

## Síntese e Caracterização Físico-Química do Biomaterial CaO Obtido de Cascas de Ovos de Galinha

### Synthesis and Physico-Chemical Characterization of Biomaterial CaO Obtained from Chicken Egg Shells

### Síntesis y Caracterización Físico-Química de Biomaterial CaO Obtenido de Cáscaras de Huevo de Gallina

Recebido: 23/05/2022 | Revisado: 31/05/2022 | Aceito: 14/06/2022 | Publicado: 26/06/2022

#### **Angélica Oliveira de Alencar**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1516-6305>  
Universidade Federal da Paraíba, Brasil  
E-mail: [angelicaoalencar@gmail.com](mailto:angelicaoalencar@gmail.com)

#### **Taffarel Eloi de Moura**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6750-0910>  
Universidade Federal da Paraíba, Brasil  
E-mail: [taffarel.eloidemoura@gmail.com](mailto:taffarel.eloidemoura@gmail.com)

#### **Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6478-3345>  
Universidade Federal da Paraíba, Brasil  
E-mail: [pollyana@cear.ufpb.br](mailto:pollyana@cear.ufpb.br)

#### **Elvia Leal**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7672-8995>  
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil  
E-mail: [elvialeal@gmail.com](mailto:elvialeal@gmail.com)

#### **Joelda Dantas**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2512-8089>  
Universidade Federal da Paraíba, Brasil  
E-mail: [joelda.dantas@cear.ufpb.br](mailto:joelda.dantas@cear.ufpb.br)

#### **Resumo**

O consumo elevado de ovo de galinha produz diariamente toneladas de cascas de ovos, gerando um grave problema ambiental, uma vez que são descartadas de forma inadequada em aterros sanitários. Este resíduo é composto, em sua maior parte, por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), um precursor para a obtenção do óxido de cálcio (CaO). Assim, neste trabalho objetivou-se obter CaO a partir das cascas de ovos de galinha a fim de confirmar suas características como um biomaterial em função de análise estrutural, química e térmica para fins industriais, podendo ser aplicado na área da catálise. Para tanto, as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas (650, 700, 800 e 900 °C) com tempo de permanência de duas horas. As amostras in natura e sintetizadas foram analisadas por DRX, FTIR e TGA/DrTGA. Os difratogramas confirmaram a presença de  $\text{CaCO}_3$  como fase principal para as cascas de ovo in natura, sendo que para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas ocorreu a formação CaO como fase principal. As bandas de absorção evidenciaram o aparecimento da ligação Ca-O para todas as amostras calcinadas. Além disto, para aquelas submetidas a 650 e 700 °C, foram ainda encontradas bandas de absorção de C-O, atribuídas à presença do  $\text{CaCO}_3$ . As curvas termogravimétricas, por sua vez, mostraram que todas as amostras calcinadas se caracterizaram como estáveis, pois não apresentaram variação significativa em suas respectivas massas em função do tempo e temperatura programados. Desta forma, esse resíduo é uma excelente fonte alternativa e sustentável para a produção de CaO como biomaterial.

**Palavras-chave:** Cascas de ovos; Carbonato de cálcio; Calcinção; Óxido de cálcio; Biomaterial.

#### **Abstract**

The high consumption of chicken eggs produces tons of eggshells daily, generating a serious environmental problem, since they are improperly disposed of in sanitary landfills. This residue is mostly composed of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), a precursor for obtaining calcium oxide (CaO). Thus, this work aimed to obtain CaO from hen eggshells in order to confirm its characteristics as a biomaterial due to structural, chemical and thermal analysis for industrial purposes, which can be applied in the area of catalysis. For this, the samples were calcined at different temperatures (650, 700, 800 and 900 °C) with a residence time of two hours. The in natura and synthesized samples were analyzed by XRD, FTIR and TGA/DrTGA. The diffractograms confirmed the presence of  $\text{CaCO}_3$  as the main phase for the in natura eggshells, and for the samples calcined at different temperatures, CaO was formed as the main phase. The

absorption bands showed the appearance of Ca-O binding for all calcined samples. In addition, for those subjected to 650 and 700 °C, C-O absorption bands were also found, attributed to the presence of CaCO<sub>3</sub>. The thermogravimetric curves, in turn, showed that all calcined samples were characterized as stable, as they did not present significant variation in their respective masses as a function of the programmed time and temperature. Thus, this residue is an excellent alternative and sustainable source for the production of CaO as a biomaterial.

