íon Al^{3+} influencia também na viscosidade do vidro em estado de fusão aumentando a trabalhabilidade.
Revestimentos Cerâmicos	Elevar resistência Química e à Abrasão	Incrementa a resistência ao ataque químico (durabilidade), reduz o coeficiente de expansão térmica e aumenta a resistência à abrasão dos Esmaltes e Vidrados.

A fase α -alumina é composta por uma estrutura cristalina romboédrica formando uma rede hexagonal. A Figura 2.19 mostra que as camadas A e B compostas por as camadas do oxigênio, com raio iônico de 1,35 Å, a camada C são as camadas representadas pelo Alumínio, com raio iônico de 0,54 Å. Analisando a estrutura cristalina, verifica-se que o alumínio, com o raio iônico menor que o oxigênio, se acomoda entre os interstícios octaédricos formados pelas camadas A e B, desta forma os íons de alumínio preenchem dois terços dos interstícios octaedrais formados pelo oxigênio. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio (Ferreira, V. 2001).

De acordo com a literatura de Kuznetsova (1986), afirma-se que a formação de aluminatos de cálcio é um processo de não-equilíbrio, e, conseqüentemente os produtos de síntese térmica são geralmente compostos de multiminerais.

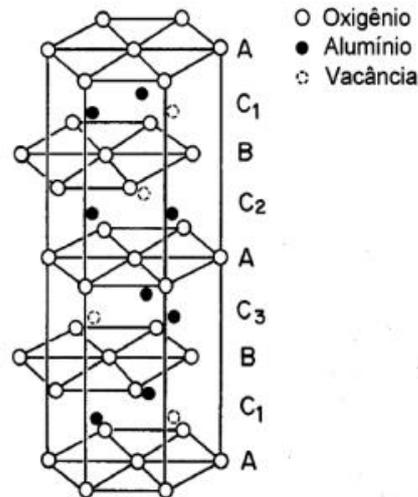


Figura 2.19 – Estrutura de célula hexagonal da α -alumina (Ferreira, 2001).

2.6. Aluminato de Cálcio

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) surgiu no século 19, a fim de substituir o cimento Portland (silicato de cálcio), pois este por sua vez, era um material com baixa resistência a altos teores de sulfatos. Então, na década de 50, o CAC, passou a ser produzido com elevados níveis de pureza, sendo utilizado pela indústria de refratários como ligantes. (Parker e Sharp, 1982).

De acordo com Oliveira e Pandofelli (2007), o aluminato de cálcio, em sua maioria, são agentes ligantes, ou seja, óxidos capazes de se hidratar e promover a coesão do corpo conformado, como por exemplo os cimentos de alta alumina e as aluminas hidratáveis.

O aluminato de cálcio pode ser produzido de duas formas: fusão ou calcinação. Na fusão, as composições químicas Al_2O_3 e CaCO_3 , são misturadas e fundidas em temperaturas variando entre 1450°C e 1550°C , no entanto, esse processo energético possui um alto valor agregado. Já na calcinação, as misturas são submetidas a temperaturas entre 1315°C e 1425°C , ocorrendo à formação do aluminato, onde o mesmo é resfriado e em seguida moído na granulometria almejada. Logo, a formação do aluminato de cálcio pode ser descrita conforme a equação 2 (Andrade *et al.*, 2014).



A formação do CAC não é tão simples como se apresenta. Inicialmente, no processo de fusão da mistura, originam-se as primeiras fases cristalinas de aluminatos com altos teores de Ca. À medida que a temperatura aumenta, o CaO e Al_2O_3 reagem com os primeiros produtos formados, produzindo outras fases com menores teores de Ca (Parker e Sharp, 1982).

Garcia et al., (2007) descreve no diagrama de fases as principais fases do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ como apresenta a Figura 2.20.

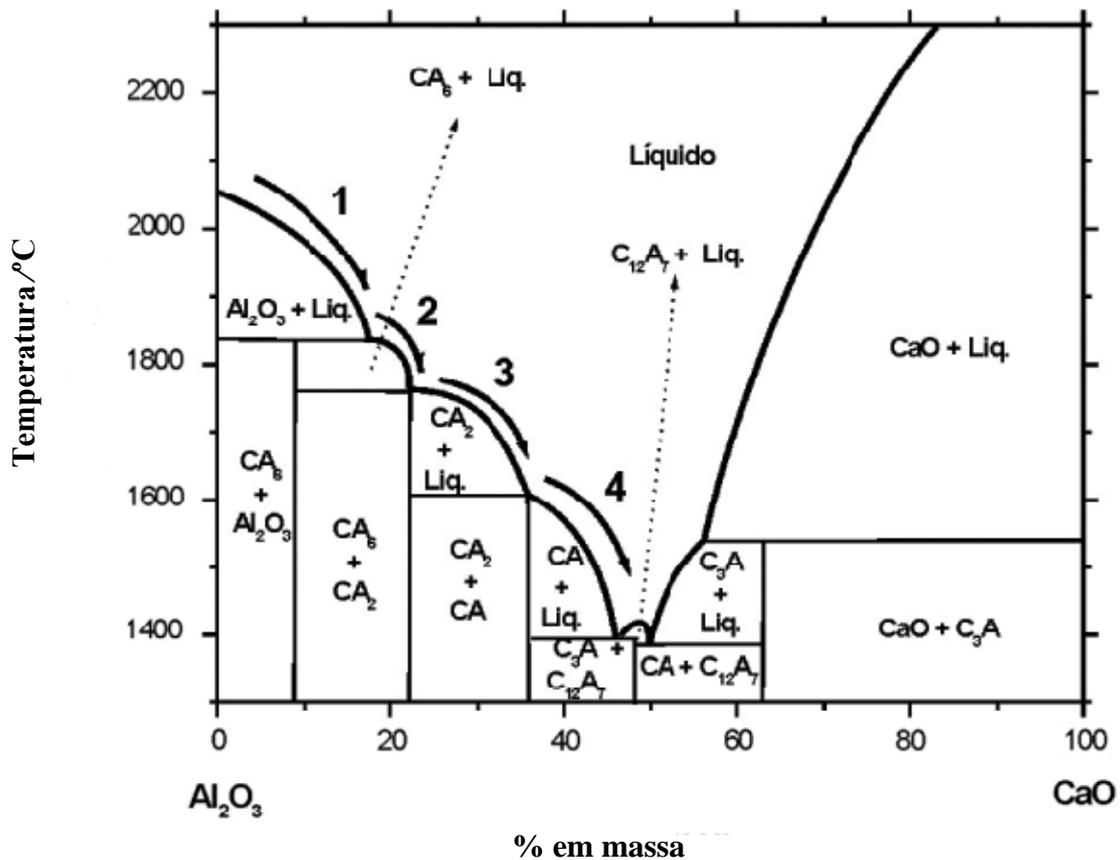


Figura 2.20. - Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - CaO (Garcia, et al., 2007).

De acordo com Figura 2.20, dentre as fases presentes nos sistemas as mais comuns são:

- $C_{12}A_7$ ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$): presença de aluminato com menor ponto de fusão, sendo geralmente encontrado nos cimentos de aluminato de cálcio.
- C_3A ($CaAl_2O_6$): apresenta o aluminato mais reativo, em pequenas proporções, devido os cimentos de aluminato serem elaborados com alto teor de alumina:
- CA ($CaAl_2O_4$): temperatura de fusão em torno de $1600^{\circ}C$, porém apresenta uma hidratação mais lenta se comparada a fase C_3A . é a fase de maior fração mássica nos cimentos;
- CA_2 ($CaAl_4O_7$): fase mais refratária e também a mais lenta para hidratar;
- A (Al_2O_3): Adicionada para aumentar a refratariedade.

Andrade *et al.* (2014) relata que no processo de produção utilizado atualmente, o CAC é obtido com alta pureza e com diferentes proporções entre as diversas fases cristalinas, dependendo da aplicação a que se destina este material. Estas fases apresentam distintas propriedades no que se refere à reatividade em relação à água, já que, em geral, quanto maior a quantidade de CaO, maior a reatividade e mais rápido o endurecimento do material.

Segundo Yang *et al.*, (2018) o aluminato de cálcio ($CaAl_2O_4$, CA) é considerado como uma das cerâmicas mais promissoras, sendo desenvolvidas novas aplicações em detectores, dispositivos óticos, referentes a excelente propriedades luminescentes presentes, tais como alta intensidade inicial luminescente, longo tempo de emissão e estabilidade química quando dopada com metais de terras raras.

O presente trabalho visa sintetizar o aluminato de cálcio a partir das misturas de Al_2O_3 e $CaCO_3$. Vale ressaltar, que o $CaCO_3$ será produzido através do RCO, o qual após calcinado é um composto puro de óxido de cálcio, com o intuito de buscar um novo material utilizando resíduo proveniente da indústria alimentícia via ativação mecânica.

2.7 - Moagem de alta energia

Uma das formas mais simples, econômica e viável de se obter nanopartículas é através da Moagem de Alta Energia (MAE). A MAE surgiu a partir da década de 60,

com a finalidade de obter materiais nanoestruturados. Esta por sua vez, consiste em produzir compósitos nanoestruturados à partir da mistura pós (metálicos ou cerâmicos) transformando-os em um produto homogêneo (Suryanarayana, 2001; Koch,1997; Zhang, W.Z., 2004).

Segundo Foroushani, et al. (2015) a ativação mecânica é um método eficaz para aumentar o contato e a interação dos reagentes, diminuindo o seu tamanho de partícula e aumentando sua homogeneidade por o processo de moagem, o que facilita a formação de novas fases para tratamento térmico subsequente.

Ainda de acordo com Torres, C.S; Shaeffer, L. (2010), o processo de Moagem de Alta Energia (MAE) é um processo de síntese mecano-química em que diferentes misturas de pós são moídas para obtenção de uma liga homogênea, através da transferência de massa. O método de processamento do MAE é descrito pelos movimentos de vibração ou rotação no interior do vaso, onde as esferas colidem-se umas nas outras e na parede interna do vaso, descrevendo um processo cíclico de transferência de energia entre as partículas deformadas gerando a nanoestruturação dos materiais moídos em pó. Os corpos de moagem, geralmente são compostos por esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um vaso de moagem, gerando o efeito de pó, como mostra a Figura 2.21. (Suryanarayana, C.2001; ASM Internacional. Metals Handbook -1990).

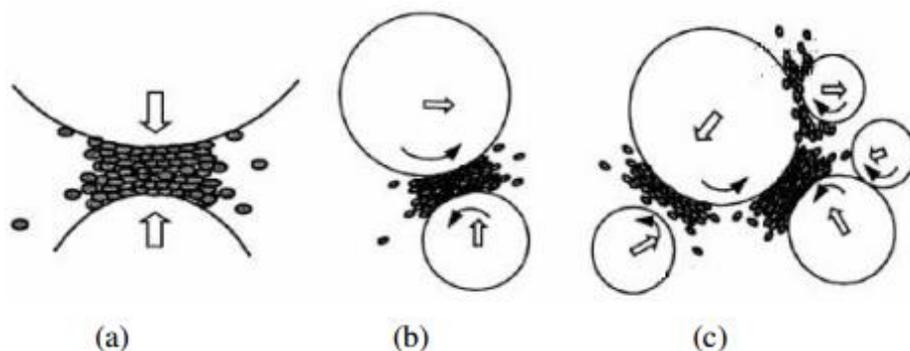


Figura 2.21 - Representação esquemática mostrando as diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a moagem de alta energia: (a) impacto sobre a cabeça; (b) impacto oblíquo (cisalhantes); (c) múltiplos impactos (Fonte: Zhang, 2004).

Um fator de grande relevância, que diferencia a moagem de alta energia à moagem convencional, é que durante a moagem de alta energia, ocorrem elevadas

deformações sendo estas introduzidas nas partículas. Este fato é decorrente pela presença de vários defeitos cristalinos, dentre eles, os mais encontrados são: discordâncias, vazios, falha de empilhamento e aumento no número de contornos de grão. Com a presença dos defeitos cristalinos ocorrem o refinamento da microestrutura durante a moagem, aumento da difusividade dos elementos solutos, resultando em pós com alto fator de sinterização (Milheiro, 2006).

Segundo Suryanarayana (2001), o início do processo de moagem, as partículas frágeis são fragmentadas e as partículas dúcteis, como os metais, tornam-se achatadas por um processo de micro forjamento. De modo geral, as partículas sofrem fratura e, também, solda e ressolda, num processo repetitivo e intenso, que tende a refiná-las cada vez mais. Com o decorrer da moagem, ambos os fenômenos, soldagem e fratura, entram em equilíbrio e o tamanho da partícula segue praticamente constante, após algumas horas de moagem, como mostra a Figura 2.22, para uma liga Ta-Ni. No limite, pode ocorrer a amortização completa do material.

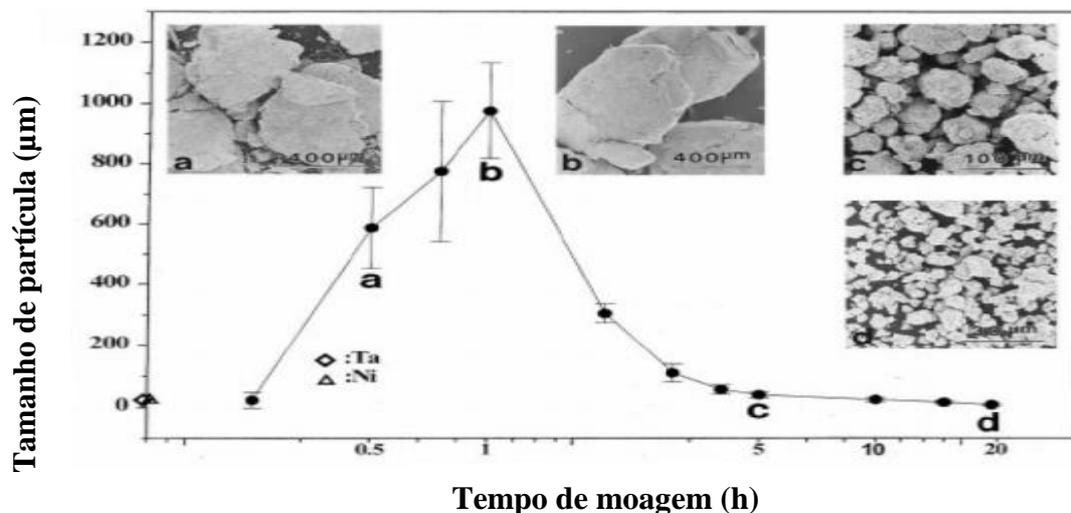


Figura 2.22. - Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem, para uma liga de Ta-Ni (Suryanarayana, 2001).

O presente trabalho, realizará o processo de moagem de esferas de alta energia aplicada a uma mistura de Al_2O_3 e $CaCO_3$.

2.7.1. Tipos de Moinho de Alta Energia

Existem diferentes tipos de equipamentos que realizam o processo de moagem

de alta energia, os mais conhecidos comercialmente e usados em laboratórios de laboratórios de pesquisa são: Agitadores, Attritor e o Planetário.

2.7.1.1. Moinhos Agitadores (“shaker mill”)

Os moinhos agitadores, mas conhecido por Spex, nome da empresa fabricante SPEX CertPrep, e produzido comercialmente e tem capacidade de processamento pequena, porém a energia de moagem aplicada é elevada devida à alta frequência e velocidade de impacto. A atmosfera pode ser controlada vedando a câmara de moagem, como ilustra a Figura 2.23.a (Suryanarayana,2001).

O moinho Spex, é o equipamento mais usual para desenvolvimento de trabalhos de pesquisas com moagem de alta energia. Este por sua vez, é composto por um frasco de moagem, ou seja, recipiente cilíndrico de aço que conseguem moer aproximadamente 20 g de pó por vez e dentro deste frasco inseridas as amostras e bolas esféricas de aço que realizam a moagem. Em seguida, com o frasco vedado, o mesmo é acoplado a uma haste (no interior da máquina) que oscila tridimensionalmente em alta frequência, como mostra a figura 2.23.b. (Suryanarayana, 2001).



(a)



(b)

Figura 2.23. - (a) moinho vibratório da SPEX e (b) vaso com acessórios de moagem Suryanarayana, 2001).

2.7.1.2. - Moinho Attritor

O moinho Attritor é formado por um frasco vertical, haste giratória com braços transversais e esferas, como ilustra a Figura 2.24 a. O processo de moagem ocorre da seguinte maneira: o pó a ser moído é inserido no frasco e em seguida ocorre o processo de mistura com a haste giratória e as esferas, girando em uma velocidade de proximamente 250 rpm, Figura 2.24 b. Essa rotação faz com que a moagem exerça forças de cisalhamento e impacto no material. Os moinhos attritores processam mais quantidades de pó por vez, se comparado ao demais, no entanto sua velocidade de moagem é bem inferior (Suryanarayana, 2001).

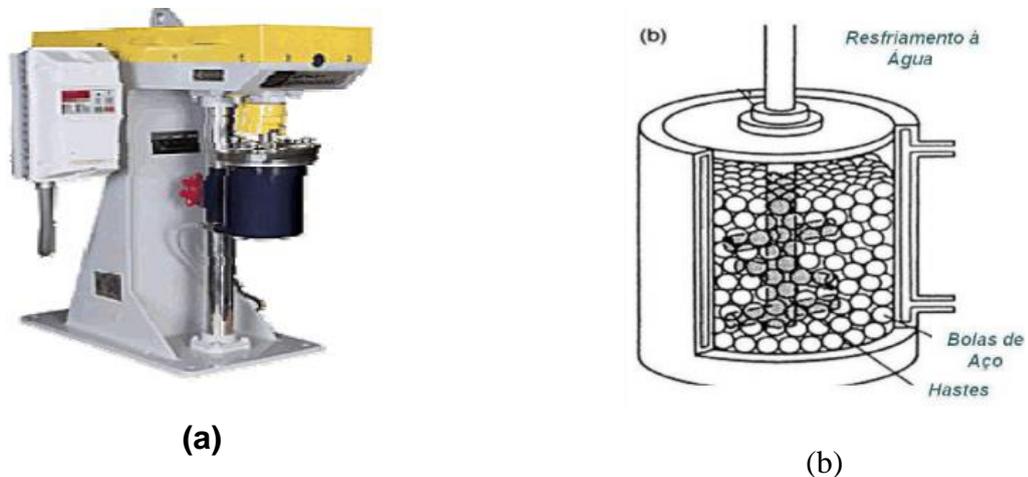


Figura 2.24. - (a) Moinho attritor de laboratório; (b) (Fonte: Union Process, 2016).

2.7.1.3. Moinhos do Planetário

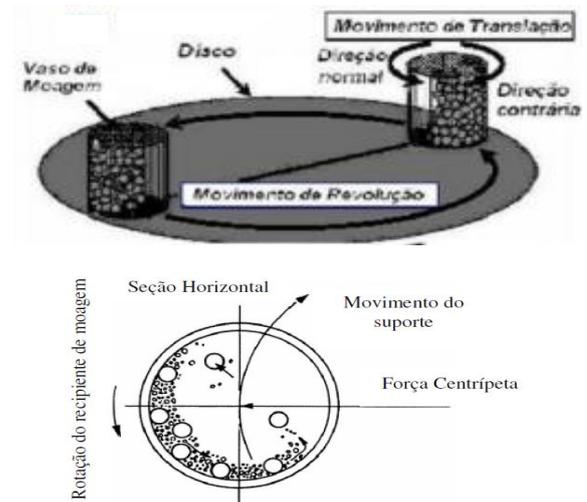
O moinho planetário é descrito pelo movimento do recipiente de moagem, onde realiza dois tipos de movimento: rotação (em torno do seu próprio eixo) e translação (em volta do eixo do moinho) Figura 2.25 a. A moagem no moinho planetário ocorre através do choque mecânico entre os corpos moedores e as partículas.

Ao ser colocado o cadinho no suporte giratório, o suporte gera um movimento de rotação do cadinho em seu próprio eixo, formando uma força centrípeta, a qual atua nas esferas fazendo colisões entre si. No entanto, vale ressaltar que como o cadinho e o suporte descrevem movimentos opostos, a força centrípeta atuará em diferentes direções também. Com esse movimento, as esferas de moagem

permanecem na parte interior do cadinho, movimentando-se livremente, gerando colisões entre as esferas e contra a parede interna do cadinho, promovendo a moagem do pó como mostra a figura 2.25 b. (Suryanarayana, 2001).



(a)



(b)

Figura 2.25. - Moinho Planetário Fritsch (Fonte: Suryanarayana, 2001). (a) moinho planetário da FRITSCH (modelo Pulverisette) e sua (b) dinâmica de moagem.

Dentre os tipos de moinhos laboratoriais os mais usuais são o planetário e o Spex. Ambos têm capacidade volumétrica pequena, porém proporcionam as mais altas velocidades das bolas. Vale ressaltar que em relação aos três moinhos descritos acima, o Spex é o mais energético.

O presente trabalho terá como aplicação o uso do moinho tipo Spex para o processo de moagem de alta energia.

2.8. Luminescência

Segundo Banghel, R. N. e Luka, A. K. (2012), em nosso planeta, as fontes de luz são denominadas de luz quente (sol, o ferro quente, pedaço de queima carvão, filamento de tungstênio, etc., e a luz fria (osciloscópio, tela de televisão, diodos emissores de luz, lâmpadas fluorescentes, auto-iluminado relógio de marcação, entre outros. A emissão de luz fria é denominada de luminescência, onde a mesma pode ser definida como qualquer tipo de emissão de luz, exceto incandescente. Estudos comprovam que, cientificamente, a luminescência é um fenômeno de não-

equilíbrio de emissão de um corpo, em que a emissão tem uma duração superior ao período de oscilações de luz.

Em linhas gerais, a radiação eletromagnética emitida pelo material luminescente se dá na faixa do espectro eletromagnético denominado de região visível, no entanto, também pode ocorrer a emissão na faixa do infravermelho e na faixa do ultravioleta. A Figura 2.26, apresenta as faixas de radiações existentes.

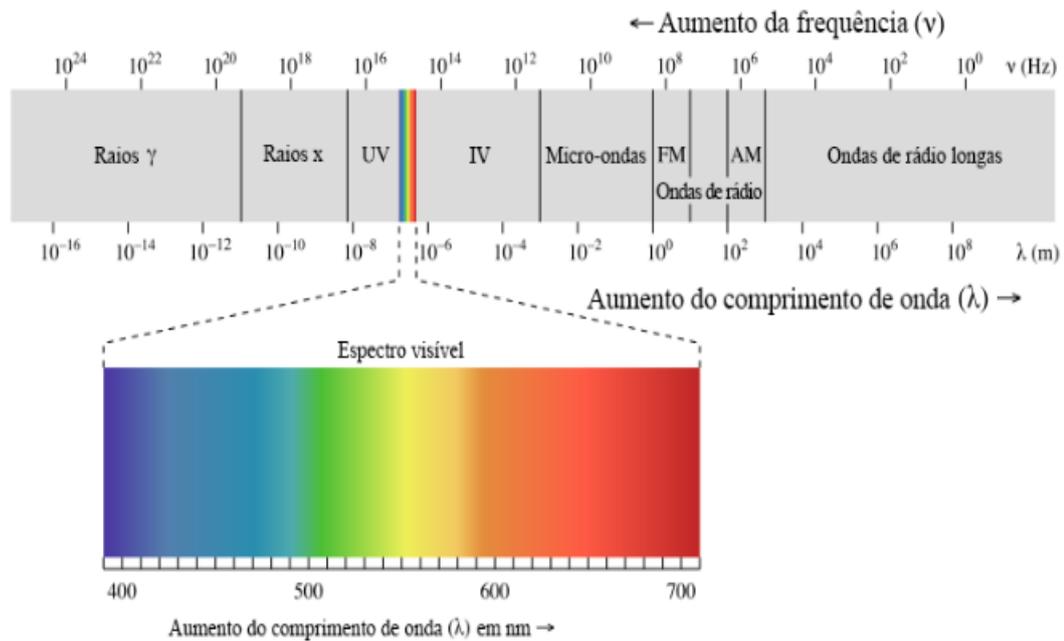


Figura 2.26. - Espectro eletromagnético.

(<https://pt.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum-> acesso em 10 de julho de 2018).

No sistema de luminescência, entende-se que a saída é a energia da luz e entrada pode ser qualquer forma de energia como a energia do fóton, energia elétrica, energia química, etc. Logo, de acordo com o modo de excitação, a luminescência pode ter as seguintes classificações como mostra a tabela 2.12 (Banghel, R. N. e Luka, A. K. 2012).

Tabela 2.12 – Representação dos tipos de Luminescência (Tipler, 2000).

Fotoluminescência:	Produzido pela absorção de fótons com energia que varia de alguns elétrons-volt a várias volts de elétron, por exemplo, formar infravermelho à radiação ultravioleta.
Eletroluminescência	É produzida pela tensão CA ou CC aplicado à substância de luminescência.
Catodoluminescência:	É produzido por alta energia elétrons ou raios catódicos.
Quimioluminescência:	É produzido pela aplicação de energia liberada pela reação química.
Bioluminescência:	É produzido pela aplicação de energia liberada pela reação química.
Termoluminescência	É produzido quando uma substância anterior irradiado é aquecida a uma temperatura moderada, que libera os portadores de carga presos, que formam transição radiativa por recombinação no centro de luminescência.
Mechanoluminescence	Sua produção ocorre pela deformação mecânica de sólidos, por exemplo moagem, alongamento, clivagem, arranhando, dobra etc. Aqui a energia mecânica induz a emissão de luz.
Sonoluminescência	É produzido por ondas ultrassônicas.
Lyoluminescence	É produzido durante a dissolução de certos cristais previamente irradiados (pela alta radiação de energia nas soluções aquosas).
Crystalloluminescence:	É produzida durante o crescimento de cristais a partir de soluções.

As fontes mais comuns de luz visível são as transições dos elétrons situados nas orbitas mais externas dos átomos. Em geral, os átomos se encontram no estado fundamental com os elétrons nos estados de menor energia que sejam compatíveis com princípio de exclusão de Pauli que explica a estrutura eletrônica dos átomos, estabelecendo que dois elétrons pertencentes ao mesmo átomo não podem ocupar o mesmo estado quântico (isso significa que cada um tem seu nível de energia). Os

elétrons de menor energia estão próximos do núcleo e sofrem uma forte atração. Em contraposição, os elétrons nos estados de maior energia estão mais afastados do núcleo e podem ser excitados com relativa facilidade para estados vazios ainda mais afastados. São estes elétrons os responsáveis pelas mudanças de energia do átomo que resultam na emissão de luz visível. Quando um átomo colide com outro átomo ou com elétron livre, ou quando absorve energia eletromagnética, os elétrons mais externos podem ser excitados para estados de energia mais elevada. Posteriormente a um intervalo de tempo de ordem de 10^{-8} s, esses elétrons sofrem transições para estados de menor energia, com a emissão de fótons, como ilustra a Figura 2.27 (Tipler, 2000).

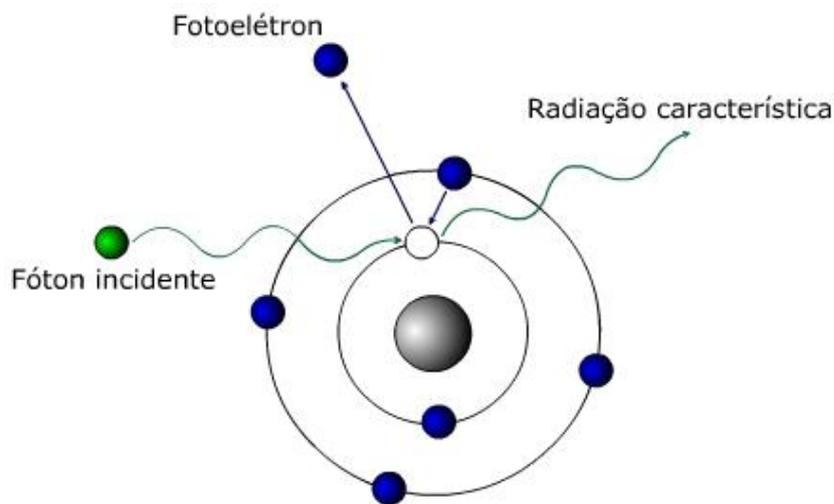


Figura 2.27. - Ilustração esquemática da emissão de um fóton por um átomo (Adaptado Eisberg, R. e Resnick,R., 1979).

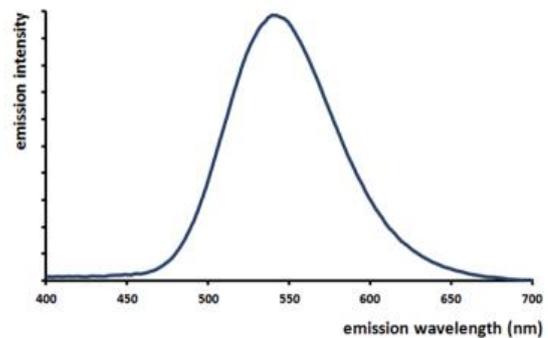
Assim, da mesma forma como o átomo emite um fóton ao passar de um estado de maior energia para um estado menor energia, ele pode absorver um fóton e passar de um estado de menor energia para um estado de maior energia (Tipler, 2000).

De acordo com Smet, P.F. et al. (2012), os materiais como fósforos emissores ou de pós-luminescência, tem uma capacidade de emitir luz durante muito tempo, podendo ser minutos ou horas, após a excitação ter terminado. Isto ocorre porque esses materiais possuem uma classe específica de compostos luminescentes. Estes por sua vez, são utilizados em sinalização de emergência/segurança, vigilância de visão noturna, ou em imagiologia médica vivo. Desde a descoberta do $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{DY}^3$, até 1996, boa parte das aplicações luminescentes persistentes tinham como

base o uso de ZnS dopadas com cobre e cobalto porque este material emite um espectro de banda larga esverdeada centrada em torno de 540 nm, como mostra a Figura 2.28, onde a mesma, permanecia visível por várias horas após término da excitação. No entanto, o arrebol deste material é relativamente fraco, e sendo muito comum adicionar pequenas quantidades de radioativo trítio ou promethium a fim de sustentar a luminescência (Eeckhout, K. V. et al, 2013). A partir de 1996, os pesquisadores concluíram que o fósforo à base de ZnS deveriam ser trocados por elementos que alcancem maior duração de pós-luminescência como: Ce_3 + dopado $CaAl_4O_7$, $CaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$ e $BaAl_2O_4$, todos com uma emissão de coloração azulada (Tiwari, G. et al. 2015).



(a)



(b)

Figura 2.28 - (a) luminescência persistente verde em um PLAYMOBIL® brinquedo fantasma baseada em ZnS: Cu, Co. (b) espectro de emissão Afterglow de ZnS: Cu, Co centrada em torno de 540 nm (Eeckhout, K. V. et al, 2013).

Desta forma, o número de materiais, quando se observar luminescência persistente cresceu continuamente ao longo do tempo. Até agora, mais de 200 combinações de materiais hospedeiros e íons de ativação foram descritos, dos quais menos de 20% é baseada em divalente európio (Eeckhout, K. V. et al, 2013).

A luminescência (fotoluminescência) é basicamente dividida em dois fenômenos com relação à natureza do estado fundamental e excitado, que podem ser distinguidos pelo tempo decorrido entre a excitação e emissão (OLIVEIRA, 2012). Dentre os tipos de luminescência existentes, o presente trabalho tem como foco a fotoluminescência podendo ser fluorescência e a fosforescência.

2.8.1. Fenômeno de Fluorescência

Stokes definiu a fluorescência como sendo um processo de emissão e propôs a conhecida “Lei de Stokes”, a qual estabelece que o comprimento de onda de uma emissão fluorescente é sempre maior que o da excitação. Em 1867, ocorreu a primeira utilização da fluorescência para fins analíticos por Goppelsröder, que propôs a análise do alumínio por meio da fluorescência de uma de suas ligas (SILVA, 2015).

Os elétrons do fóton é suficiente para excitar o átomo para um estado de energia muito maior que o estado fundamental. Assim, depois de absorver um fóton, o átomo perde energia por emissão espontânea emitindo fótons de menor energia até voltar ao seu estado fundamental. Um exemplo comum é o caso em que o átomo é excitado por luz ultravioleta e emite fótons de luz visível.

As prováveis transições existentes que ocorrem entre os estados energéticos de um fóton são descritas pelo diagrama de Jablonki, no qual a excitação externa (energy absorption) – dá energia ao elétron levando do estado fundamental (ground state) para uma condição de maior energia (high-energy state). Em seguida o elétron tende a retornar para sua situação energética inicial, com a perda de parte de sua energia em conversão interna e relaxamento vibracional (lowest singlet excited state) para finalmente emitir a energia restante (energy loss) como um fóton de fluorescência, que tem comprimento de onda maior do que a radiação incidente como mostra a Figura 2.29 (Pimentel et al., 2014).

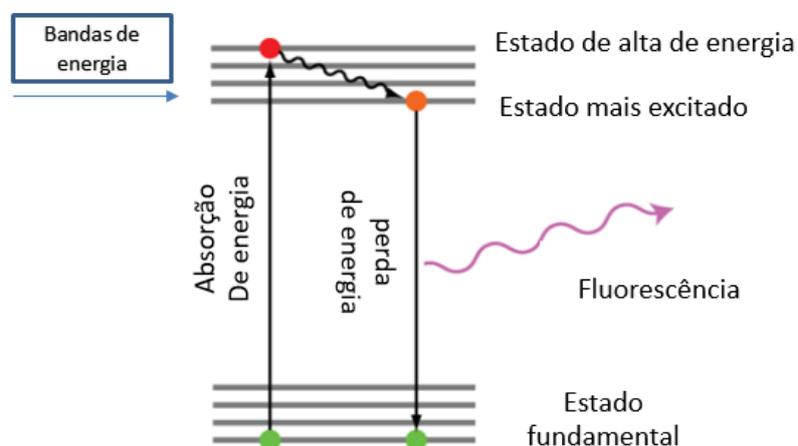


Figura 2.29. – Exemplo de um diagrama de Jablonski para a fluorescência (Adapato Pimentel *et al.* 2014).

2.8.2. Aplicações da Fluorescência nas indústrias

As indústrias têxtil, de papel, e outras, que realizam produtos de coloração branca, necessitam do processo de fluorescência. Por exemplo, papel de escritório. Este por sua vez tem a coloração cinza. De modo a torná-lo branco, o azul do papel tem de ser aumentado. Os branqueadores ópticos, baseados na absorção de fluorescência na região UV e emissão a região azul do espectro, faz isso. O mesmo processo é aplicado ao algodão branco na indústria têxtil, detergentes especialmente para cal, etc. Outras aplicações de cores fluorescentes que necessitam emitir luzes mais incidente durante o dia, são encontrados nos sinais de trânsito, veículo de emergência, ou seja, o composto encontra-se na pintura com o objetivo de aumentar a segurança. A Figura 2.30 ilustra de que forma a fluorescência UV, pode ser usado para funções de segurança em notas de banco, passaportes, cartões de crédito e qualquer coisa que vale a pena dinheiro. O recurso é fácil de verificar com equipamentos de baixo custo. Materiais usados podem ser difíceis de obter e manipular o que torna falsificação dos documentos mais difíceis (Kinnunem, 2010).



**Figura 2.30. - Documentos emitem imagens e letras após a emissão do UV.
(Pimentel, J. R. et al, 2014).**

A fluorescência é também utilizado na arte, a fim de criar uma experiência visual sob uma luz que não é visível. Mesmo um museu dedicado à arte fluorescente pode ser encontrados a partir de Amsterdam, Holanda. O Electric Ladyland abriu em

1999. Pode-se encontrar há obras de arte fluorescentes minerais (Figura 2.31) e outras manifestações sobre fluorescência (Antikainen, J. et al, 2012).



Figura 2.31 - 'Masterpiece' (Miera, 1950), sob luz branca (esquerda) e sob a luz UV (à direita). Foto: Nick Padalino (Kinnunem, 2010).

2.8.2 - Fenômeno de Fosforescência

O fenômeno de fosforescência foi descoberto no século XI na China e no Japão e no Século XVI na Europa (Jia, W. et al, 1999). Em geral, o tempo de vida típico de um estado atômico excitado é da ordem de 10^{-8} segundos, o processo na maioria das vezes parece instantâneo. No entanto, alguns estados excitados possuem tempos de vida muito mais longos, da ordem de milissegundos, segundos ou mesmos minutos. Estados desse tipo são denominados metaestáveis ou seja fora do equilíbrio. Os materiais que exibem o fenômeno de fosforescência, usados em mostradores de relógios, interruptores e brinquedos, possuem estados metaestáveis com longos tempos de vida e por isso emitem luz por muito tempo após terem sido expostos a luz (Tipler, 2000).

Segundo Kinnunem (2010) e Pimentel, et al. (2014), em decorrência da absorção de fótons de UV, os elétrons das moléculas de determinadas substâncias são levados a níveis energéticos superiores para, em seguida, decaírem aos níveis iniciais, emitindo de volta a energia que foi absorvida. Esse retorno pode ser feito

diretamente entre os níveis energéticos inicial e final, ou pode envolver níveis intermediários. Essas transições eletrônicas são quase instantâneas ocorrendo em pequenos intervalos de tempo. A Figura 2.32 representa de forma esquemática o modelo de emissão de fluorescência e fosforescência em um mineral fluorita, composto basicamente de fluoreto de cálcio (CaF_2).

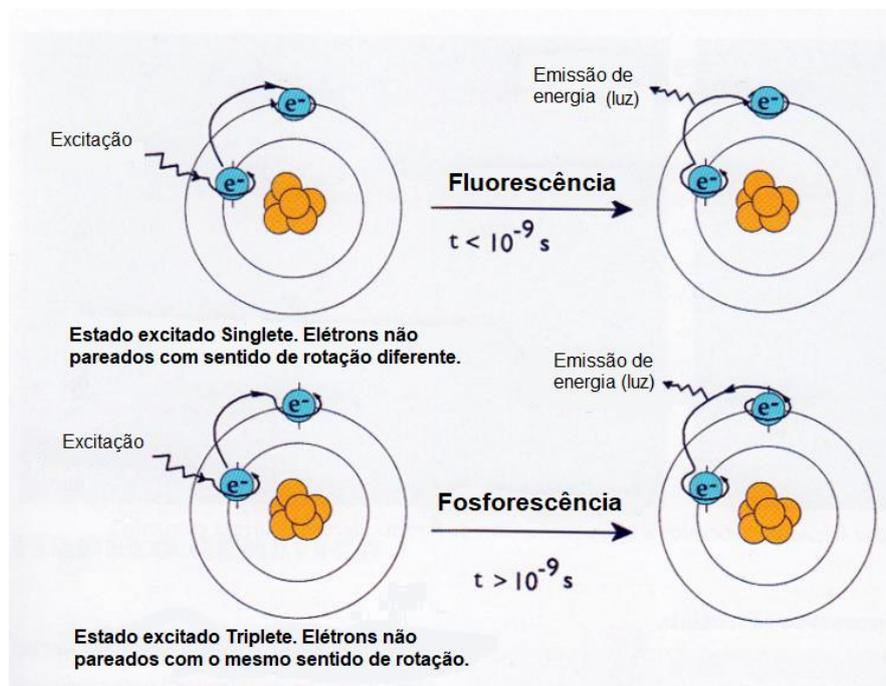


Figura 2.32. - Modelo de emissão de fluorescência e fosforescência na fluorita CaF_2 (Gaft et. Al. 2005).

Conforme discutido anteriormente, pode-se observar que o reaproveitamento de resíduo de casca ovo ainda não está utilizado como uma fonte alternativa de carbonato de cálcio para o aluminato de cálcio via ativação mecânica. Sendo este, por sua vez, encontrado em grandes proporções, seu reaproveitamento se faz essencial a fim de reduzir os impactos ambientais e garantir a redução dos problemas eminentes advindos da falta de saneamento ao qual a população se encontra exposta em grande parte do mundo. Logo, o presente trabalho propõe a obtenção de aluminato de cálcio via ativação mecânica. Isto significa que existe uma necessidade premente neste estudo, com ênfase especial sobre os efeitos deste resíduo nas propriedades tecnológicas, microestrutura, caracterização, térmica e ótica. Dessa forma, a presente tese de doutorado pretende contribuir com a disposição final correta deste abundante resíduo, proporcionar a diminuição do uso

carbonato sintético e buscar o desenvolvimento de novos materiais que utilizam o aluminato de cálcio.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos empregados nesta tese de doutorado, que envolve diversas etapas relacionadas às matérias-primas, o processamento e os ensaios que foram realizados. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma experimental que foi seguido no desenvolvimento deste trabalho.

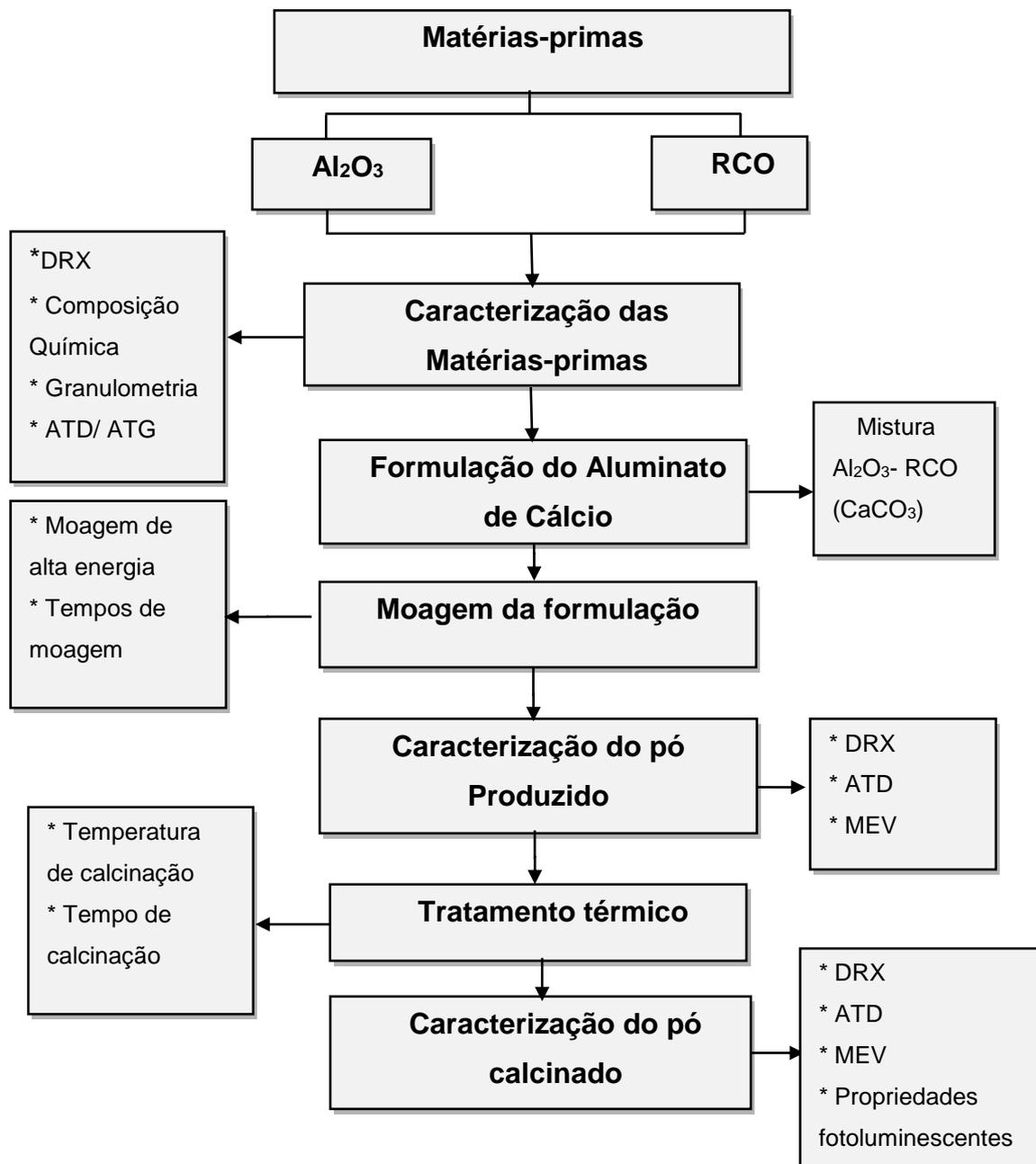


Figura 3.1. - Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento experimental.