**Keywords:** Eggshells; Calcium carbonate; Calcination; Calcium oxide; Biomaterial.

### Resumen

El alto consumo de huevos de gallina produce toneladas de cáscaras de huevo diariamente, generando un grave problema ambiental, ya que son desechados indebidamente en rellenos sanitarios. Este residuo está compuesto mayoritariamente por carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), precursor para la obtención de óxido de calcio (CaO). Así, este trabajo tuvo como objetivo obtener CaO a partir de cáscaras de huevo de gallina con el fin de confirmar sus características como biomaterial debido al análisis estructural, químico y térmico con fines industriales, que pueda ser aplicado en el área de catálisis. Para ello, las muestras se calcinaron a diferentes temperaturas (650, 700, 800 y 900 °C) con un tiempo de residencia de dos horas. Las muestras in natura y sintetizadas fueron analizadas por XRD, FTIR y TGA/DrTGA. Los difractogramas confirmaron la presencia de CaCO<sub>3</sub> como fase principal para las cáscaras de huevo in natura, y para las muestras calcinadas a diferentes temperaturas se formó CaO como fase principal. Las bandas de absorción mostraron la apariencia de unión Ca-O para todas las muestras calcinadas. Además, para los sometidos a 650 y 700 °C también se encontraron bandas de absorción de C-O, atribuidas a la presencia de CaCO<sub>3</sub>. Las curvas termogravimétricas, a su vez, mostraron que todas las muestras calcinadas se caracterizaron como estables, ya que no presentaron variación significativa en sus respectivas masas en función del tiempo y temperatura programados. Por lo tanto, este residuo es una excelente fuente alternativa y sostenible para la producción de CaO como biomaterial.

**Palabras clave:** Cáscaras de huevo; Carbonato de calcio; Calcinación; Óxido de calcio; Biomaterial.

## 1. Introdução

Ovos de galinha são amplamente utilizados como um alimento de baixo custo e alta qualidade nutricional. Na Europa, mais de 100 bilhões de ovos são consumidos ou incorporados como ingrediente em muitos produtos alimentícios (Gautron et al., 2022). No Brasil, de acordo com o IBGE, a produção de ovos de galinha em 2021 foi de 3,976 bilhões de dúzias. Dados divulgados pela Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA) dão conta de que nos primeiros dois meses do corrente ano de 2022, foram contabilizados 4,411 mil toneladas de ovos exportados para países como Emirados Árabes Unidos, Omã e Japão, o que representa um volume 38,9% maior em relação ao mesmo período de 2021.

O ovo de galinha, por ser um dos alimentos mais consumidos no mundo, implica em que todos os dias a indústria de alimentos, residências, padarias e restaurantes, produzam grandes quantidades de cascas como resíduos que, por sua vez, são descartadas em seus lixos e levados para lixões, acarretando em um agravante problema de ordem ambiental (Haddad et al., 2021).

Em muitos países, a maioria destes rejeitos é descartada, principalmente, em aterros sanitários sem qualquer tratamento, causando elevados custos financeiros e impactos ambientais consideráveis. Os aterros de resíduos sólidos urbanos normalmente se recusam a aceitar resíduos de cascas de ovos, devido a sua membrana proteica (Leite et al., 2017).

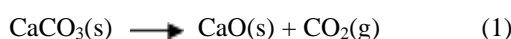
Devido às suas propriedades porosas semelhantes às de membranas, somado a necessidade de mitigar os impactos ambientais, as cascas de ovos de galinha têm atraído a atenção para inúmeras áreas de pesquisa. Por exemplo, Zhang *et al.* (2022) biossintetizaram cascas de ovos de galinha, por decoção de chá, para obtenção de CaO e aplicação na produção de biodiesel. Ikram *et al.* (2016) utilizaram cascas de ovos de galinha tratadas com água régia e n-hexano na adsorção de ácido oxálico de águas residuais, em que caracterizaram tal resíduo como excelente material de adsorção. Ge *et al.* (2021) calcinaram as cascas de ovos de galinha para obter o CaO como catalisador e utilizá-lo nas reações com óleos de origem animal.