3.1- Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram alumina e resíduo de casca de ovo (RCO) rico em carbonato de cálcio (Figura 3.1). O RCO utilizado foi coletado numa empresa do setor produtivo da indústria alimentícia, localizada na região de Campos dos Goytacazes-RJ. Já alumina de alta pureza (> 99,0 %) foi fornecida pela ALCOA.

3.2 - Metodologia

3.2.1- Beneficiamento do RCO

Inicialmente o RCO foi submetido a um processamento de beneficiamento, ficando de molho em água potável por uma hora, para eliminação da membrana interna rica em matéria orgânica. Em seguida encaminhou-se para a secagem em estufa a 100°C por 24 h. Ao término da secagem, o RCO galináceo foi triturada no processador da marca Arno e peneirado para < 150 mesh (< 106 μm ASTM) para a obtenção de pó. O pó de o RCO resultante do processo de peneiramento foi armazenado em vasilhames de vidro fechados para sua posterior utilização, de modo a não absorver umidade do ar (Figura 3.2).

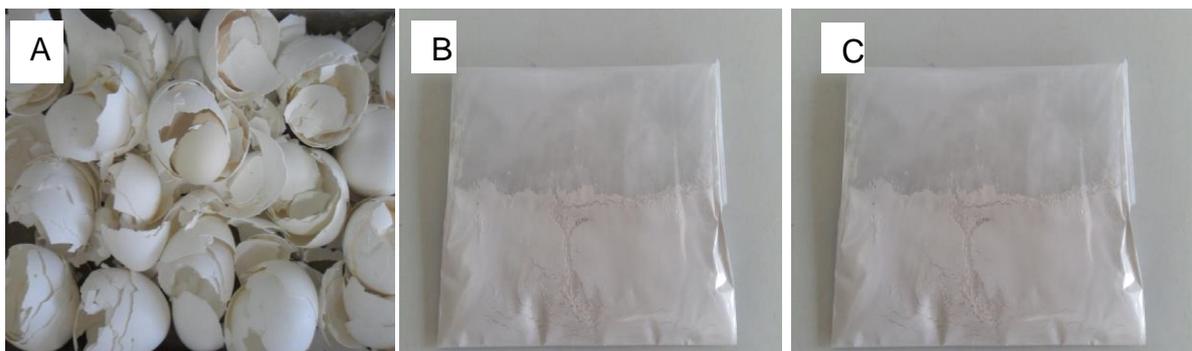


Figura 3.2. – Resíduo de casca de ovo: (A) In Natura; (B) Beneficiado peneirado em 150 mesh (< 106 μm ASTM); (C) Alumina (ALCOA).

3.2.2- Caracterização das Matérias-primas

3.2.2.1- Análise Mineralógica

A análise mineralógica qualitativa das matérias-primas foi determinada por

difração de raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando-se à radiação monocromática de Cu-K α sob ângulo 2 θ de 8 até 70°, a velocidade de 1,5°/min por minuto. A identificação das fases presentes foi feita através da comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar e da intensidade relativa dos principais picos de difração com fichas padrão JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards). As fichas usadas na identificação das fases minerais são: Alumina - cartão JCPDS-ICDD: 10-0173) Carbonato de cálcio - JCPDS-ICDD: 47-1743).

3.2.2.2 – Caracterização química

A composição química foi determinada por um espectrômetro de fluorescência de raios X, de energia dispersiva (EDX), marca Shimadzu, modelo EDX-700, acoplado a um computador para o processamento de dados.

Esta análise permite identificar os elementos presentes nas amostras (análise qualitativa) e estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente (análise quantitativa) em termos principalmente dos seguintes óxidos Al₂O₃ e CaO. A perda ao fogo foi determinada de acordo com a expressão (3.1):

$$PF = \frac{M_s - M_c}{M_s} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

PF- perda ao fogo (%);

M_s - massa da amostra seca a 110 °C em estufa;

M_c - massa da amostra calcinada a 1000 °C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em forno mufla, marca Maitec, modelo FL1300.

3.2.2.3 - Análises Térmicas (ATD/ATG)

A análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) das matérias-primas foram realizadas em um analisador simultâneo ATG-ATD, marca Shimadzu, modelo DTG-60H. O ensaio foi realizado sob atmosfera de nitrogênio (~ 25° C) até 1000° C, com uma taxa de aquecimento de 10° C/min. Essa análise teve como objetivo ajudar no entendimento do comportamento térmico das matérias-primas.

3.2.3 – Caracterização Física

3.2.2.3 - Análise Granulométrica

Análises granulométricas das matérias-primas foram determinadas através de procedimentos de acordo com a NBR 7181 (ABNT, 2016), pelo processo combinado de sedimentação e peneiramento. Nessa etapa foi utilizado um picnômetro para determinar a massa específica real dos grãos de acordo com a norma NBR 6508-84 (ABNT, 1984b).

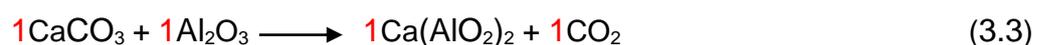
3.2.4 - Formulação e preparação do aluminato de cálcio

Neste trabalho a síntese de aluminato de cálcio (CaAl_2O_4) foi feita com a utilização de resíduo de casca de ovo rico em carbonato de cálcio e alumina, cuja formulação corresponde a proporção molar $\text{CaCO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1) (Shiri *et al.*, 2014).

Os cálculos para a determinação da proporção entre as matérias-primas CaCO_3 e Al_2O_3 foram realizados com base na reação estequiométrica é dado pela expressão (3.2):



Sendo utilizada a razão molar de 1:1, o balanceamento estequiométrico passa a ser descrito conforme a expressão (3.3) (Chen, G.H. 2006).



Após a obtenção do balanceamento estequiométrico, verificou-se a razão molar de cada composto químico a fim de identificar a quantidade em gramas referente a cada elemento para determinar o quanto de CaCO_3 e Al_2O_3 seria necessário para incorporar a amostra. Os valores são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. - Identificação da massa molar das matérias-primas.

CaCO_3	Al_2O_3
Ca= (1X40) = 40	Al= (2X27)= 54
C= (1X12) = 12	O= (3X16) = 48
O= (3X16) = 48	
Total 100g/mol	102 g/mol

Com a determinação dos referentes valores em g/mol, calcula-se a quantidade específica de cada elemento que será proporcional a capacidade do frasco de 250 mL, ou seja, em torno de 10 gramas (equação 3.4).

$$X * 100 + X * 102 = 10g \quad (3.4)$$

Logo, na proporção de 10:1 do jarro, ou seja, 10 gramas de esferas para 1 grama de pó, foi adicionado 4,95 gramas de RCOG (CaCO_3) e 5,05 gramas de alumina.

O processo de moagem de alta energia foi realizado usando um moinho agitador do tipo SPEX, composto por jarra e bolas de aço inox, em atmosfera de ar a temperatura ambiente para os seguintes tempos de moagem: 0, 15 e 30 h. Posteriormente foi colocado no jarro de aço inox do moinho SPEX os materiais para a realização da moagem de alta energia sendo: 12 gramas de pó, as esferas de 10 mm e ciclohexano para auxiliar a homogeneização da mistura a fim de diminuir a temperatura interna da jarra e evitar a oxidação dos pós. A velocidade de moagem foi de 250 rpm (Chen, 2006; Chen & Niu, 2006). Ao término de cada moagem, o jarro foi levado à estufa para a evaporação total do ciclohexano. Em seguida, as amostras foram separadas para a caracterização do pó produzido pós moagem sem calcinação e com calcinação.

As amostras calcinadas foram submetidas ao tratamento térmico em forno elétrico tipo mufla (marca EDG, modelo 3P-S) na temperatura de 1200 °C por um período de tempo de 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar (Chen, 2006; Chen e Niu, 2006).

Para exemplificar de melhor forma, as amostras foram identificadas de acordo com o processo de moagem de T0-T2 e moagem + calcinação de T3-T5, conforme ilustra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Classificação das Matérias-primas

Amostras	Tempo de moagem (h)			Calcinação a 1200°C
	0	15	30	
T0	X			
T1		X		
T2			X	
T3	X			X
T4		X		X
T5			X	X

3.4- Caracterização do material de aluminato de cálcio

3.4.1- Difração de raios X

A análise por difração de raios X permitiu observar as transformações de fases que ocorreram na formulação de aluminato de cálcio estudado pós-moagem e, também, após o tratamento térmico em 1200 °C. Os ensaios de difração de raios X foram executados de acordo com o descrito no item 3.2.1.

As fichas usadas na identificação das fases dos minerais foram: CaO – cartão PCPDFWIN: 09-0413; CaAl₂O₄ – cartão PCPDFWIN: 23-1036, 34-0440; CaAl₄O₇-cartão PCPDFWIN: 46-1475, 07-0082; Ca₅Al₆O₁₄ - cartão PCPDFWIN:02-0912; Ca₁₂Al₁₂O₃₃ - cartão PCPDFWIN:09-0413. O tamanho médio de cristalito (Dc) após o tratamento térmico das amostras foi determinado pelo alargamento dos picos de difração conforme o método de Scherrer (Cullity, 1967), de acordo com a equação (3.5):

$$D = k \left(\lambda / \beta \cdot \cos \theta \right) \quad (3.5)$$

Onde: D= tamanho do cristalito

K= fator de forma constante, constante usualmente 0,9

λ = 1,5406 Å constante

β = é o alargamento do pico (hkl)

Θ = é o ângulo de Bragg do pico (hkl) em graus.

3.4.2- Análise Térmica Diferencial

As análises térmicas diferencial das amostras após moagem e tratamento térmico foram realizadas em um analisador térmico, STD 2960 - TA Instruments, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até aproximadamente 1000 °C em atmosfera de ar.

3.4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A análise morfológica das amostras preparadas foi realizada via microscopia eletrônica de varredura utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Shimadzu, modelo SSX – 550, onde as imagens foram geradas a partir de elétrons secundários. Ainda, microanálises de modo pontual e em linha foram realizadas num espectrômetro por dispersão de energia (EDS) acoplada ao MEV para obter informações sobre a formação de novos compostos e a distribuição dos elementos químicos presentes através do mapeamento por raios X característicos.

A preparação da amostra ocorreu com a limpeza do suporte metálico, com diâmetro de aproximadamente 20 mm, para a eliminação de impureza e não contaminação da amostra. No suporte metálico foi disposto em sua superfície uma fita de carbono com o material sintetizado, e em seguida, o mesmo foi encaminhado para metalização. Esse procedimento é importante para tornar o material um condutor de elétrons.

3.4.4 – Propriedade Fotoluminescente

A propriedade fotoluminescente do material sintetizado foi avaliada usando o equipamento espectrofluorímetro marca Shimadzu, modelo RF-5301PC, instalado no CBB-UENF. Como o aluminato de cálcio é um composto muito importante para a preparação de material de fósforo de longa duração, será observado se o RCO, como fonte de material carbonato alternativo, foi capaz de ser um material alternativo na síntese do aluminato de cálcio.

Para a análise de fotoluminescência foi utilizado cerca de 100 mg dos pós de aluminato de cálcio sintetizados, onde os mesmos foram colocados no porta amostra apropriado para materiais particulados no estado sólido e com configuração projetada para limitar a reflexão do feixe de excitação sobre o monocromador de emissão. O equipamento dispõe de uma lâmpada de xenônio, com monocromadores que permitem trabalhar com o comprimento de onda na faixa de 220 a 750 nm, e fendas de emissão e excitação de 5 nm. Esta análise gera espectros de emissão luminosa do material em resposta a uma excitação em um determinado comprimento de onda.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. – Caracterização das matérias-primas

4.1.1. – Caracterização química

Os resultados da análise química em termos de óxidos da amostra de resíduo de casca de ovo em forma de pó são apresentados na Tabela 4.1. Observa-se que o resíduo de casca de ovo é basicamente constituído de óxido de cálcio (CaO) com cerca de 97,275 % em peso. Este fato ocorre devido à presença de grande quantidade de carbonato de cálcio na forma de calcita (CaCO_3).

A perda ao fogo foi da ordem de 31,25% em peso. Esta perda ao fogo do resíduo de casca de ovo é relativamente alta e está associada principalmente a volatilização de CO_2 provocada pela decomposição do carbonato de cálcio quando aquecido a 1000 °C. É importante destacar também que o resíduo de casca de ovo beneficiado apresenta quantidade mínima de matéria orgânica, uma vez que a película interna rica em matéria orgânica foi eliminada.

Tabela 4.1. – Composição química do resíduo de casca de ovo.

Óxidos	% em peso
CaO	97,275
K ₂ O	1,394
SO ₃	1,165
SrO	0,147
ZrO ₂	0,020

Em relação à composição química da alumina de grau técnico usada no presente trabalho (Tabela 4.2), pode-se observar que o composto é de alta pureza (99,700 % em peso), sendo constituída praticamente de Al_2O_3 . A perda ao fogo é

muito baixa (0,05 % em peso) e está relacionada à volatilização de água fisicamente adsorvida na superfície das partículas de alumina.

Tabela 4.2. – Composição química da amostra de alumina.

Óxidos	% em peso
CaO	0,300
Al ₂ O ₃	99,700
FeO ₃	0,022
SiO ₂	0,027
Na ₂ O	0,020

4.1.2. – Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição de tamanho de partículas do resíduo casca de ovo galináceo (RCOG) é apresentada na Figura 4.1. Observa-se que o pó do resíduo de casca de ovo apresenta um tamanho de aproximadamente de 5,6 μm .

O resíduo de casca de ovo utilizado apresentou valor de densidade real dos grãos da ordem de 2,41 g/cm³. Este valor reflete a mineralogia do resíduo de casca de ovo que é rico em calcita ($\rho = 2,72$ g/cm³).

De acordo com as informações do fabricante, o pó da alumina usado no presente trabalho tem tamanho médio de partícula de 0,2 μm . Isto indica que o pó de alumina usado é relativamente muito fino.

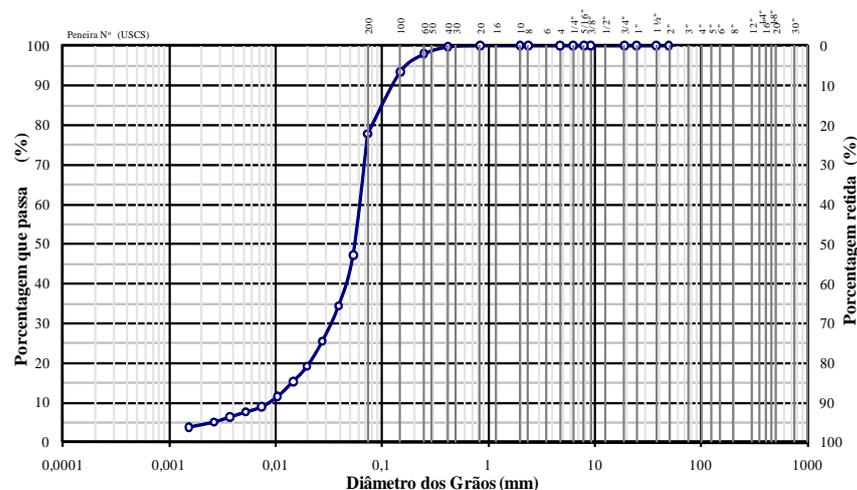


Figura 4.1. – Curva granulométrica do resíduo de casca de ovo galináceo (RCOG).

4.1.3. - Difração de raios X

O resultado da análise mineralógica via difração de raios X da amostra de resíduo de casca de ovo em forma de pó é mostrado na Figura 4.2. De acordo com o difratograma observam-se picos e fase cristalina bem definida. Comparando os valores dos picos da amostra com uma ficha padrão da calcita (ICDD - PDF nº 00 – 005 - 0586), que é o mineral CaCO_3 , comprova-se pela equivalência dos picos da amostra com o padrão, que o RCOG é essencialmente composto por CaCO_3 . Este resultado está em conformidade com a composição química (Tabela 4.1.).

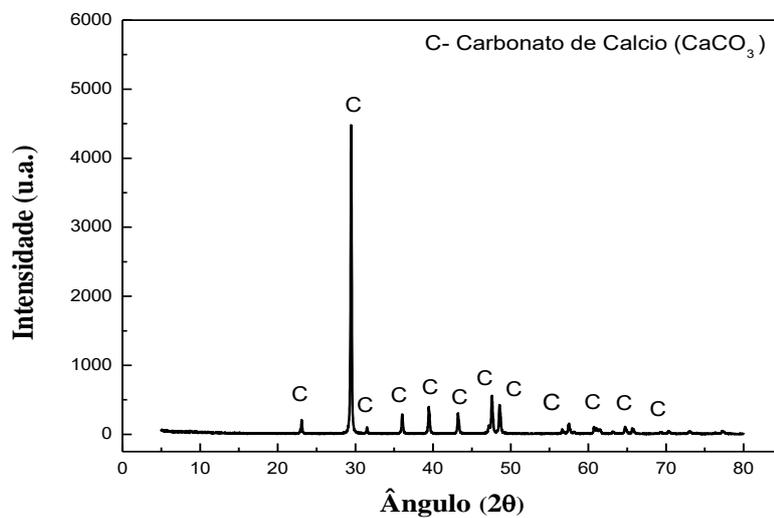


Figura 4.2. - Espectro de difração de raios X do RCOG.

A Figura 4.3 ilustra o difratograma de raios X da amostra de alumina. Observam-se picos e fase cristalina bem definida. Os valores dos picos da amostra conferem com a ficha padrão do óxido de alumínio (ICDD - PDF nº 00 – 077 – 2135), que é o mineral Al_2O_3 na sua fase alfa, comprova-se pela equivalência dos picos da amostra com o padrão, que a amostra de alumina usada no trabalho é composta essencialmente por Al_2O_3 . Este resultado está em conformidade com a composição química (Tabela 4.2).

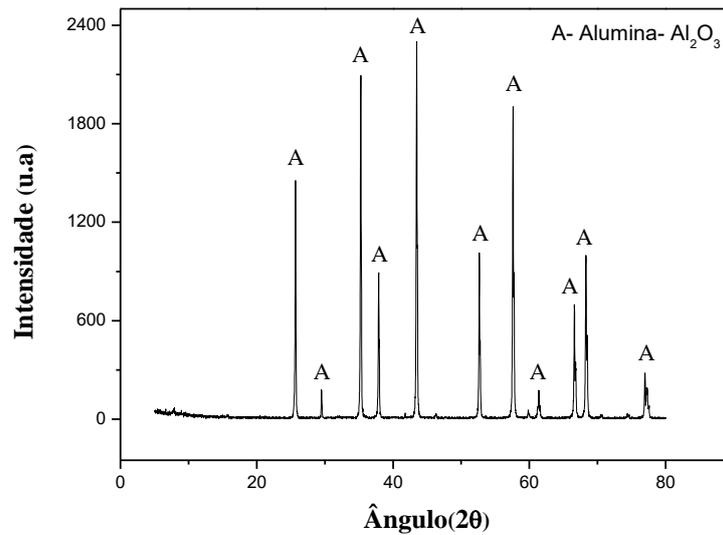


Figura 4.3. - Espectro de difração de raios X da alumina.

4.1.4. – Análises térmicas

As análises térmicas (ATD e ATG) das amostras de resíduo de casca de ovo galináceo é apresentada na Figura 4.4. Observa-se nas curvas de ATD e ATG que o comportamento térmico da amostra de RCOG ocorreu em três etapas bem definidas. Na primeira etapa, ocorre um evento endotérmico relacionado a remoção de água fisicamente adsorvida na superfície das partículas do resíduo com perda de massa em torno de 0,99 % entre 24,1 e 267,0 °C. A seguir observa-se um pequeno evento exotérmico associado à decomposição da matéria orgânica, com perda de 3,77 % em um intervalo de temperatura de 276 – 697 °C. Por fim, na terceira etapa ocorre um grande evento endotérmico associado a uma perda de massa bem expressiva de 42,44 % entre 697,0 – 995,9 °C. Tal perda de massa se deve à liberação de CO₂ proveniente da decomposição do CaCO₃, ou seja, a transformação de carbonato de cálcio em óxido de cálcio (Freire et. al, 2006, Pereira et al., 2009, Guedes, 2014, Rodrigues e Ávila, 2017).