O CaO pode ser obtido por diversas fontes, tais como nitrato de cálcio e hidróxido de cálcio. Porém, é geralmente obtido pela decomposição térmica de minerais de calcário e calcita ou por fontes naturais como conchas de molusco, ossos animais e cascas de ovos que contém como principal componente o CaCO<sub>3</sub> (Laca et al., 2017).

O resíduo proveniente da casca do ovo é uma matéria-prima natural, abundante, não tóxica e apresenta elevado potencial econômico. Este material é composto, em sua maior parte, por  $\text{CaCO}_3$  na forma de calcita (94% p/p), além de traços de fosfato de cálcio (1% p/p), carbonato de magnésio (1% p/p) e matéria orgânica (cerca de 4% p/p) (Cho & Seo, 2010). Por ser rico em  $\text{CaCO}_3$ , os resíduos das cascas de ovos vêm sendo estudados como excelentes fontes alternativas de substituição do carbonato proveniente da exploração das rochas calcárias, tendo em vista que, além de reduzir os impactos ambientais ocasionados pela exploração dessas reservas naturais, evitaria a disposição destes tipos de resíduos em aterros sanitários, bem como a redução da poluição ambiental e os riscos à saúde da população (Laca et al., 2017).

O  $\text{CaCO}_3$  tem provocado interesse no desenvolvimento de novos materiais com uma vasta aplicabilidade, como na indústria de papel onde são incorporados à massa fibrosa, com intuito de reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para produção do papel (Carvalho & Almeida, 1997); na área clínica ligada a endodontia, relacionada ao desenvolvimento de próteses dentárias (Kawachi et al., 2000); na área de catálise como precursor do catalisador heterogêneo de  $\text{CaO}$ ; e na área de adsorção (Goli & Sahu, 2018).

O  $\text{CaO}$  é obtido por um processo de calcinação do  $\text{CaCO}_3$  a uma dada temperatura e por um determinado período de tempo, ocorrendo a conversão dessa amostra em  $\text{CaO}$  com a liberação de uma molécula de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (Banković-Ilić et al., 2017), conforme a Equação 1.



Nessa etapa deve-se levar em consideração o tempo e a temperatura, visto que o tempo curto ou a baixa temperatura pode levar a formação incompleta da fase ativa de  $\text{CaO}$ , evidenciada pela coloração preta, além de provocar o envenenamento dos sítios ativos superficiais do  $\text{CaO}$  por água e gás carbônico presentes na atmosfera, pois estes são capazes de originar carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ) e grupos hidroxilos ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (Mansir et al., 2018). Na literatura é relatado que a temperatura ideal para se obter o  $\text{CaO}$  está entre 700 °C a 900 °C como descrito na Tabela 1.

**Tabela 1.** Temperatura de calcinação do  $\text{CaCO}_3$  para sua redução em  $\text{CaO}$ .

Matéria-prima	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Equipamento	Aplicação	Referência
$\text{CaCO}_3$ industrial	5	800	Forno tubular com ar estático	Catálise	Woranuch <i>et al.</i> (2022)
Casca de ovo de galinha	5	900	Forno tubular com ar estático	Catálise	Pali <i>et al.</i> (2021)
$\text{CaCO}_3$ industrial	2	700	Forno mufla	Catálise	Soria-Figueroa <i>et al.</i> (2020)
Casca de ovo de galinha	3	800	Forno mufla	Catálise	Kavitha <i>et al.</i> (2019)
Cascas de ovos, caramujo e berbigão	3	800	Forno mufla	Catálise	Roschat <i>et al.</i> (2018)

Fonte: Autores.

O desenvolvimento de novos compostos gerados a partir de materiais residuais tem sido enfatizado como uma necessidade real e relevante, pois, além disto, promover a valorização de resíduos gerados em grandes proporções ainda contribui para mitigação de sérios impactos ambientais (Zhang et al., 2022).

Deste modo, foi proposto neste trabalho a calcinação de cascas de ovos de galinha e a investigação da influência de diferentes temperaturas em sua forma estrutural, química e térmica com intuito de avaliar a sua viabilidade como biomaterial para fins industriais.

## 2. Metodologia

Este trabalho apresenta caráter quali-quantitativo, exploratório e laboratorial (Pereira et al., 2018) e foi desenvolvido no anexo de biocombustíveis do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LaBSMaC), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) na Paraíba.

### 2.1 Síntese do óxido de cálcio (CaO)

Uma quantidade de 500 g de cascas de ovos marrom e branco de galinha, provenientes do consumo residencial, foi obtida durante 15 dias. As impurezas impregnadas foram eliminadas mediante um pré-tratamento que consistiu em lavagem com auxílio de esponja, detergente e água corrente, com posterior redução da umidade por meio de exposição a luz solar à temperatura ambiente (~30 °C) por um período de 24 horas. Em seguida, o conteúdo foi submetido à trituração, sendo separadas amostras para calcinação em forno mufla nas temperaturas de 650 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C por duas horas, cada. Na Tabela 2 estão descritas as condições de calcinação e as nomenclaturas adotadas para as respectivas amostras.

**Tabela 2.** Nomenclaturas e condições de calcinação das amostras de cascas de ovos pré-tratadas.

Amostras	Tempo (h)	Temperatura (°C)
OC65	2	650
OC7	2	700
OC8	2	800
OC9	2	900

Fonte: Autores.

Após o processo de calcinação, na finalidade de evitar hidratação pelo contato com o ar atmosférico, as amostras foram armazenadas em papel alumínio e mantidas em um dessecador durante todo o tempo que antecedeu as caracterizações.

### 2.2 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para identificar as fases presentes, a cristalinidade e o tamanho de cristalito das amostras. Utilizou-se um difratômetro de Raios X, da marca *Bruker*<sup>®</sup>, modelo *D2 Phaser*. A varredura foi realizada na região de  $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , a uma taxa de  $0,016^\circ/\text{min}$  e radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) aplicando tensão e corrente anódica de 40 kV e 30 mA, respectivamente. O *software Diffraction.EVA*, da marca *Bruker*<sup>®</sup>, foi utilizado para analisar as fases cristalinas usando o banco de dados do *Powder Diffraction File*<sup>TM</sup> (PDF-2).

### 2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para atestar a identidade das amostras, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos das moléculas em análise. As bandas localizadas na região do comprimento de onda indicaram o tipo de ligação presente na estrutura da molécula.

Os espectros de FTIR de reflexão total atenuada (ATR) das amostras estudadas foram obtidos usando um espectrômetro modelo *Vertex 70FT-IR*, da marca *Bruker*<sup>®</sup>, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 32 varreduras e comprimento de onda entre  $4000$  e  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características dos materiais residuais.

## 2.4 Análise Termogravimétrica (TGA/DrTGA)

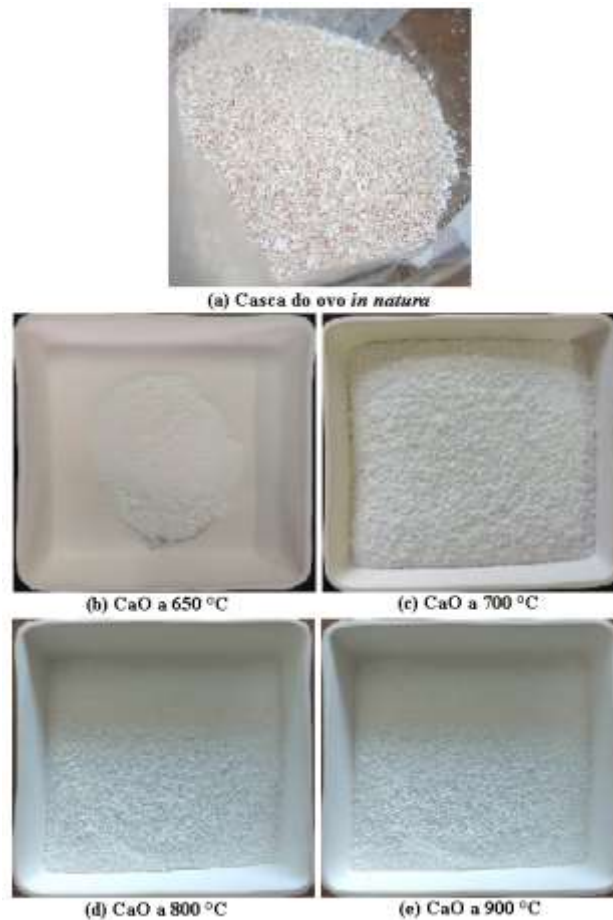
A avaliação da estabilidade térmica das amostras foi realizada pela TGA/DrTGA em um equipamento da marca *Shimadzu*<sup>®</sup>, modelo *DTG 60H*. A análise foi realizada utilizando  $5 \pm 0,5$  mg da amostra, sendo acondicionada em um suporte de alumina com razão de aquecimento de  $12,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , numa faixa de temperatura variando da ambiente ( $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica das amostras, dos formadores de poros e as possíveis transformações de fase a elevadas temperaturas.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Síntese do biomaterial CaO a partir das cascas de ovos de galinha