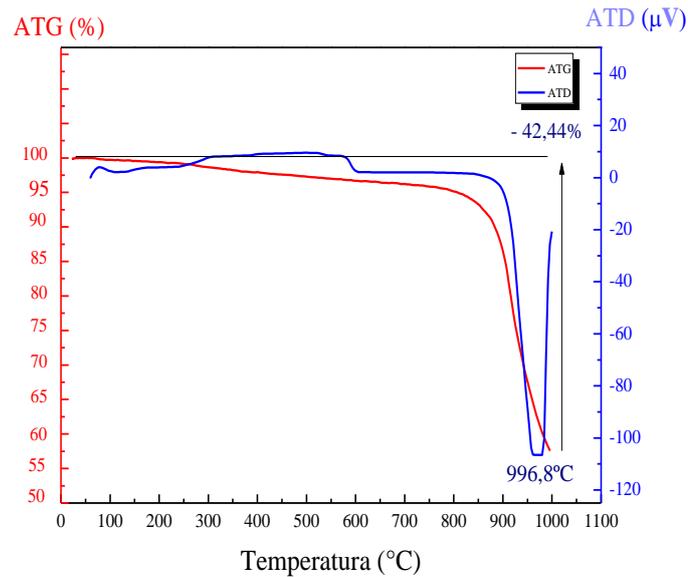


Figura 4.4. - (A) Análises térmicas (ATD e ATG) do pó de RCOG.

4.2. – Caracterização dos pós produzidos

4.2.1. Análise por difração de raios X

Os difratogramas de raios X das misturas de resíduo de casca de ovo galináceo (composto essencialmente de CaCO_3) e alumina (Al_2O_3) para as amostras T0 (tempo de moagem de 0h), T1 (tempo de moagem de 15 h) e T2 (tempo de moagem de 30 h) são apresentados na Figura 4.5. Observa-se que para a amostra T0 os picos de difração identificados são atribuídos as fases CaCO_3 e a Al_2O_3 . Com o aumento do tempo de moagem para 15 h e 30 h, as intensidades dos picos de difração de CaCO_3 diminuíram e os picos de Al_2O_3 aumentaram. Além disso, para os tempos de moagem de 15 e 30 h, observa-se também nos difratogramas o aparecimento do alargamento nos picos de difração a partir de 23° decorrente de seu estado amorfo. No entanto, embora refinados por tratamento mecanoquímico a moagem de alta energia não foi suficiente para promover a reação entre CaCO_3 e Al_2O_3 para formação de materiais de aluminato de cálcio.

A medida que aumenta o tempo de moagem para 15 e 30 horas, observa-se no difratograma o alargamento da bossa existente a partir de 23° indicando que mistura do pó encontra-se em tamanho nanocristalino formado pela moagem de alta energia, conforme mostra a tabela 4.3.

Tabela 4.3. - Tamanho médio dos cristalitos das amostras obtidas na síntese do aluminato de cálcio.

Amostras	2θ	θ	Cos radianos (θ)	FWHM	Radianos FWHM	Λ	DC (nm)
T0	29.69	14.84	0.96661	0.1574	0.0027	1.5406	50,97
T1	44.82	22.41	0.92445	0.2755	0.0048	1.5406	30,45
T2	29.55	14.77	0.96692	0.3420	0.0034	1.5406	22.64

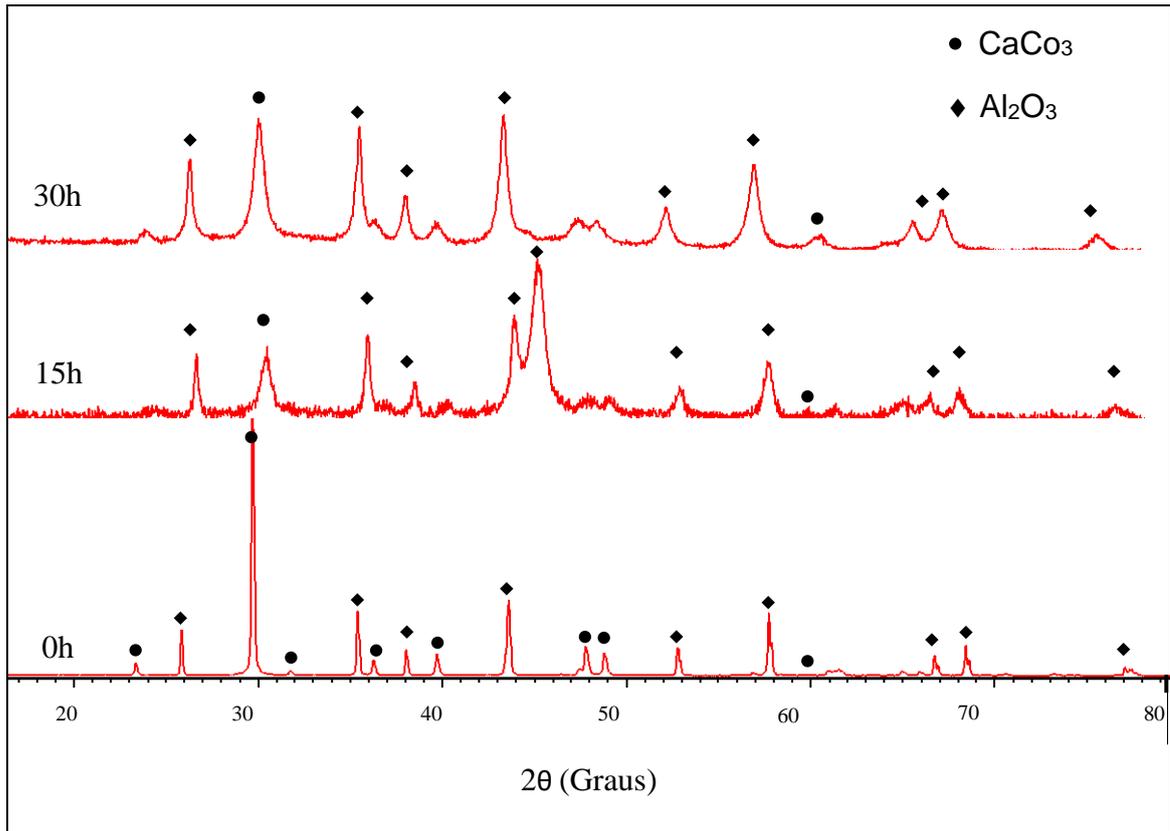


Figura 4.5. – Difractogramas de raios X da mistura de Al_2O_3 e $CaCO_3$ em diferentes tempos de moagem.

4.2.2. - Análises térmicas dos pós após moagem

O comportamento térmico das misturas de pós após processo de moagem foi estudado por meio de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG). As curvas de ATD obtida para a amostra T0 (mistura de Al_2O_3 e $CaCO_3$ com tempo de moagem de 0 h) é apresentada na Figura 4.6. Observa-se a presença de picos endotérmicos e exotérmicos. O primeiro pico endotérmico por volta de $58.57^\circ C$ está relacionada a perda de umidade. O segundo por volta de $570^\circ C$ está

relacionada a decomposição da matéria orgânica. O terceiro pico, em 907°C, representa a liberação do CO₂ proveniente da decomposição do CaCO₃ e quarto pico endotérmico presente em 926°C relaciona-se a formação do CaO. Em relação ao pico exotérmico em torno de 960°C, este por sua vez, refere-se a formação de novas fases.

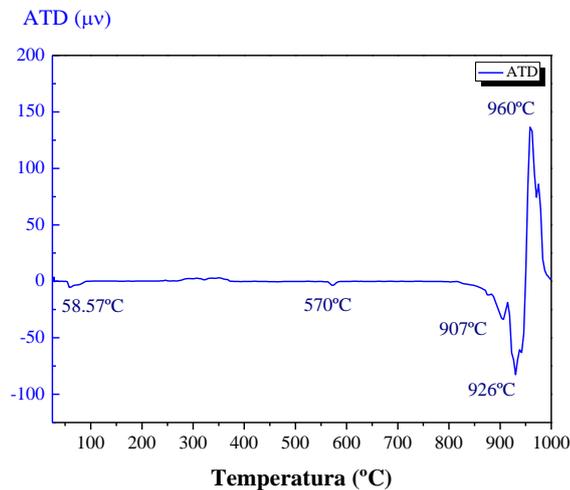


Figura 4.6. – Curva de ATD da amostra T0.

A curva de ATD obtida para a amostra T1 (mistura de Al₂O₃ e CaCO₃ com tempo de moagem de 15 h) é apresentada na Figura 4.7 (a curva de ATD obtida para a amostra T1, com tempo de moagem de 15 h é apresentada na Figura 4.6). Observa-se a presença de picos endotérmicos e exotérmico. O primeiro pico endotérmico por volta de 58.79°C apresenta uma perda de massa de 6,45% relacionada a perda de umidade. O segundo pico endotérmico por volta de 330.85°C tem uma perda de massa de 14,48% referente a decomposição da matéria orgânica. O terceiro pico endotérmico representa a liberação do CO₂ proveniente da decomposição do CaCO₃ em 781,38 °C com uma perda de massa de 72,64%. Em relação ao pico exotérmico em torno de 821,72 °C, este por sua vez, refere-se formação de novas fases.

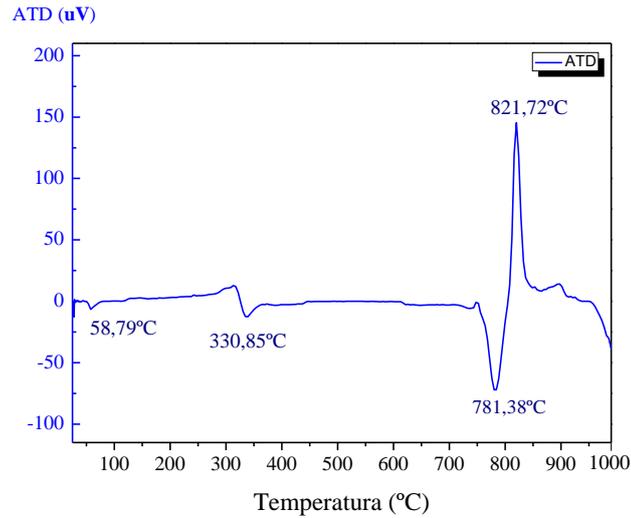


Figura 4.7. - Curva de ATD da amostra T1.

A Figura 4.8 representa a amostra T2 da mistura referente a moagem de 30 horas. Pode-se observar que a amostra T2 apresenta três picos endotérmicos e dois picos exotérmicos. O primeiro evento endotérmico em torno de 56,57°C é referente a eliminação da água adsorvida. O segundo pico endotérmico ocorre em 345,85°C referente decomposição da matéria-orgânica. Em seguida, em torno de 789,16°C uma grande perda de massa em torno de 78,20% relacionada a liberação de CO₂ proveniente da decomposição do CaCO₃. Os picos exotérmicos presentes em 324,77 °C é referente a oxidação de matéria orgânica e o segundo pico exotérmico em torno de 844,96°C está relacionado ao surgimento de novas fases.

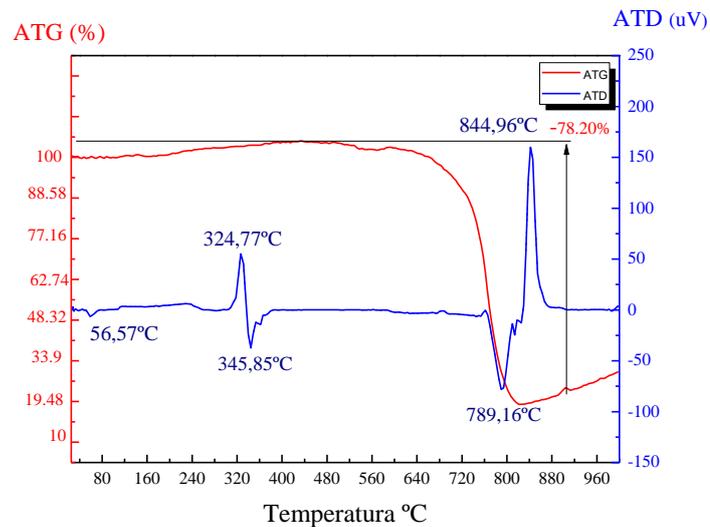


Figura 4.8. - Curvas de ATD e ATG da amostra T2.

Os resultados mostram que a temperatura de decomposição inicial do CaCO_3 para as misturas com processo de moagem referente a 0h, 15h e 30 horas são respectivamente obtidas a 960°C , $821,72^\circ\text{C}$ e $789,16^\circ\text{C}$. Logo, observa-se que através da moagem de alta energia, consegue-se obter decomposição relevantes em temperaturas inferiores a 900°C .

4.3.3 Análise morfológica dos pós misturados

A morfologia das partículas das misturas de pós após processo de moagem e o mapeamento por EDS podem ser observadas nas Figuras 4.9 - 4.17.

Na Figura 4.9 são apresentados os aspectos morfológicos do pó misturado referente à amostra T0. Observa-se que a amostra T0 é constituída de partículas de morfologia irregular de textura porosa. Tal morfologia irregular, por exemplo, é proveniente do pó de resíduo de casca de ovo galináceo, que foi obtido por processo de cominuição. Nota-se também que há um grande intervalo de tamanho de partículas. Esta amostra representa o ponto de partida, ou seja, encontra-se em estado sem moagem de alta energia.

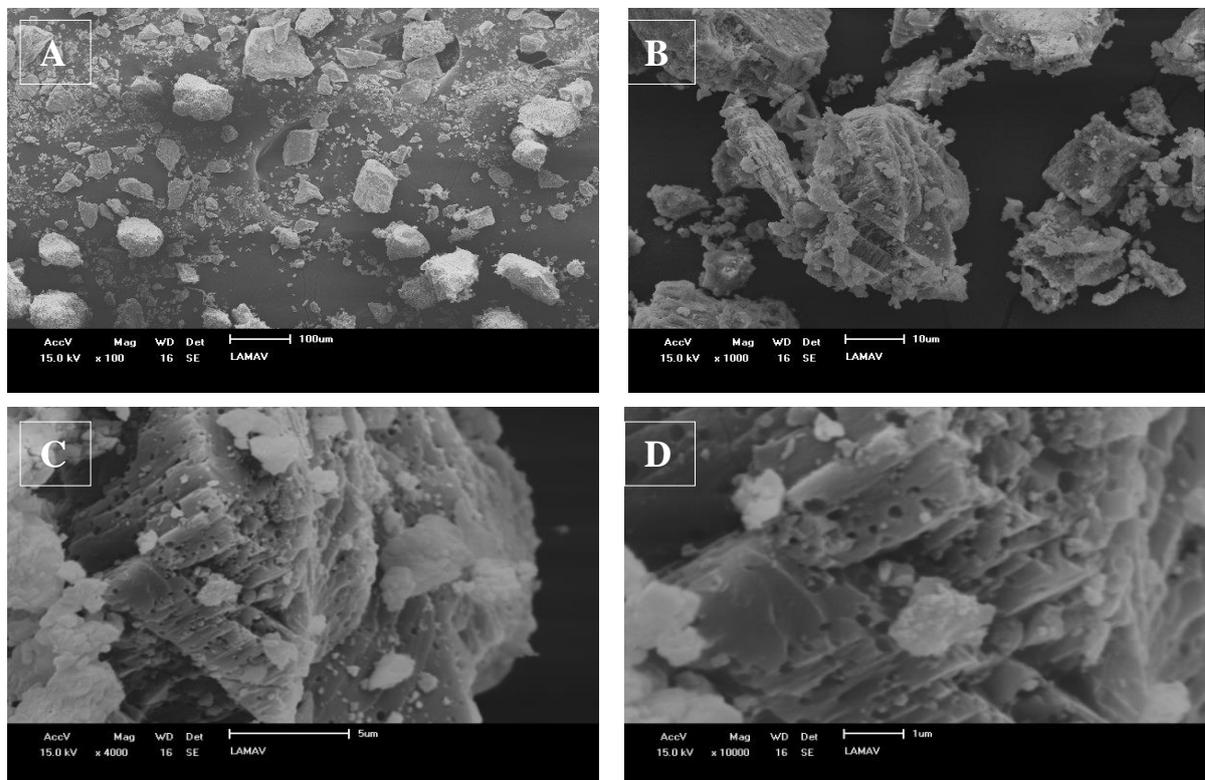


Figura 4.9 – Morfologia das partículas do pó em T0: (A) 100X; (B) 1000 X; (C) 4000 X; (D) 10000X.

O espectro por EDS da amostra T0 é apresentado na Figura 4.10. Foram observadas as presenças de O, Al e Ca, os quais são comprovados através dos dados da análise química (Tabelas 4.1 e 4.2) e análise mineralógica do resíduo de casca de ovo galináceo e alumina (Figuras 4.3 e 4.4). Vale ressaltar que os elementos químicos Ouro (Au) e Carbono (C) presentes na amostra, referem-se à fita de carbono e pasta de ouro utilizada na metalização da amostra.

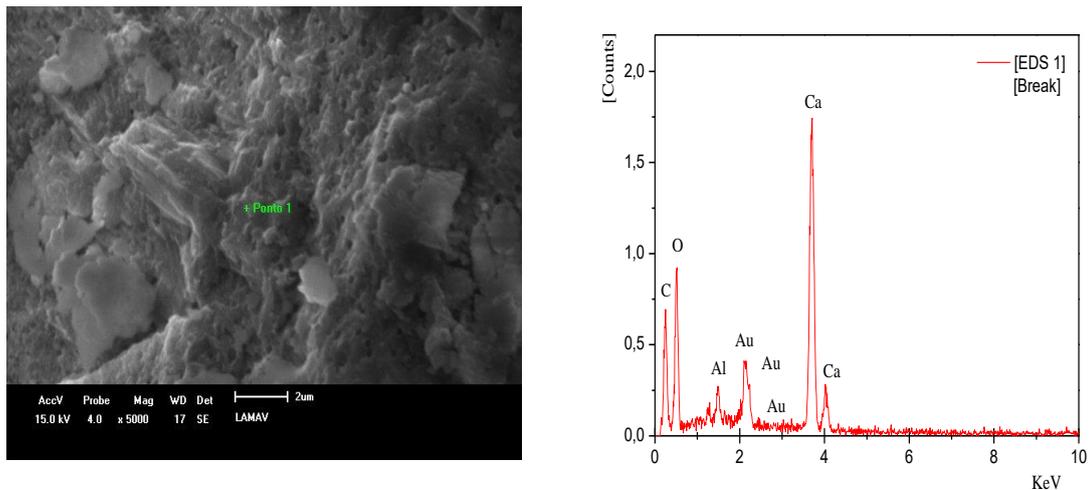


Figura 4.10. – Imagem de EDS para a amostra T0.

A Figura 4.11 descreve a imagem em linha para amostra T0, a qual corrobora com dados obtidos na Figura 4.10 e Tabela 4.3.

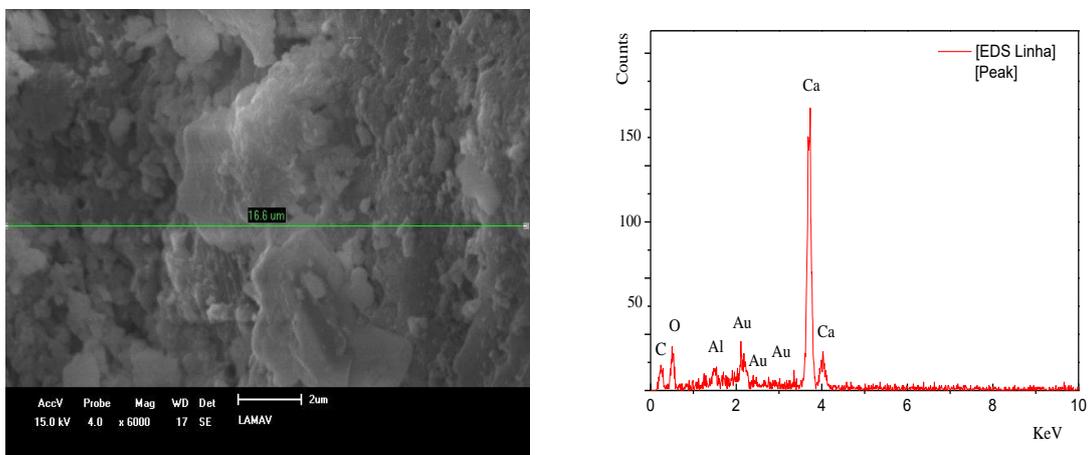


Figura 4.11. – Imagem de EDS em linha para a mostra T0.

Na Figura 4.12 observa-se que a morfologia da amostra T1 com moagem de 15h é constituída de camada porosa, com formas irregulares provenientes da trituração do carbonato e da moagem. No entanto, em relação a T0, na amostra T1 é evidente a presença de partículas dentro faixa nanométrica. Nota-se também que o pó com cristaltos nanométricos é altamente aglomerado e que a presente análise mostra que a moagem transferiu energia suficiente para produzir uma redução no tamanho das partículas.

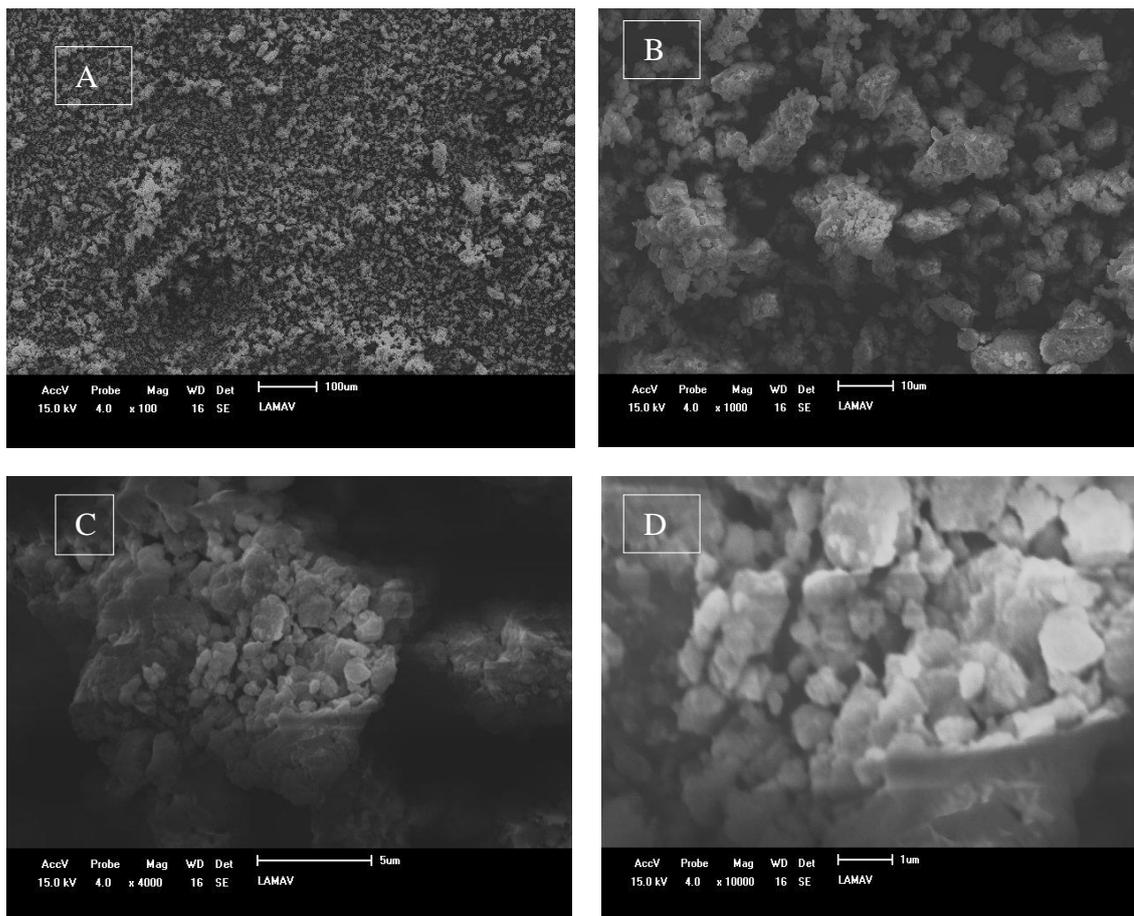


Figura 4.12. - Morfologia das partículas do pó em T1: (A) 100X; (B) 1000X; (C) 4000X; (D) 10000X.

O espectro por EDS da amostra T1 (Figura 4.13) é composta por intensos picos de O, Al e Ca, os quais são comprovados através dos dados da análise química (Tabela 4.1 e 4.2) e análise mineralógica do resíduo de casca de ovo galináceo e alumina (Figura 4.3 e 4.4). Vale ressaltar, que em relação aos elementos químicos Ouro (Au) e Carbono (C) presentes na amostra, referem-se à metalização da amostra em ouro e a fita de carbono também utilizada para a fixação do pó no

porta amostra. Em relação ao pico considerável de ferro (Fe) presente na amostra, este por sua vez, relaciona-se a contaminação adquirida durante o processo de moagem de moagem de alta energia.

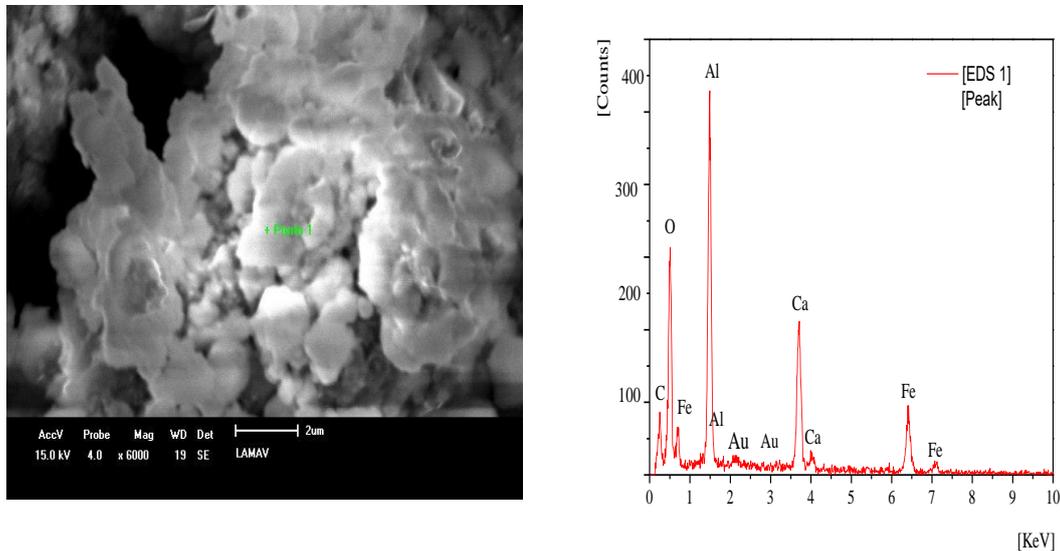


Figura 4.13. – Imagem de EDS para a amostra T1.

A Figura 4.14 descreve a imagem em linha para T1, o qual corrobora com dados obtidos na Figura 4.13. O presente gráfico, apresenta um pico intenso de Al, seguido por O, Ca e C. O picos de menor intensidade, porém perceptíveis e presentes, retratam os elementos de Au, utilizados na preparação da amostra, através da metalização e o Fe, a contaminação advinda do processo de moagem de alta energia.

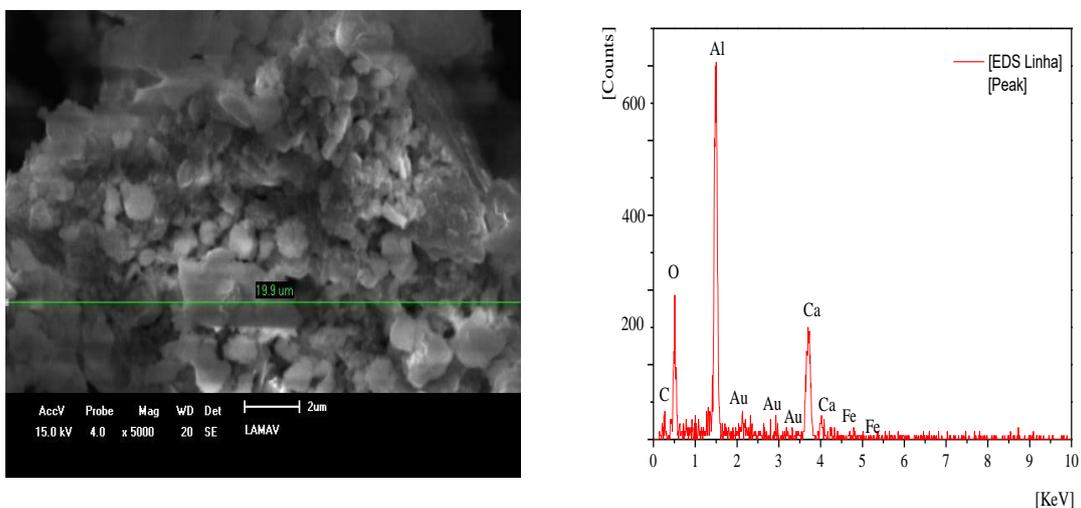


Figura 4.14. - Imagem de EDS linha para a amostra T1.

Na Figura 4.15 observa-se que a morfologia da amostra T2 com moagem de 30 horas é constituída de camada porosa, com formas irregulares provenientes da trituração do resíduo de casca de ovo galináceo e da moagem. No entanto, em relação a T1, na amostra T2 é evidente a redução do tamanho de partículas dentro faixa nanométrica e o aglomeramento do pó.

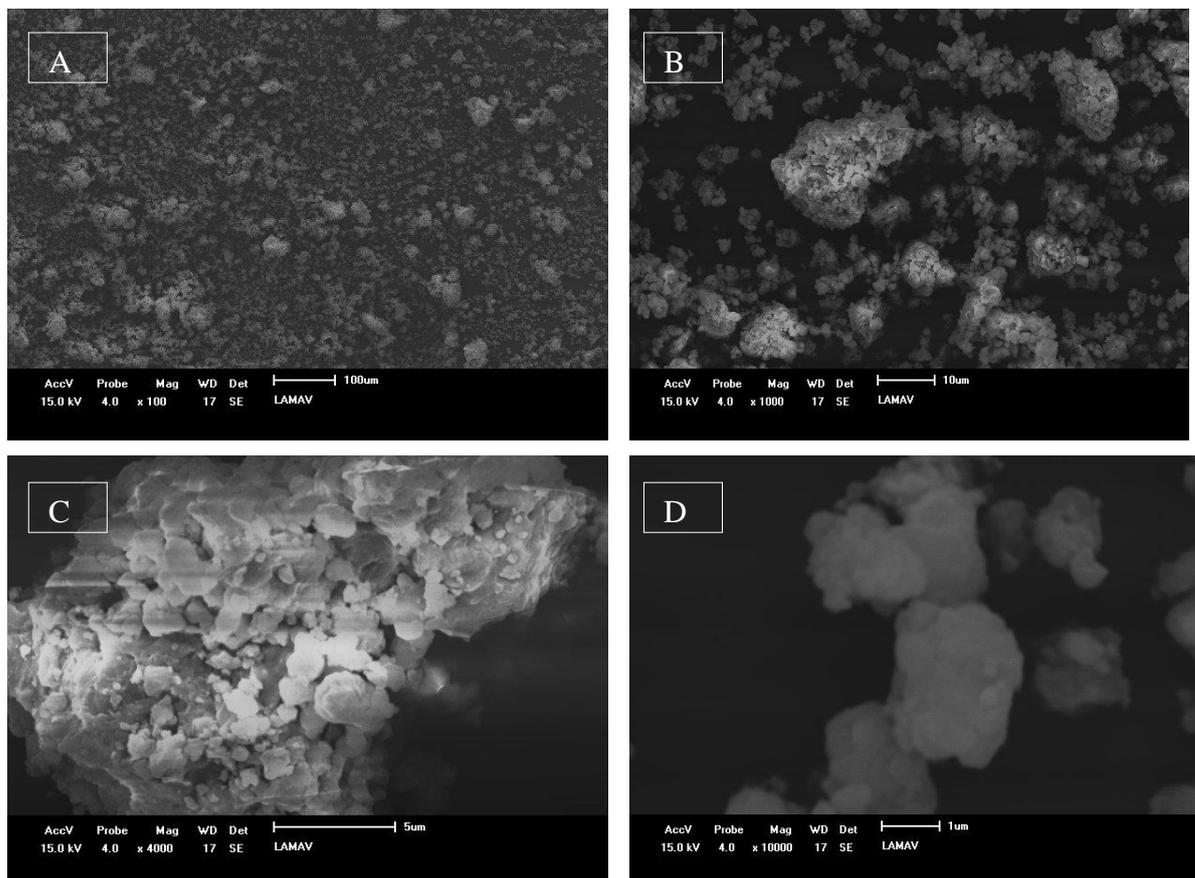


Figura 4.15. – Morfologia das partículas do pó em T2: (A) 100X; (B) 1000X; (C) 4000X; (D) 10000X.

O espectro por EDS da amostra T2 (Figura 4.16) é composta por O, Al e Ca, os quais são comprovados através dos dados da análise química (Tabela 4.1 e 4.2) e análise mineralógica do resíduo de casca de ovo galináceo e alumina (Figura 4.3 e 4.4). Vale ressaltar que os elementos químicos Ouro (Au) e Carbono (C) presentes na amostra, referem-se à camada de ouro e fita de carbono utilizada na metalização da amostra.

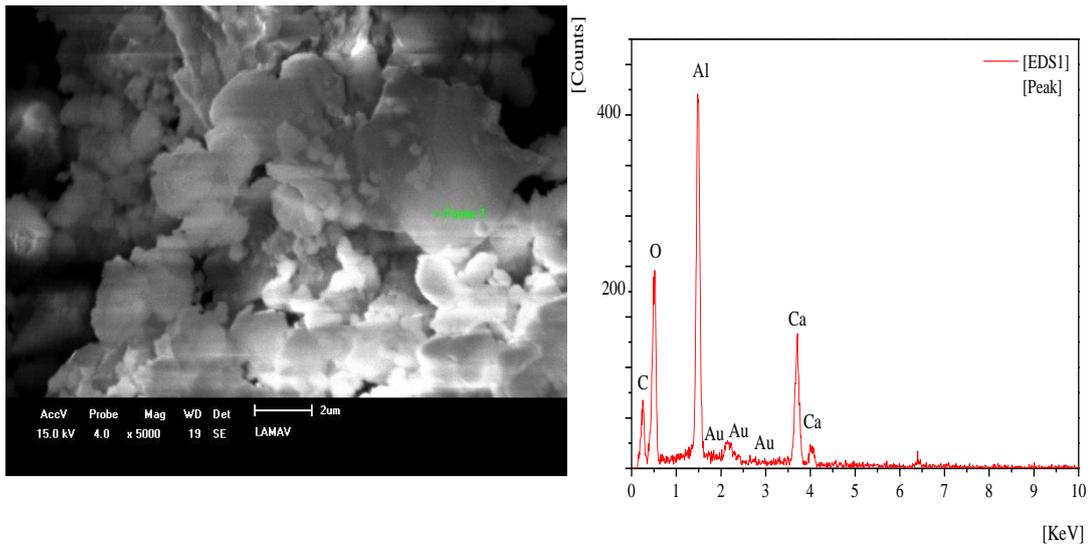


Figura 4.16. – Imagem de EDS pontual para a amostra T2.

O espectro de EDS em linha para amostra T2 é apresentado na Figura 4.17. Podem ser observados picos dos elementos Al, O, Ca que estão presentes na amostra T2, o que também está de acordo com a composição química discutida na Tabela 4.1.

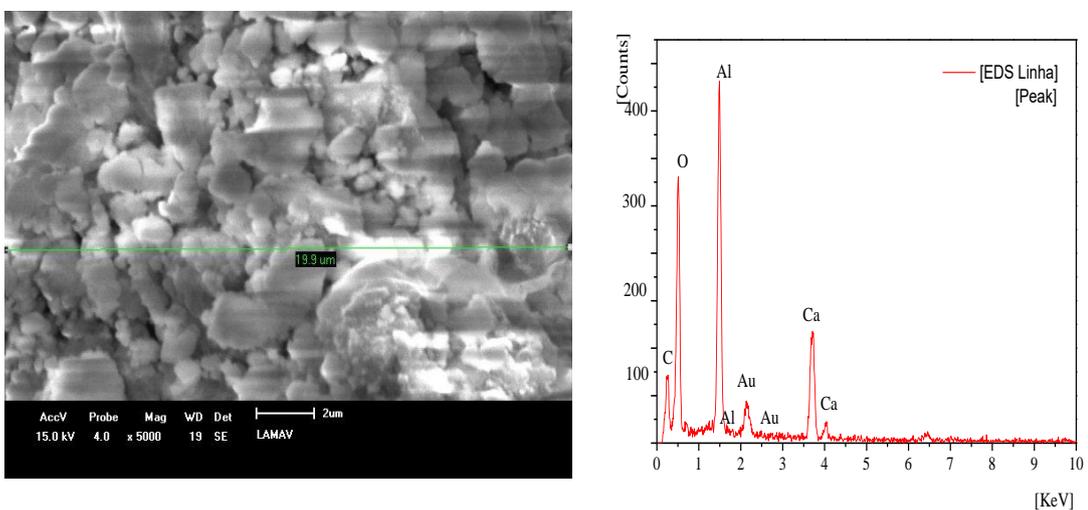


Figura 4.17. – Imagem de EDS linha para a amostra T2.

4.4 - Caracterização dos pós de aluminato de cálcio calcinados

A caracterização dos pós obtidos no estado calcinado no presente trabalho ocorreu após a moagem de 0, 15 e 30 h, onde as respectivas amostras foram sub-

metidas a tratamento térmico a temperatura de 1200 °C/ 4h.

4.4.1 – Difração de Raios X das amostras calcinadas

A formação de novas fases cristalinas durante o tratamento térmico exerce uma grande influência sobre as propriedades tecnológicas do produto final. Por esse motivo, foram avaliadas as transformações de fases através dos difratogramas de raios X para as análises dos pós moídos em tempos de 0, 15 e 30 h denominados respectivamente de T3, T4 e T5 e calcinados a 1200 °C por um período de 4 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar. Para efeito de comparação, na Figura 4.18 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras calcinadas. Foram identificados picos característicos de novas fases formadas durante a etapa de tratamento térmico. As fases cristalinas identificadas em todas as amostras foram: aluminato de cálcio (CaAl_2O_4), dialuminato de cálcio (CaAl_4O_7), aluminato tricálcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e maenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Verifica-se que a fase cristalina predominante e remanescente para todas as amostras nos diferentes tempos de moagem foi o CaAl_2O_4 . A identificação dos picos característicos ocorreu com o auxílio das seguintes fichas: CaAl_2O_4 (JCPDS-ICDD: 23-1036 e 34-040), CaAl_4O_7 (JCPDS-ICDD: 46-1475 e 07-0082), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (JCPDS-ICDD: 03-0807) e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (JCPDS-ICDD: 09-0413).

Observa-se que em relação às amostras não calcinadas apresentadas na Figura 4.5 não há presença de picos de CaCO_3 e Al_2O_3 . Isto significa que, inicialmente no processo de reação de estado sólido, originam-se as primeiras fases cristalinas de aluminatos com altos teores de cálcio. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, em torno de aproximadamente 1000 °C o CaO e Al_2O_3 reagem com os primeiros produtos formados, produzindo outras fases com menores teores de Ca conforme ilustra as equações 1 e 2. (Chen, 2006, Niu & Chen, 2006).



A análise de difração de raios X da amostra calcinada T3 em 0 h mostra as novas fases presentes sendo os principais picos formados por CaAl_2O_4 e CaAl_4O_7 . Com o aumento da moagem para 15 e 30 horas nota-se uma diminuição nos picos de maior intensidade, alargamento e deslocamento, o que indica que houve um refinamento destes pós e amorfização do material. A confirmação deste fato é constado pela predominância dos picos de CaAl_2O_4 como fase primária seguindo de CaAl_4O_7 como fase secundária e as demais como intermediárias. Isto é uma consequência do efeito do tratamento térmico (Flores, 2010; Silva *et al.*, 2016).

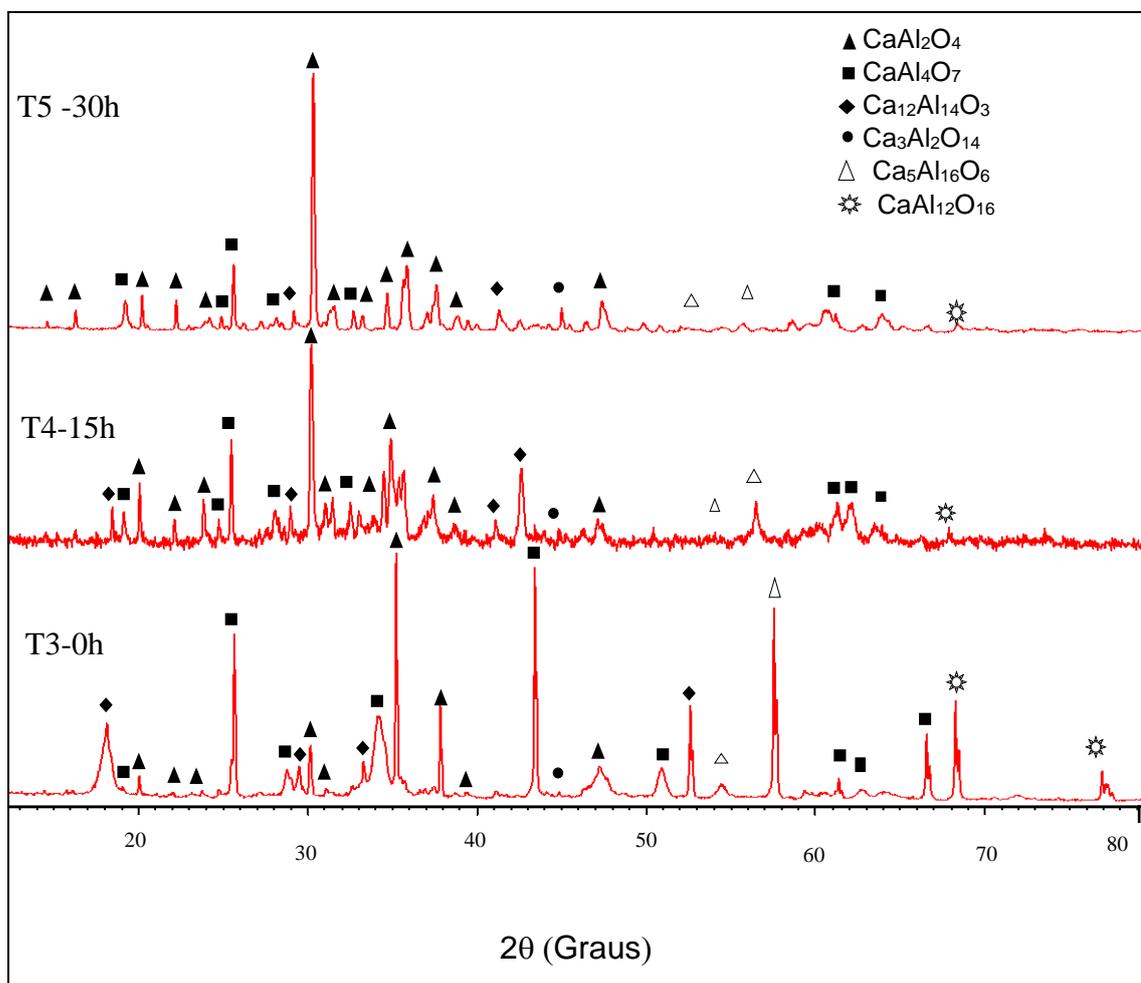


Figura 4.18. – Difrátogramas das amostras calcinadas a 1200 °C.