As cascas de ovos marrom e branco *in natura*, após passar pela operação de lavagem, secagem e cominuição do tamanho de partículas, apresentou coloração ligeiramente rósea (Figura 1a). Em seguida, com o processo de calcinação foi possível observar a mudança de coloração para uma tonalidade mais esbranquiçada para todas as amostras obtidas nas temperaturas de  $650$ ,  $700$ ,  $800$  e  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 1b, 1c, 1d e 1e).

**Figura 1.** Mudança de coloração após processo de calcinação por um período de 2 horas: (a) Casca do ovo *in natura*, (b) Casca do ovo calcinada a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c) Casca do ovo calcinada a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , (d) Casca do ovo calcinada a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e (e) Casca do ovo calcinada a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autores.

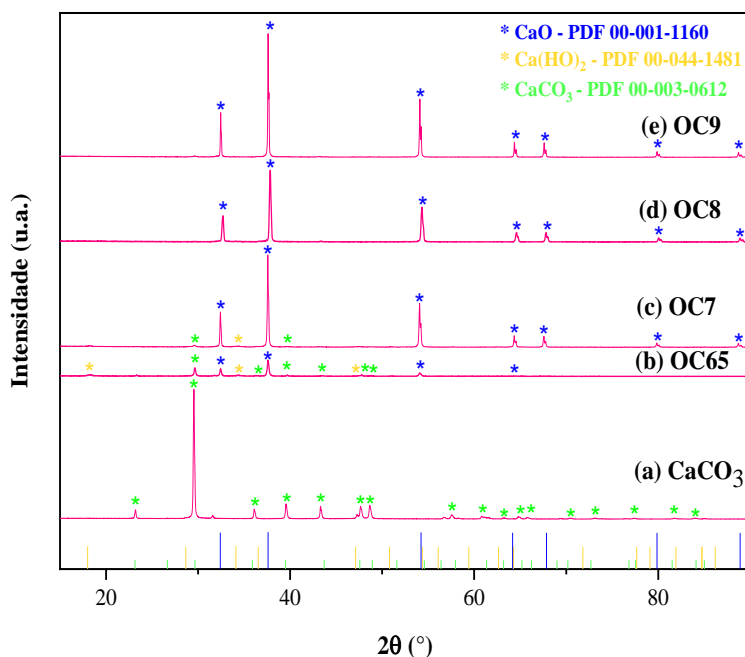
A mudança de coloração revela que houve um fenômeno químico como consequência do processo de calcinação, sendo que a cor branca observada após as calcinações é característica da presença do composto CaO. Tais características indicam o sucesso do procedimento usando cascas de ovos de galinha para obter o biomaterial CaO. Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Pinto (2021) quando calcinou cascas de ovos de galinha nas temperaturas de 800 e 900 °C por um período de 2 horas para serem utilizadas como catalisador nas reações de biodiesel, apresentando também coloração branca e indicando que a reação de decomposição de CaCO<sub>3</sub> em CaO foi completa nestas temperaturas.

Além do mais, independentemente da temperatura aplicada, foi verificado visualmente que as amostras calcinadas sofriam forte influência da umidade do ar. Observou-se claramente um significativo aumento de volume para todas as amostras após aproximadamente 6 horas finalizadas as calcinações, revelando a facilidade de absorver umidade e expondo o seu caráter hidrofílico, o que pode ser considerado uma limitação ou uma característica ideal, dependendo da possível aplicação desejada para este biomaterial obtido. O caráter hidrofílico do CaO observado corrobora com a literatura difundida por Cao *et al.* (2022) em seu estudo sobre adição de CaO na transformação de enxofre durante o processo de pirólise, mostrando que a geração de produtos voláteis foi restringida pela adição de CaO devido à sua capacidade de absorver parte de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O durante a pirólise promovendo a reação de desacidificação e o fortalecimento do processo de transferência de calor na fase inicial da pirólise.