4.4.1.1. - Análise do tamanho de cristalito do aluminato de cálcio

A Tabela 4.4 apresenta os dados usados na determinação do tamanho de cristalito pelo método da Gaussiana do aluminato de cálcio. Observou-se que o aluminato de cálcio apresentou diferentes tamanhos de cristalitos em relação às

respectivas moagens. Para a amostra T3 (com 0 h de moagem) foi obtido tamanho médio de cristalito da ordem de 115,75 nm, enquanto que para as amostras T4 (com 15 h de moagem) e T5 (com 30 h de moagem) foram obtidos tamanhos médios de cristalitos inferiores de 52,27 nm e 46,45 nm, respectivamente. Este resultado confirma a natureza nanoestruturada do material de aluminato de cálcio obtido a partir de resíduo de casca de ovo galináceo como uma fonte precursora de cálcio. Deve-se ressaltar que os materiais nanométricos são de alto interesse na atualidade variando da indústria de construção à medicina, baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas (Camargo *et al*, 2010; Baiano e Brovarone, 2015).

Tabela 4.4. - Tamanho médio dos cristalitos das amostras obtidas na síntese do aluminato de cálcio.

Amostras	2θ	θ	Cos radianos (θ)	FWHM	Radianos FWHM	λ	DC (nm)
T3	35.20	17.60	0.95316	0.072	0.0012	1.5406	115.75
T4	30.17	15.08	0.96553	0.1574	0.0027	1.5406	52.27
T5	30.13	15.06	0.96562	0.1771	0.0031	1.5406	46.45

4.4.2. – Análise termogravimétrica

Na Figuras 4.19 foi apresentadas as curvas de ATD e ATG para a amostra calcinada a 1200 °C para os tempos de 0h de moagem. A presente figura ilustra a perda de massa e as respectivas temperaturas associadas aos eventos térmicos. Para a presente análise, procurou-se comparar os resultados obtidos com o da literatura (Chen, 2006; Freire *et al*, 2006; Pereira *et al*. 2009; Camarata *et al*, 2013 e Yang *et al*, 2017).

A figura 4.19 referente a 0h de moagem calcinada a 1200°C apresenta regiões bem definidas de perda de massa: até aproximadamente 450° C, associadas provavelmente a eliminação da água livre, adsorvida e decomposição da matéria orgânica, respectivamente. Assim, verifica-se que é necessária a calcinação até aproximadamente 580°C para sua total decomposição. Observa-se também a presença de picos endotérmicos por volta de 540,8°C, relacionados à eliminação de água livre e adsorvida no material. Verifica-se a presença de um dois picos exotérmico entre 555,79° e 820,6° C possivelmente relacionado liberação do CO₂

proveniente da decomposição do CaCO_3 e outro em aproximadamente $820,6^\circ\text{C}$ - $876,9^\circ\text{C}$ indicando, possivelmente, uma modificação da capacidade calorífica do material. Esta mudança está associada à nucleação (formação) das novas fases presentes conforme descrito e ilustrado na figura 4.19 (Cartaxo, et al 2011).

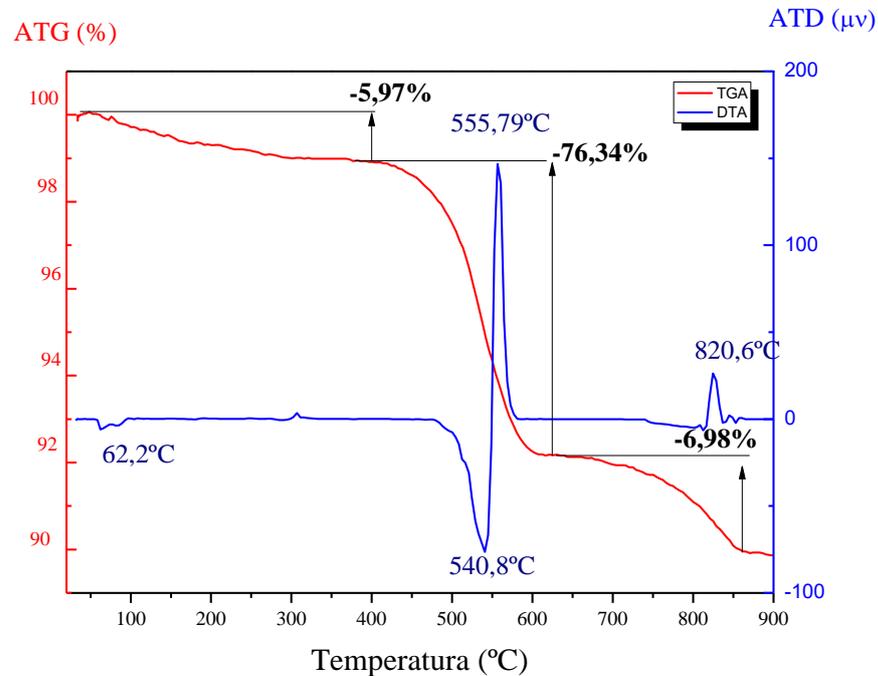


Figura 4.19. - Curvas de ATD e ATG para a amostra T3 com moagem de 0 h calcinada a 1200°C .

4.4.3 – Morfologia do pó calcinado

A seguir são apresentadas micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura dos pós de aluminato de cálcio sintetizados a 1200°C , a fim de analisar as diferenças no aglomeramento e formato das partículas para as amostras T3, T4 e T5 com 0 h, 15 h e 30 h, respectivamente.

A Figura 4.20 apresenta as imagens ampliadas em 100, 4000, 6000 e 10000 vezes do aluminato de cálcio elaborado com residuo de casca de ovo calcinado e o pó de alumina (amostra T3). Observa-se uma assimetria no aglomerado de partículas, mostrando que os mesmos não estão distribuídos uniformemente na amostra em pó, o que pode ser atribuído ao preparo das amostras e método de síntese do material (Figura A). Com o aumento para 1000X, 4000X e 10000X nota-

se que o pó é relativamente muito fino com formato irregular e textura pouco rugosa. Isto confirma o tamanho médio de cristalito obtido pelo método da Gaussiana com aproximadamente 115,75 nm.

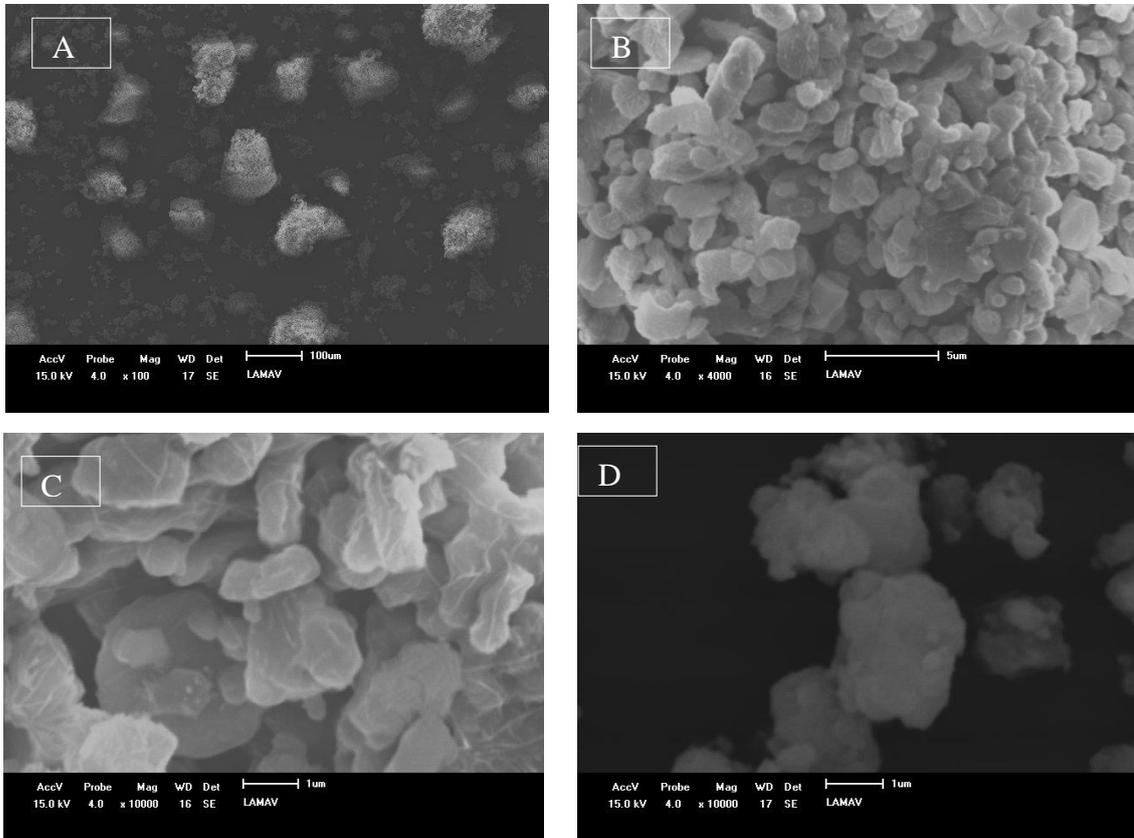


Figura 4.20. - Morfologia das partículas do pó em T3: (A) 100X; (B) 1000X; (C)4000X; (D) 10000X.

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram o mapeamento por EDS realizada na amostra T3 para a obtenção de informação de novos compostos e a distribuição dos elementos químicos presentes. Logo, verifica-se a presença dos grupos funcionais de C, O, Al e Ca, confirmando assim a formação do pó de aluminato de cálcio.

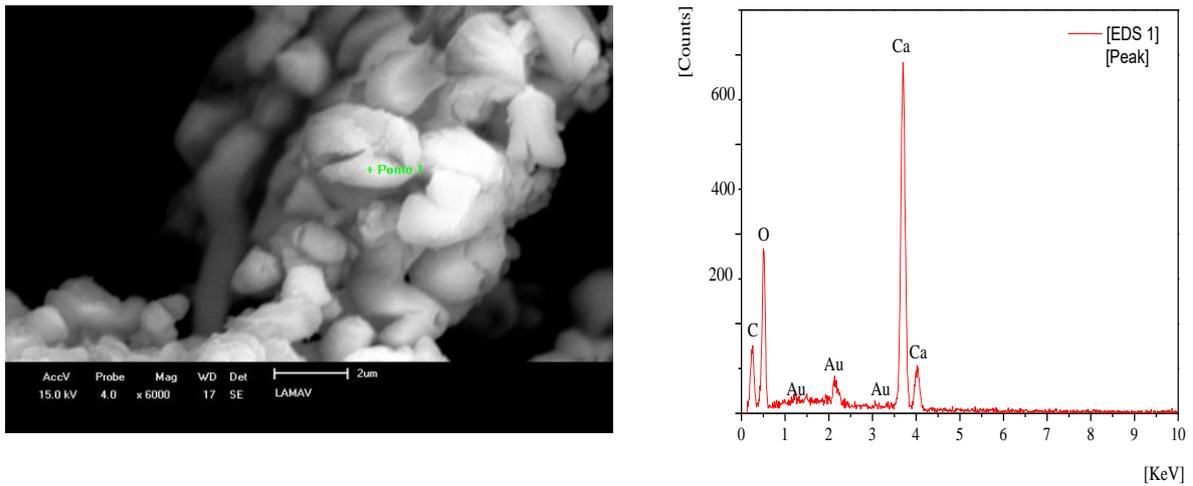


Figura 4.21. - Morfologia das partículas do pó T3 com mapeamento por EDS.

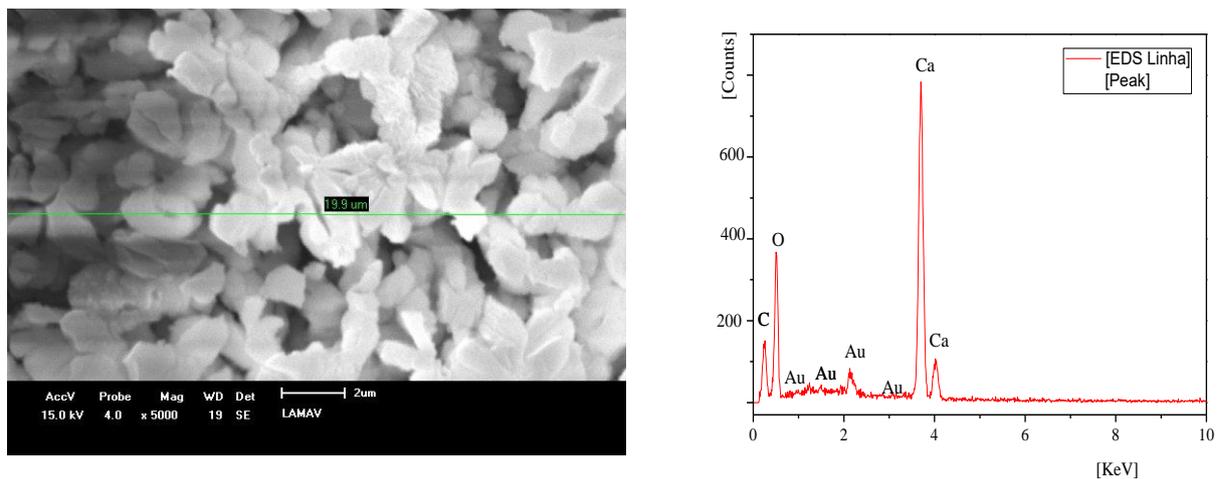


Figura 4.22. - Morfologia das partículas do pó T3 com mapeamento por EDS em linha.

Na Figura 4.23 observa-se que a morfologia da amostra T4 com moagem de 15 h é constituído é evidente a presença de partículas dentro faixa manométricas. Nota-se também que o pó com cristaltos manométricos é altamente aglomerado e que a presente análise mostra que a moagem transferiu energia suficiente para produzir uma drástica redução no tamanho das partículas.

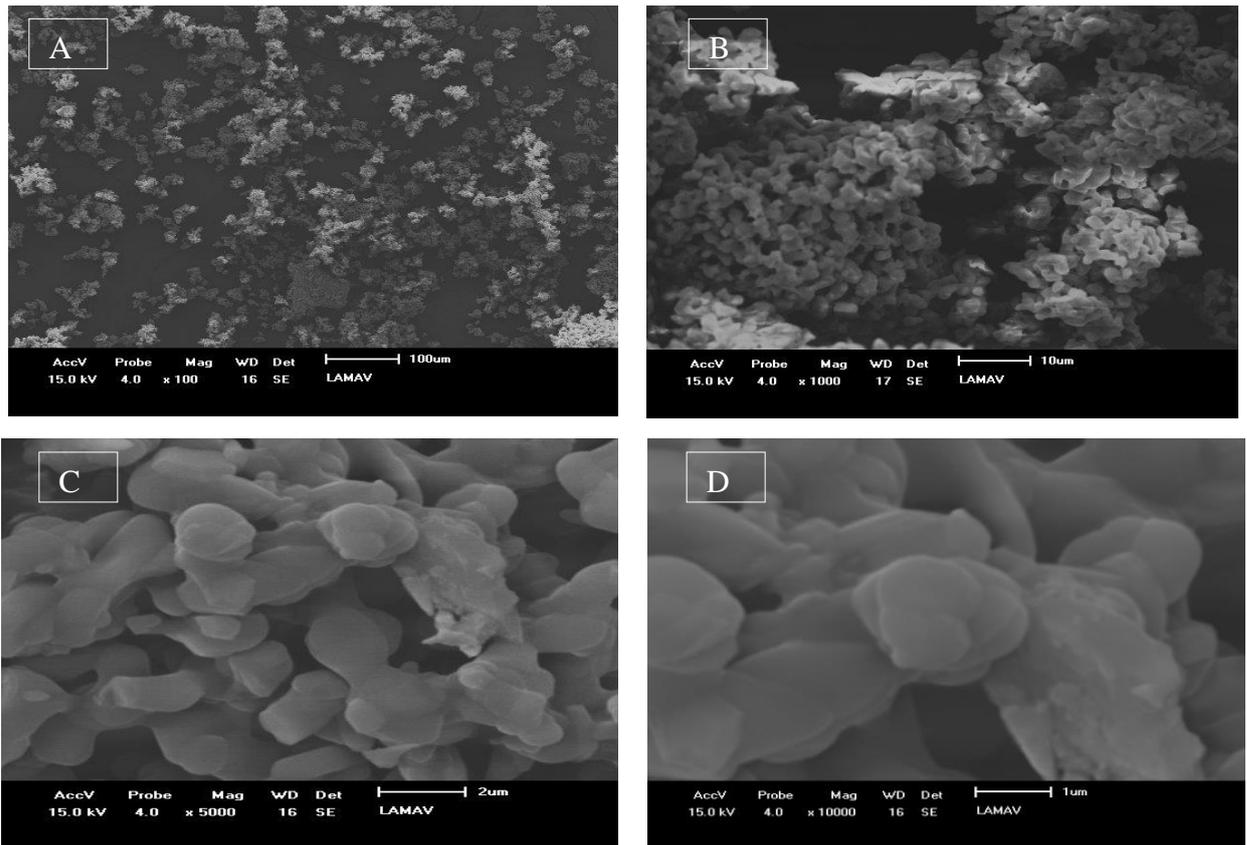


Figura 4.23. - Morfologia das partículas do pó em T4: (A) 100X; (B) 1000X; (C) 4000X; (D) 10000X.

O espectro por EDS da amostra T4 indicou a presença de O, Al e C, os quais são comprovados através dos dados da análise química (Tabela 4.1 e 4.2) e mineralógica do Carbonato de Cálcio e Alumina (Figura 4.3 e 4.4). Vale ressaltar que os elementos químicos Ouro (Au) e Carbono (C) presentes na amostra, referem-se à fita de carbono utilizada na metalização da amostra e o ferro (Fe) é a contaminação referente ao processo de moagem (Figura 4.24).

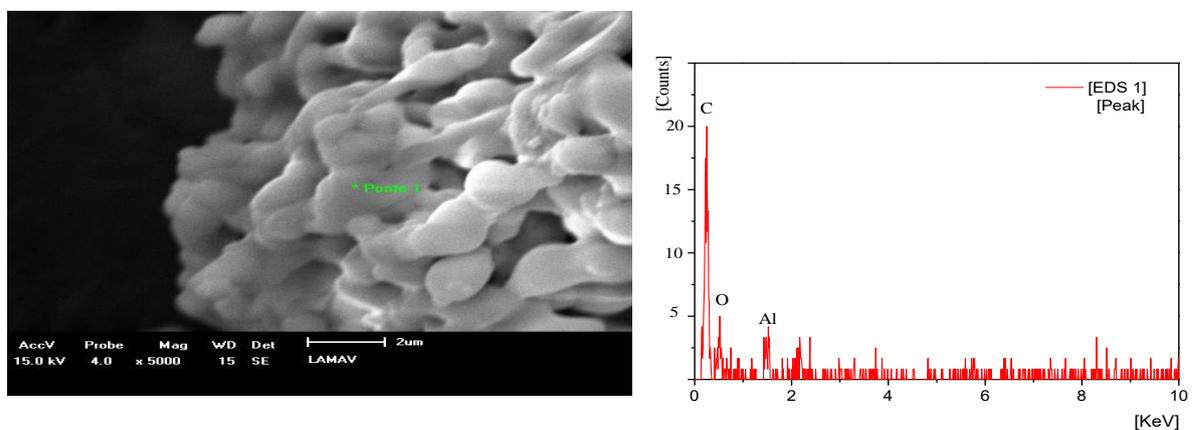


Figura 4.24. - Imagem de EDS para amostra T4 com moagem de 15 h.

Em relação ao espectro de EDS em linha para amostra T4 é apresentado na Figura 4.25. Podem ser observados picos dos elementos Al, O, Ca que estão presentes na amostra T4, o que também está de acordo com a composição química discutida na Tabela 4.1.