### 3.2 DRX

Os DRX do CaCO<sub>3</sub> referentes à casca do ovo *in natura* e as amostras de CaO como um biomaterial proveniente deste resíduo, estão ilustrados na Figura 2. De maneira geral, observa-se que para todas as temperaturas de calcinação aplicadas houve a formação do CaO. No entanto, apenas para as temperaturas de 800 °C e 900 °C foram obtidas a fase única de CaO. Para as demais temperaturas de calcinação (650 °C e 700 °C) observa-se que as amostras apresentaram resquícios de fases secundárias referentes ao CaCO<sub>3</sub> e ao hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>). Segundo Mansir *et al.* (2018) o curto tempo ou a baixa temperatura de calcinação pode levar a formação incompleta de CaO, além de provocar o envenenamento dos sítios ativos superficiais do CaO por água e gás carbônico presentes na atmosfera. De acordo com Pinto (2021) a temperatura ideal para se obter a fase única do CaO é acima de 700 °C.

**Figura 2.** DRX das amostras: (a) cascas de ovos *in natura* ( $\text{CaCO}_3$ ) e do biomaterial CaO após tratamento térmico em diferentes temperaturas (b) OC65, (c) OC7, (d) OC8 e (e) OC9.



Fonte: Autores.

A análise por DRX da casca do ovo *in natura*, apresentada na Figura 2 (a) determinou a presença da fase ativa do  $\text{CaCO}_3$  de fase cristalina romboédrica (calcita), evidenciada pelo aparecimento do pico de difração principal  $2\theta = 29,4^\circ$ , estando de acordo com a ficha do padrão cristalográfico #PDF 00-003-0612 do  $\text{CaCO}_3$ . Este resultado está de acordo com aquele encontrado por Gollakota *et al.* (2019), característico das calcitas, comumente encontradas nos rejeitos de casca de ovos.

Observa-se, também, que todas as amostras calcinadas em diferentes temperaturas (Figuras 2b, 2c, 2d e 2e) apresentaram a fase majoritária do CaO e exibiram como pico principal  $2\theta = 37,65^\circ$ , correspondente ao CaO de fase cúbica. Esta fase foi identificada mediante a ficha padrão #PDF 00-001-1160. Tais resultados foram similares aos encontrados por Goli & Sahu (2018) os quais sintetizaram CaO a partir das cascas de ovos de galinha em uma faixa de temperatura de 500 a 1100 °C visando sua aplicação como catalisador na produção do biodiesel de óleo de soja. Estes achados também foram semelhantes àqueles encontrados por Sree *et al.* (2020) quando calcinaram cascas de ovos de galinha em temperaturas de 700 a 900 °C para obter CaO para aplicação na fotodegradação de poluentes orgânicos (azul de metileno e azul de toluidina). Em outro trabalho, Rahman *et al.* (2021) quando calcinaram cascas de ovos de galinha a 900 °C e doparam com zinco no intuito de catalisar as reações de óleo de fritura para conversão em biodiesel.

As amostras calcinadas a 650 °C (Figura 2b) e 700 °C (Figura 2c) apresentaram picos menos intensos a  $34,34^\circ$  correspondentes ao  $\text{Ca(OH)}_2$  da fase hexagonal (padrão cristalográfico #PDF 00-044-1481). Segundo Mansir *et al.* (2018) em seu trabalho sobre catalisadores à base de cálcio, a presença de picos menos intensos podem estar relacionados à absorção de umidade do ar. Além de picos a  $36,76^\circ$  e  $39,76^\circ$  característicos do  $\text{CaCO}_3$  pertencentes à fase romboédrica (padrão cristalográfico #PDF 00-003-0612), e podem ser atribuídos à carbonatação através da absorção do  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera (Nagabhushana *et al.*, 2017; Soria-Figueroa *et al.*, 2020).