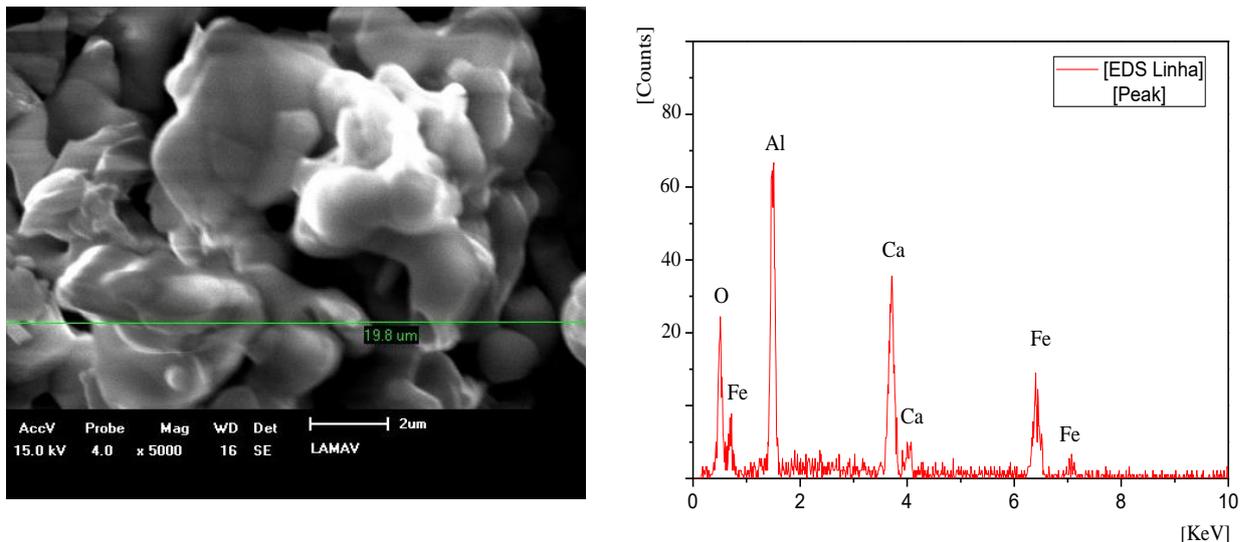


Figura 4.25. – Imagem de EDS linha para a amostra T4.

Na Figura 4.26 observa-se que com o aumento da moagem de 15 para 30 horas a morfologia da amostra ficou mais porosa, com formas irregulares provenientes da moagem de alta energia. Torna-se evidente a redução do tamanho de partículas dentro faixa manométrica e aglomeração do pó.

O espectro por EDS da amostra T5 é composta por O, Al e Ca, os quais são comprovados através dos dados da análise química (Tabela 4.1 e 4.2) e mineralógica do Carbonato de Cálcio e Alumina (Figura 4.3 e 4.4). Vale ressaltar que os elementos químicos Ouro (Au) e Carbono (C) presentes na amostra (Figura 4.29).

O espectro de EDS para amostra T5 é apresentado na Figura 4.27. Podem ser observados picos de Al, O, Ca e C elementos que estão presentes na amostra T2, o que também está de acordo com a composição química discutida na Tabela 4.1.

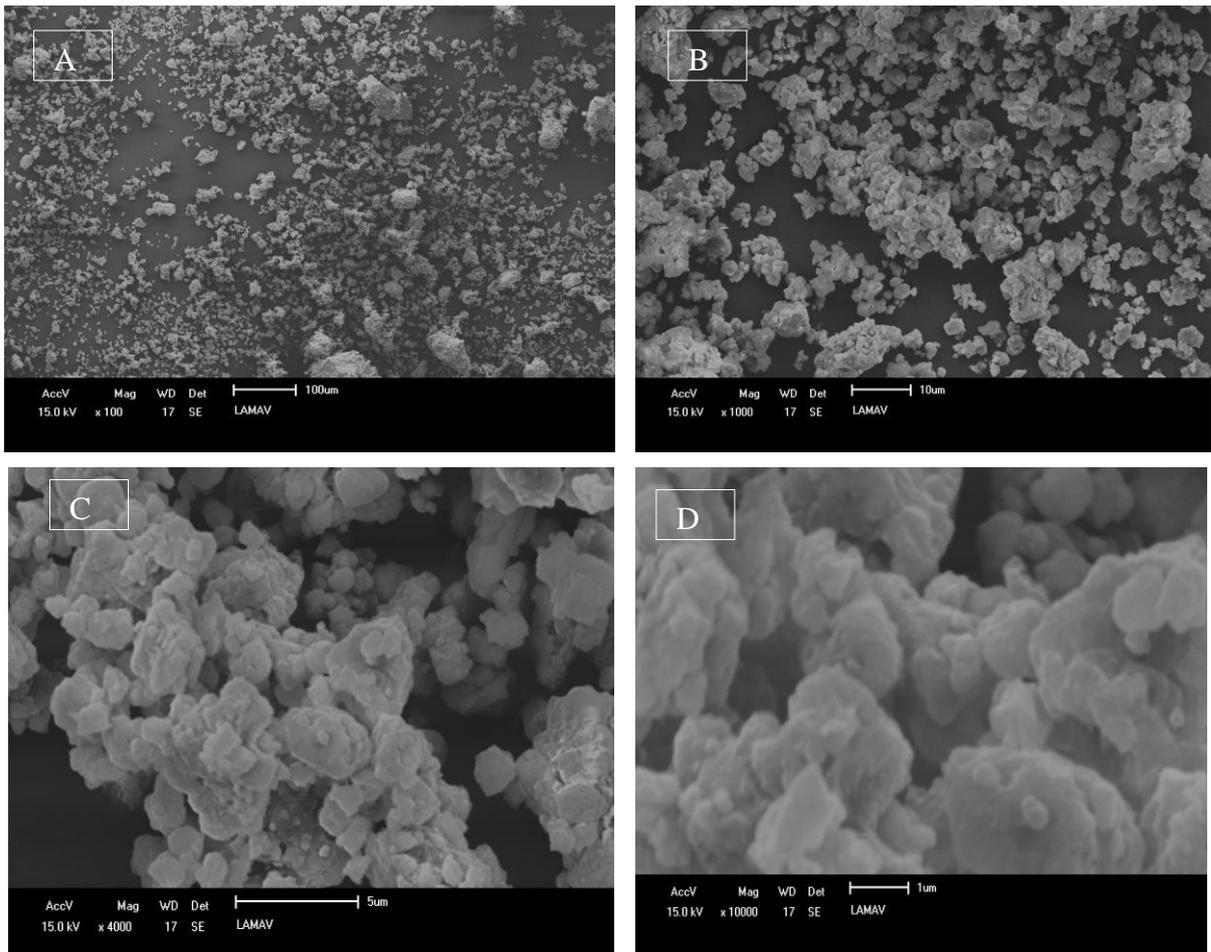


Figura 4.26. - Morfologia das partículas do pó em T5: (A) 100X; (B) 1000X; (C) 4000X; (D) 10000X.

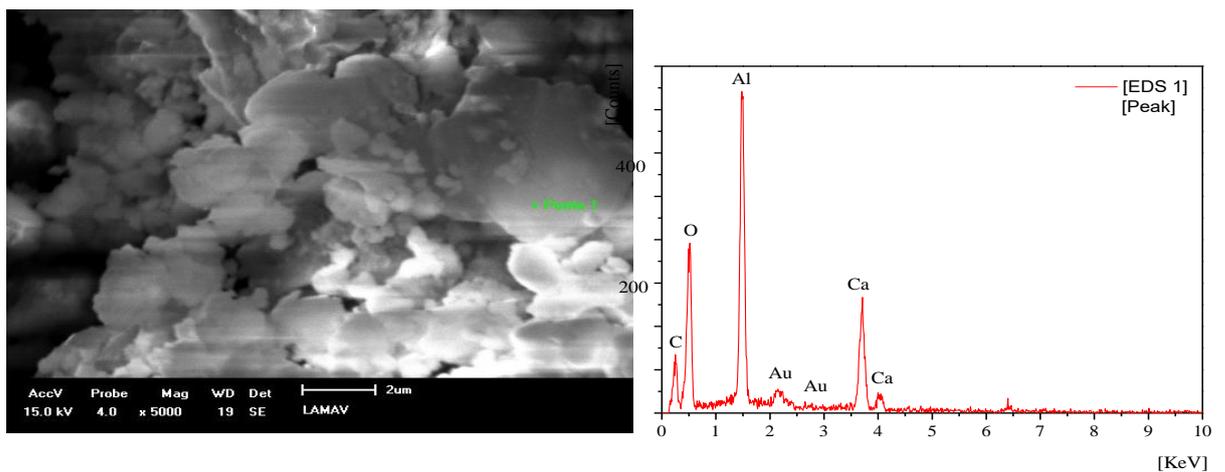


Figura 4.27. – Imagem de EDS para a amostra T5 com moagem de 30 h.

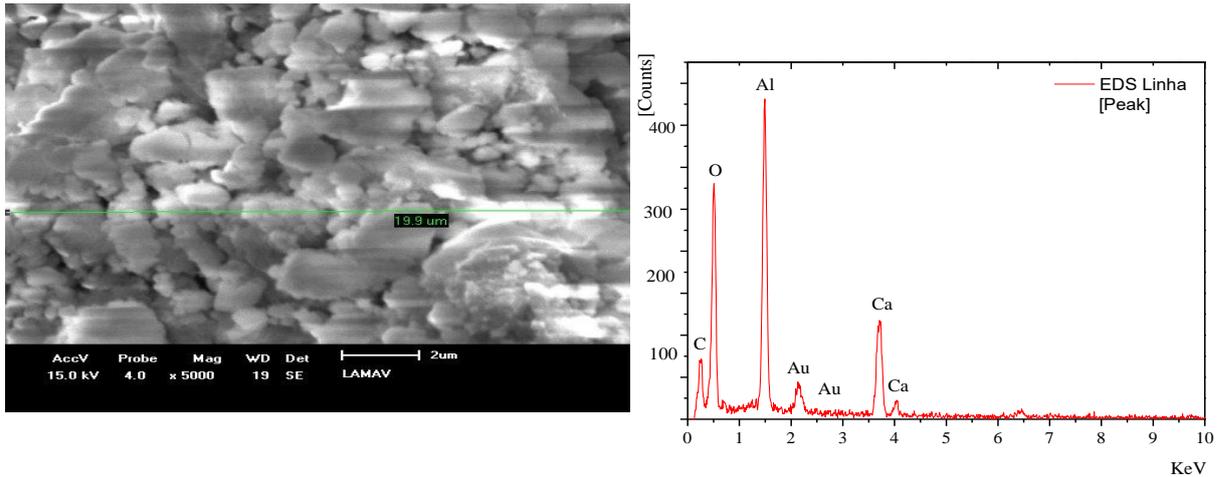


Figura 4.28. – EDS linha para a amostra T5 com moagem de 30 h.

As amostras de morfologia do pós calcinados a 1200°C mostram que com moagem seguida da calcinação os pós receberam uma quantidade elevada de energia de ativação o que proporcionou a formação de novas fases cristalinas. Logo, pode-se concluir que a moagem de alta energia foi fundamental para a sintetização do composto em escala nanométrica para a obtenção do aluminato de cálcio.

4.4.5. – Comportamento fotoluminescente

A Figura 4.29 apresenta o espectro de emissão de fotoluminescência do pó de aluminato de cálcio (amostra T3) sintetizado usando resíduo de casca de ovo galináceo ao ser excitado com comprimento de onda de 314 nm. Verifica-se que o pó T3 apresentou dois picos distintos com comprimentos de onda nas faixas de aproximadamente 352 nm e 702 nm. Esses comprimentos de onda de emissão correspondem às cores violeta e vermelho, respectivamente.

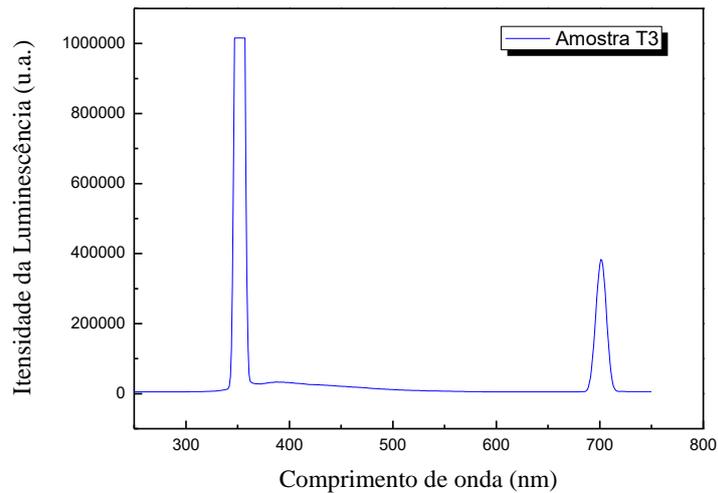


Figura 4.29. - Espectro de emissão fotoluminescente de aluminato de cálcio calcinado a 1200 °C com moagem de 0 h (amostra T3).

A Figura 4.30 apresenta o espectro de emissão de fotoluminescência do pó de aluminato de cálcio (amostra T4) sintetizado usando resíduo de casca de ovo galináceo ao ser excitado com comprimento de onda de 499 nm. Neste caso observa-se que o pó T4 apresentou um pico com comprimento de onda aproximadamente na faixa entre 380 e 418 nm. Essa faixa de comprimento de onda de emissão corresponde à cor violeta.

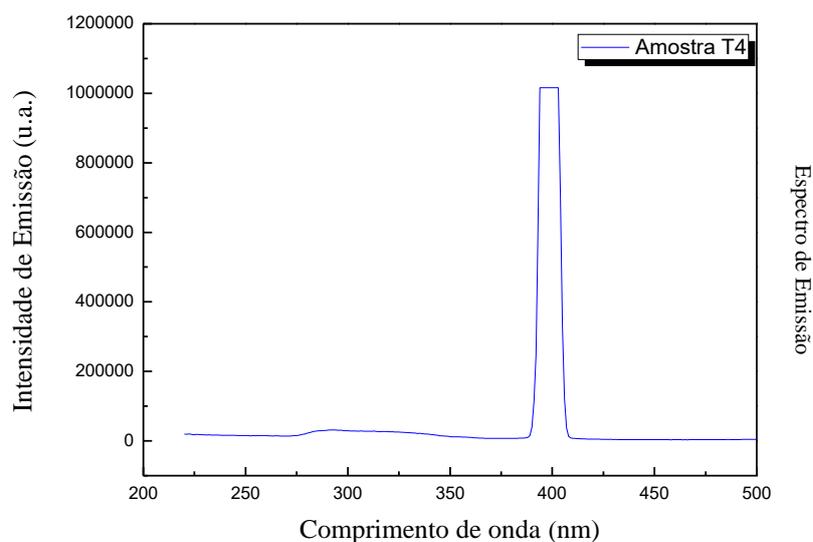


Figura 4.30. - Espectro de emissão fotoluminescente de aluminato de cálcio calcinado a 1200 °C com moagem de 15 h (amostra T4).

A Figura 4.31 apresenta o espectro de emissão de fotoluminescência do pó de aluminato de cálcio (amostra T5) sintetizado usando resíduo de casca de ovo galináceo ao ser excitado com comprimento de onda de 398 nm. Neste caso observa-se que o pó T5 apresentou um pico com comprimento de onda na faixa aproximadamente entre 390 e 410 nm. Essa faixa de comprimento de onda de emissão corresponde à cor violeta.

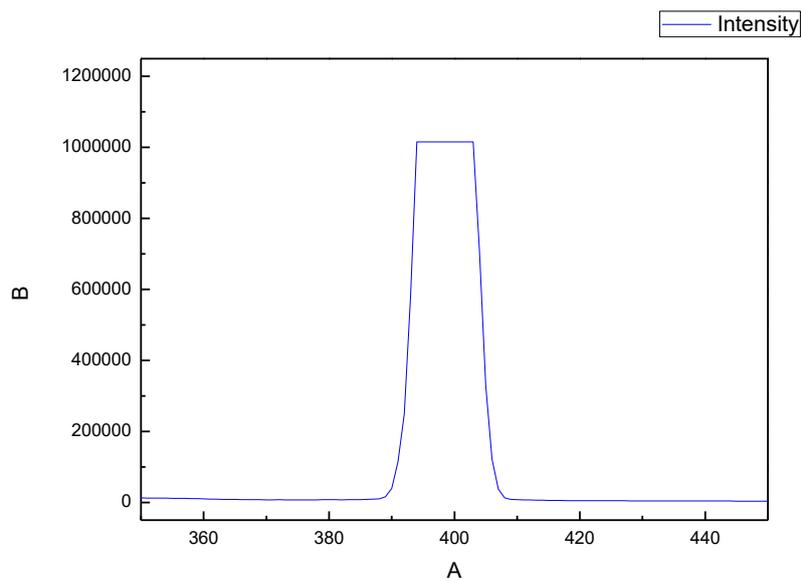


Figura 4.31. - Espectro de emissão fotoluminescente de aluminato de cálcio calcinado a 1200 °C com moagem de 30 h (amostra T5).

De modo geral os pós de aluminato de cálcio, após serem excitados pela moagem de alta energia e submetidos a temperatura em 1200°C apresentam espectros de luminescência com principais bandas de emissão entre 352 e 418 nm.

Tendo como base os resultados e discussão da presente tese, pode-se afirmar que o aluminato de cálcio obtido através do resíduo de casca de ovo, incorporado a alumina, utilizando o processo de moagem de alta energia possuem potencial para serem utilizadas e incorporadas em diversos ramos da indústria cerâmica e tecnológica. Além disso, torna-se notório o potencial do resíduo da casca de ovo como fonte alternativa da CaCO_3 para substituição da fonte de cálcio tradicional por uma matéria-prima natural.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5.1. Conclusões

Na presente tese de doutorado foi realizado o estudo relacionado à formulação e caracterização de aluminato de cálcio tendo como fonte alternativa de carbonato de cálcio o resíduo da casca de ovo galináceo. Este estudo permitiu obter as seguintes conclusões:

1. Os resultados experimentais indicaram que é possível o desenvolvimento de um composto de aluminato de cálcio tendo como fonte de cálcio alternativa o resíduo casca de ovo galináceo gerado principalmente na indústria alimentícia. Além disso, o reuso de resíduo casca de ovo em aluminato de cálcio constitui-se uma alternativa viável para o descarte final e mais apropriado para este abundante material de resíduo sólido poluente.
2. O resíduo casca de ovo é quimicamente composto essencialmente de óxido de cálcio (CaO). Do ponto de vista mineralógico, é constituído essencialmente de carbonato de cálcio na forma de calcita (CaCO₃).
3. A formulação de aluminato de cálcio estudada (mistura de pós de alumina e resíduo de casca de ovo como fonte de carbonato de cálcio) submetida à moagem de alta energia a diferentes tempos de moagem (0 h, 15 h e 30 h) apresentou após moagem partículas com morfologias irregulares e texturas porosas com tamanhos de partículas inferior a 50 nm. Verificou-se que a moagem de alta energia usada transferiu energia suficiente para reduzir os tamanhos das partículas para 30,45 nm e 22,64 nm referente as moagens de 15 h e 30 h. No entanto, embora refinados por tratamento mecanoquímico a moagem de alta energia não foi suficiente para promover a reação entre CaCO₃ e Al₂O₃ para formação de materiais de aluminato de cálcio.

4. Análise por difração de raios X dos pós moídos a 0 h, 15 h e 30 h seguidos de calcinação a 1200 °C indicou a formação de novas fases cristalinas, sendo os principais picos formados por CaAl_2O_4 e CaAl_4O_7 . Foi também observado que o aumento do tempo de moagem dos pós para 15 h e 30 h provocou uma diminuição nas intensidades dos picos de difração, alargamento e deslocamento deles. Isto indica que houve um refinamento destes pós e amorfização do material. A confirmação deste fato é constado pela predominância dos picos de CaAl_2O_4 como fase primária seguindo de CaAl_4O_7 como fase secundária e as demais como intermediárias. Isto é uma consequência do efeito do tratamento térmico.
5. As curvas de ATD/ATG apresentam uma mudança de comportamento entre os picos e a perda de massa referente as novas fases intermediárias de aluminato de cálcio presentes. Com o aumento para 15 h e 30 h observa-se que a partir de 320 °C não há intensidades de picos considerados. Isto corrobora com os dados de difração de raios X que mostra a presença de novas fases secundárias, sendo predominantemente formada pela fase primária de aluminato de cálcio (CaAl_2O_4).
6. Constatou-se que os pós moídos e calcinados a 1200 °C receberam uma quantidade elevada de energia de ativação, o que proporcionou a formação de novas fases cristalinas a base de aluminato de cálcio com tamanhos de partícula em escala nanométrica.
7. Os resultados mostraram que os pós de aluminato de cálcio obtidos usando resíduo de casca de ovo galináceo apresentam importantes propriedades ópticas com espectros de luminescência com emissões na faixa de 352 e 418 nm na cor violeta.
8. Finalmente, com base nos resultados obtidos nesse trabalho, sugere-se que o resíduo de casca de ovo galináceo pode ser usado como uma fonte alternativa renovável de baixo custo para carbonato de cálcio altamente

promissor para obtenção de aluminato de cálcio para aplicação como material fosforescente.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

1. Testar nova formulação de aluminato de cálcio, utilizando outro tipo de moagem de alta energia verificando a possibilidade de novas fases de aluminato de cálcio com uma temperatura menor de calcinação.
2. Incorporação do aluminato de cálcio proveniente do resíduo de casca de ovo para aplicação em revestimento cerâmico com emissão de fosforescência.
3. Usar temperaturas de calcinação acima de 1200 °C após moagem de alta energia a fim de obter apenas a fase CaAl_2O_4 .

Referências Bibliográficas

ABCI (1990). Associação Brasileira da Construção de Industrializada. Manual técnico de alvenaria. São Paulo: ABCI/Projeto- 280p.

Abiko, A. K. (1998) Utilização DE cerâmica vermelha na construção civil. In: Tecnologia de edificações. Projeto de divulgação tecnológica Lix da Cunha: PINI: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), divisão de edificações- p.107-110.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004). Resíduos sólidos. Classificação: NBR 10004, 2ª Ed.

ABRELPE (2016) Panorama dos resíduos sólidos no Brasil. <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2016.pdf>>

Abreu, C. M., Silva, R. S., Valerio., M. E. G., Macedo, Z.S, (2010) Estudo das propriedades luminescentes do fosforo CdSiO₃ dopado e co-dopado com metais de transição (Mn²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺). Scientia Plena. V.6, n.3, p.1-8.

Alcoa, acessado em 16/08/2015.

Andrade, T. L., Santos, G. L., Pandolfelli, V. C., Oliveira, I. R. (2014) Otimização da síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio para fins biomédicos. Cerâmica 60, p. 88-95.

Andrade, M. C. (2017) Obtenção e estudo de um compósito com matriz de resina e carga de pó da casca de ovo de galinha. Tese (Mestrado em Engenharia de mecânica)- Natal –RN, Universidade Federal do Rio grande do Norte – UFRN, pag. 72.

Ângulo, S. C., Zordan, S. E., John, V. M. (2001) Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil. Disponível em:

http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/artigo%20IV_CT206_2001.pdf. Acesso em 06/11/2014.

<https://avicultura.info/pt-br/mexico-dia-mundial-do-ovo/>. Acesso em 27/11/2018.

ANIC - Associação Nacional da Indústria Cerâmica. Disponível em: <<http://www.anicer.com.br>> acesso em 31 de maio. 2015.

Anualpec - <<http://www.anualpec.com.br>> acesso 15 de maio de 2015.

Associação Brasileira de Cerâmica. Informações técnicas- definição e classificação.
Ayvaz, B., Bolat, B., Aydin, N. (2015) Stochastic reverse logistics network design for waste of electrical and electronic equipment. Journal Resources, Conservation and Recycling. 104., p. 391- 404.

Ballou, R. H. Logística Empresarial: transportes, administração de materiais, distribuição física (2006) 1ª Ed. 22 reimp, editora Atlas. São Paulo.

Banghel, R. N. e Luka, A. K. (2012) Phenomena of fluorescence and phosphorescence. Recent Research in Science and Technology. p. 20-23. Available Online: <http://recent-science.com/>

BARBIERI, J. C. Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos. 2ª ed. São Paulo: Saraiva 2007.

Boron, L. (2004). Citrato de cálcio da casca do ovo: biosaponibilidade e uso como suplemento alimentar. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

Borges, G. M.M.; Coelho, A. G. C.; Divardin, D. H., Valente, C.O. (2017) Práticas da logística reversa a luz da política nacional de resíduos sólidos: Um estudo bibliométrico. VI Simpósio Internacional de Gestão de Projetos, Inovação e Sustentabilidade (SINGEP)- São Paulo- SP- Brasil.

Braulio, M. A. L., Milanez, D. H., Sako, E. Y., Bittencourt L. R. M., Pandolfelli, V. C. (2010). Agentes ligantes e seus efeitos em concretos refratários alumina-magnésia Cerâmica 56 (325-330).

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 2010. Disponível em: . Acesso em: Abril de 2017.

Brostow, W. et al (1999) Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. P. 128 - 134.

Callister Jr. W. d. (2008) Ciência e Engenharia dos Materiais : uma introducao. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC. 705 p.

Camaratta, R., Lima, A. N. C., Reyes, M. D., Fenollosa, M. A. H., Messana, J. O., Bergmann, C. P. (2013) Evolução microestrutural e propriedades ópticas do TiO₂ sintetizado por Templates membrana da casca do ovo para aplicação DSSCs. Boletim de pesquisa de materiais. V. 48, p. 1569-1574.

Casagrande, M. C., Sartor, M. N., Gomes, V., Della, V. P., Hotza, D., Oliveira, A. P. N. (2008) Reaproveitamento de Resíduos Sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmicos. Cerâmica Industrial, vol. 13 (1/2).

Chan, T. Y. and Lin, S. T. (1995) Effects os stearic acid on the injection molding of alumina. Journal of the American Ceramic Society, v.78, n. 10, p.2746-2752.

Cartaxo, J. M., Galdino, M. N., Menezes, R. R., Ferreira, H. S., Neves, G. A. (2011) Síntese de alumina- α utilizando acetato de alumínio. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6.3, pag: 194-197

Che, G., Liu, C., Li, X., Xu, Z., Liu, Y., Wang, H. (2008) Luminescence properties of a New Mn²⁺ - Actived red Long-afterglow Phosphor. J. Phys. And Chem. Of Solids 69: 2091-2095.

Chen, G., (2006) Mechanical activation of calcium aluminate formation from $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixtures. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 416, p. 279-283.

Chen, G., Niu, D. (2006) Mechanical activation of barium aluminate formation from $\text{BaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixtures *Journal of Alloys and Compounds*, v. 413, p.319-322.

Choudhary, R., Koppala, S., Swamiappan, S. (2015) Estudos de bioativação de silicato de magnésio de cálcio preparados a partir de resíduos de casca de ovo por sol-gel síntese de combustão. *Journal of Societies cerâmicos asiáticos*. V.3, p. 173-177.

Cordeiro, C. M. M., Hincke, M. T. (2016) Quantitative proteomics analysis of eggshell membrane proteins during chick embryonic development. *ScienceDirect. Journal of Proteomics*, 130, p.11-25.

Corrêa, T. H. A., Manhães, R. S. T., Holanda, J. N. F. (2015) Conversão de resíduo de casca de ovo galináceo em biomaterial cerâmico. I Encontro de engenharia, ciência de materiais e inovação do estado do Rio de Janeiro. Nova Friburgo, RJ.

Cunha, G. C., Romão, L. P. C., Macedo, Z. S. (2014) Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. *Powder Technology*, v.254, p.344 – 351.

Cullity, B. D. (1967) *Elements of X-Ray diffracton*. New York: Addison- Wesley, p. 508.

Davis, C.; Reeves, R. (2002) High value opportunities from the chicken egg, Australia, DERAL - Departamento de Economia Rural (2012). Análise de conjuntura de agropecuária avicultura de postura http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/avicultura_postura_2012_13.pdf

Dondi, M., Marsigli, M., Fabbri, B. (1997 a) Recycling of industrial and urban wastes in brick production a review (parte 2). *Tile & Bricks international*, v. 13, n. 3 - p. 218-225a.

Dondi, M., Marsigli, M., Fabbri, B. (1997 b) Recycling of industrial and urban wastes in brick production a review (parte 2). *Tile & Bricks international*, v. 13, n. 4 - p. 302-308b.

Eeckhout, K. V. D., Poelman, D., Smet, P. F. (2013) Persistent Luminescence in Non-Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials*, 6, 2789-2818; doi:10.3390/ma6072789. ISSN 1996-1944 www.mdpi.com/journal/materials

Espinosa, L. F., Carminati, S. P., Crevelin, T. C., Pin, T. C., Puget, F. P. (2015) REAPROVEITAMENTO DA CASCA DE OVO PARA REMOÇÃO DE ÍONS Cd²⁺. ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.11 n.21; p. 2088.

Erguler, G.K. (2015) Investigation the applicability of eggshell for the treatment of a contaminated mining site. *Minerals Engineering*. Elsevier. V.76, p, 10-19.

ETENE (2010). Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste. Informe setorial cerâmica vermelha. Outubro/2010.

Farias, A. S. D. (2017) A política nacional de resíduos sólidos (lei nº. 12.305, de 2 de agosto de 2010), a logística reversa e a logística militar. XIX Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente (ENGEMA). ISSN: 2359-1048- Universidade de São Paulo. (USP) - SP.

Fernandes, P. F., Oliveira, A. P. N., Hotza, D. (2003) Reciclagem do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos. Parte 1: ensaios laboratoriais Industrial. *Cerâmica Industrial*, vol. 8 n. 2 Março/ Abril. Criciúma- SC.

Ferreira, V., (2001) Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito Al_2O_3 NbC. Dissertação de mestrado – São Paulo – SP, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN.

Ferreira, L.C. (2009) Produção mais limpa no plano gerenciamento de resíduos sólidos em empresas de reparação de veículos. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em engenharia de produção. UFTPR. Ponta Grossa.

Silva Filho, E. B.; Alves , M. C. M.; Da Motta , M. (2007) Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. Revista Matéria, v. 12, n. 2, pp. 322 – 338.

Fonte :<<http://www.aganns.purdure.edu/poultry/class.htm>>.

Fonte:<<http://www.qub.ac.uk/envres/EarthAirWater/healy.htm>>.

Flores, Y. C. (2010) Produção de aditivos minerais finos a nanométricos por moagem de alta energia e avaliação de sua atividade pozolânica. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ –UFRJ, 141 p.

Freire, M. N., Holanda, J. N. F. (2006) Characterization of avaiian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste. Cerâmica [online]. Vol 52, n. 324, p. 240-244. ISSN 0366-6913.

Freire, M. N., Sousa, S. J. G., Holanda, J. N. F. (2008) Using eggshell in red wall tiles, wastw and Resource Management, V. 161, p. 23-27.

Fujii, H., Managi, S., Kawahara, H. (2011) The pollution release and tranfer register system in the U.S. and Japan: na analysis of productivity. Elsevier. Journal of Cleaner Poduction. 19, p. 1330-1338.

Garcia, J. R.; Oliveira, I. R.; Pandolfelli, V. C. (2007) Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. Cerâmica 53, p. 42-56.

Grigoletti, G. C., Sattler, M. A. (2003) Estratégias ambientais para indústrias de cerâmica vermelha do Estado do Rio Grande do Sul. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, V. 3, n.3, p. 19 – 32.

Globo rural <[http:// revistagloborural.globo.com/ agroneócio](http://revistagloborural.globo.com/agroneocio)> acesso em agosto de 2014.

Guedes, F. H. (2014) Reaproveitamento de resíduo de casca de ovo e chamo-te na produção de material cerâmico para isolamento térmica. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Hart, L.D. (1990) *Alumina chemicals: Science and technology handbook*. Westerville, OH.

Hassan, T. A., Rangari, V. K., Rana, R. K., Jeelani, S. (2013) Sonochemical effect on size reduction of CaCO₃ nanoparticles derived from waste eggshells. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, p. 1308-1315.

<https://pt.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum-> acesso em 10 de julho de 2018.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2013). Cidades. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/index.php>>. Acesso em: 02 ago. 2015

Instituto de Pesquisas Aplicadas (IPEA) (2012). Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos. Relatório de Pesquisa. Disponível em http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf.

Jia, W.; Yuan, H.; Lu, L., Liu, H.; Yen, W. M. (1999) Crystal growth and characterization of Eu²⁺, Dy³⁺: SrAl₂O₄ and Eu²⁺, Nd³⁺: CaAl₂O₄ by the LHPG method. *Journal of Crystal Growth*, 200, p. 179-184.

Jordão, M. A. P., Zandonadi, A.R. (2002) Informações Técnicas: Anuário brasileira de cerâmica. Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo. 26-64.

Junior, A. N. A. L. (2012) Resíduos sólidos em restaurante comercial: um estudo de caso na cidade de Santos/ São Paulo. Revista de Tecnologia aplicada, V. 6, n. 2, p. 44 – 61.

Kinnunem, J. (2010) Fluorescence: one phenomenon, many applications. In proceedings of the create of conference, Gjovik, Norway, p. 296 – 299.

Kirk, R.E., Othmer, D.F. (1978) Encyclopedia of Chemical Technology. 3^a Ed, New York, John Willey & Sons, V.2.

Kirk-Othmer (1992) Encyclopedia Of Chemical Technology. In: John Wiley and Sons, 4th ed., John Wiley & Sons, New York.

Kniess M., Acchar, C., Kuhnen, W., N. C., Hotza, D. (2004) Pré-laboratory assensment of the reuse potential of industrial wastes in Clay-based products. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. Madrid, ES, p. 503-510.

Koch, C. C. (1997) Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. NanoSbudurcd Materiels. V.9, p.13–22.

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.GI/2havul>, página 629.

Morozova, L.P. , Tamás, F.D. Kuznetsova T. V. (1986) Preparation of calcium aluminates by a chemical method. Cement and Concrete Research. Volume 18, Issue 3, May 1988, Pages 375–388.

La Scala, N., Boleli, I., Ribeiro, L., Freitas, D., Macari M. Distribuição do tamanho de poros em cascas de ovos determinada pela porosimetria de mercúrio. Revista brasileira de ciência avícola. V. 2, n. 2, 2000, p. 177 -181.

Lana, G. Q., 2000. Avicultura. Ed. Rural Ltda., 173-182.

Leite, F. H. G, Almeida, F.T., Holanda, J. N. F (2015) Caracterização de chamote e casca de ovo para produção de material cerâmico. Acta Scientiae e Technicae. V.3, Nº.:2,ISSN: 2317-8957.

Lehman, R. L. (1991) Overview of Ceramic Design and Process Engineering, Engineered Materials Handnook – v.4 – Ceramics and Glasses, Section 1- pp.123, ASM International.

Liu, Y.; Kuang, J.; Lei, B.; Shi, C., (2005) Color-Control of Long-Lasting Phosphorescence (LLP) Through Rare Earth Ion-Doped Cadmium Metasilicate Phosphors. J. Mater. Chem, 15, 4025–4031.

Lourenço, R. R. , Exposito, C. C. D., Angélica, R. S., Rodrigues J. A. (2010). Ação sonoquímica e influência das condições de tratamento térmico na preparação de cimentos do sistema binário CaO-Al₂O₃. Cerâmica 56,p. 28-38.

Maldiney, T.; Sraiki, G.; Viana, B.; Gourier, D.; Richard, C.; Scherman, D.; Bessodes, M.; Van den Eeckhout, K.; Poelman, D.; Smet, P.F. (2012) In vivo Optical Imaging with Rare Earth Doped Ca₂Si₅N₈ Persistent Luminescence Nanoparticles. Opt. Mater. Express 2, 261–268.

Melchiades, F. G. et al. (2001) Alternativas para eliminar (ou reduzir) os furos no esmalte causados por particulas de calcário em revestimentos fabricados por via seca. Cerâmica Industrial, 6 (1) Janeiro / Fevereiro.

Menezes, R.R., Almeida, R.R. de, Santana, L. N. L., Ferreira, H. S., Neves, G. A., Ferreira, H. C. (2007) Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. *Revista Matéria*, V12, nº.1, pag. 226-23.

Milanez, D. H., Sako, E. Y., Maia, M. F., Braulio, M. A. L., L. Bittencourt, R. M., Pandolfelli, V. C. (2010). Cimento aluminoso e seus efeitos em concretos refratários magnesianos espinelizados in situ *Cerâmica* 56 (91-96).

Milheiro. F. A. C. (2006) Produção e caracterização de pós compósitos nanoestruturados do metal duro WC-10CO por moagem de alta energia. Dissertação Mestrado- Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ.

Murakami, F. S. (2007) Estudo termoanalítico entre carbonato de cálcio industrial e carbonato de calcio obtido da casca do ovo. V Congresso Brasileiro de Análise Termica e Calorimetria – V CBRATEC.

Murakami, F. S., Rodrigues, P. O., Campos, C.M. T., Silva, M. A. S. (2007) Physicochemical study of CaCO_3 from egg shells (Estudo físico-químico do carbonato de cálcio obtido a partir da casca de ovo). *Ciência Tecnologia Alimentar*, Campinas, 27(3): 658-662, jul.-set.

Neves, A. C. R. S. (2005) Maximização do fluxo operacional em incubatórios comerciais. VII Simpósio Goiano de Avicultura e II Simpósio Goiano de Suinocultura – AVESUI Centro-Oeste, Seminários Técnicos de Avicultura ,Setembro – Goiânia. GO.

Neves, M. A., 1998. Alternativas para valorização da casca de ovo como complemento alimentar e em implantes ósseos. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

Nys, Y., Sauveur, B. (2004) Valeur nutritionnelle des oeufs, INRA Productions Animales, vol.17, p.385-393. Disponível em :<[https:// www6.inra.fr/ productions-animales_eng/2004-Volume-17/Issue-5-2004/ The-nutritional-value-of-eggs](https://www6.inra.fr/productions-animales_eng/2004-Volume-17/Issue-5-2004/The-nutritional-value-of-eggs)> acesso em : janeiro de 2015.

Nys, Y., Guyot, N. (2011) Egg formation and chemistry. In: Nys, Y., Bain, M., Van, I. F. (Eds) Improving the safety and quality of eggs and egg products. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, V.1, p. 83-132.

Obermeier, H. F., Vieira, V. N. (1998) Construção com tijolos e blocos estruturais na Alemanha e no Brasil. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 42. Poços de Caldas-São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, v. 1, p.262.

Oliveira, I. R., Garcia J. R., Pandolfelli, V. C. (2007) Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio. Cerâmica 53, p. 20-28.

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, Brazil.

Oliveira, V. M. S., Pardo, M. B. L. (2007) Fábrica de Cimento Portland: Impactos Ambientais e Gestão de conflitos Ambientalistas no Bairro América (1975-1984). Scientia Plena. São Cristóvão. V.3, n.5, p. 124-132.

Oliveira, D. A., Benelli, P., Amante, E. R. (2013) A literature review on adding value to solid residues: egg shells. Journal of Cleaner Production. ScienceDirect, 46, p. 42-47.

Pachaury, Y., Tandon, P. (2017) An overview of electric discharge machining of ceramics and ceramic based composites. Journal of Manufacturing Processes, Vol. 25, Pags. 369-390.

Parker, K.M., Sharp, J.H. (1982) "Refractory calcium aluminate cements", British Ceramic Transitions Journal, 81 (1982) 35-42.

Pereira, J.G., Okumura, F., Ramos, L.A., Cavalheiro, É. T.G. (2009) Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1661-1666.

Perez, A.P., Wasczynsky, N., *Visão Acadêmica*, v. 11, n.1, p. 74-80, 2010.

Pimentel, J. R., Saad, F. D., Yamamura, P., Furukawa, C. H., Zumpano, V. H. (2014) uma sugestão para a interação multidisciplinar: a observação da fluorescência. *Caderno brasileiro de ensino de física*, v.31, n. 2, p. 365-384.

Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Versão Preliminar para Consulta Pública
VERSÃO Brasília, setembro de 2011.
http://www.mma.gov.br/estruturas/253/_publicacao/253_publicacao02022012041757.pdf

revista Globo rural (2014)

Ribeiro, D. V. e Morelli, M. R. (2009) Resíduos Sólidos: problema ou oportunidade? Editora Interciência, Rio de Janeiro, 158p.

Saboya Jr., Xavier, G. C., Alexandre, J., The use of the powder marble by product to enhance the properties of brick ceramic, *Construction and Building Materials*, v. 21, p.1950-1960, 2007.

Salém, R. E. P., Chinelatto, A. S. A., Chinelatto, A. L. (2014) Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de *sementes* em diferentes atmosferas de calcinação. *Cerâmica 60. Coordenação de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná*, p.108-116.

Salomão, R., Amaral, L. F., Pandolfelli, V. C. (2010). Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio. *Cerâmica 56*: P.135-140.

Santos, I.S.S., Ramires, M. V. V., Silva, H. C., Kern, A. P., Camargo, S. A., Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB) e Segadães, A.

SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (2012). Análise de conjuntura de agropecuária avicultura de postura http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/avicultura_postura_2012_13.pdf

Segadães, A.M., Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes, *Advances in Applied Ceramics*, v. 105, n.1, p.48-54, 2006.

Silva, J. F. P. Reciclagem de resíduos sólidos. (2006). Disponível em: <<http://br.monografias.com/trabalhos2/reciclagemresiduos/reciclagemresiduos2.sht>> Acesso em: 06/02/2015.

Simons, P., 2007. Consumo de ovos deve aumentar. *Redação Avicultura Industrial*, <http://www.aviculuraindustrial.com.br/site/dinamica.asp?tipotabela=especiais&id=29570&categoria=coberturas> on line, acessado em setembro/2014.

Smet, P.F. , Poelman, D., Hehlen, “Introduction: Persistent Phosphors”. *Opt. Mater. Express*, 2, 452– 454, 2012.

Smith, J., Kostelecký, T., Jehlicka, P. (2015) Quietly does it: questioning assumptions about class, sustainability and consumption. *Journal Elsevier. Geoforum*, 67, p. 223-232.

Silva, L. R., Corrêa, E. C. S., Brandão, J. R., Ávila, R. F. (2013) Environmentally friendly manufacturing: Behavior analysis os minimum quantity of lubricant – MQL in grinding process. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier.p. 1-30.

Suryanarayana, C. (2001) ASM Internacional. *Metals Handbook -1990*)

Tiwari, G, Brahme, N., Sharma, R., Bisen, D. P., São, S. K. (2015) Photoluminescence and Thermoluminescence Properties of Rare Earth Doped

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phosphors. International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET) e-ISSN: 2395 -0056, V. 02.

Torres, C. S.; Shaeffer, L. (2010) Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni. Revista Matéria, V.15, n.1, pp.088-095.

Union Process- <<http://www.unionprocess.com>>. Acesso em: 02 ago. 2015

Vasconcelos, A. C. Estrutura da natureza: um estudo da interface entre a biologia e engenharia. Studio Nobel. São Paulo, 2000, p. 111 - 114.

Vieria, C. M. F., Monteiro, S. N. (2009) Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review. Revista Materia, V.14, n. 3, pp.881 – 905.

Vieira, L. A. F., Pinho, M. D., Da Silva, S. N., Pinheiro, I. P. (2017) Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC. Vol.03, N. 8 - pag. 1159-1166.

Zhang, D. L. (2004) Processing of advanced material using high-energy mechanical milling, Progress in Materials Science, 49, p.537-560.