Na Tabela 3 estão descritos os resultados da cristalinidade e do tamanho de cristalito, a partir dos resultados de DRX, para a reflexão de primeira ordem das amostras do  $\text{CaCO}_3$  e do biomaterial CaO obtido em diferentes temperaturas de calcinação.

**Tabela 3.** Valores de cristalinidade e tamanho de cristalito calculados a partir dos DRX da casca do ovo *in natura* ( $\text{CaCO}_3$ ) e do biomaterial CaO obtido do tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
$\text{CaCO}_3$	86,9	56,58
OC65	76,3	42,84
OC7	86,4	58,38
OC8	90,0	46,14
OC9	90,2	78,09

Fonte: Autores.

Observou-se para a amostra da casca do ovo *in natura* ( $\text{CaCO}_3$ ) um tamanho de cristalito de 56,58 nm e cristalinidade de 86,9%. A amostra OC65 apresentou tamanho de cristalito de 42,84 nm e uma cristalinidade de 76,3%. A amostra OC7 expôs tamanho de cristalito 58,38 nm e cristalinidade 86,4%. A amostra OC8 obteve tamanho de cristalito 46,14 nm e cristalinidade 90,0%. Por fim, a amostra OC9 obteve tamanho de cristalito 78,09 nm e cristalinidade 90,2%.

Os maiores resultados de tamanho de cristalito (78,09 nm) e de cristalinidade (90,2%) foram obtidos para a amostra calcinada à 900°C (OC9). Esta característica pode estar relacionada ao pico principal desta amostra, evidenciado na análise de DRX, quando comparado aos picos principais das demais amostras calcinadas, pois, de acordo com Dantas (2016) o cálculo da cristalinidade e do tamanho de cristalito leva em consideração a meia altura da largura basal do pico principal. Como 900 °C foi a maior temperatura aplicada, era esperado que isto induzisse um ambiente com maior energia favorável ao aumento do tamanho de cristalito na amostra em relação às demais submetidas a temperaturas inferiores.

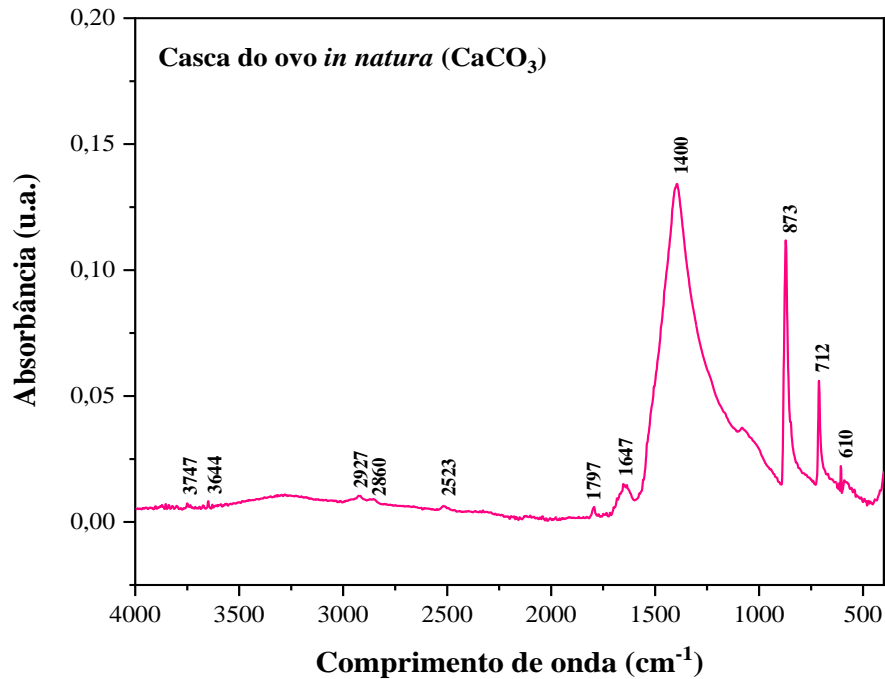
Em todo caso, fica evidenciado o sucesso da síntese do CaO a partir de cascas de ovos de galinha, uma vez que foram obtidas amostras em escala nanométrica e com excelente cristalinidade, sendo estas características adequadas para utilização como um biomaterial para fins industriais.

### 3.3 FTIR

O FTIR da amostra de carbonato de cálcio *in natura* ( $\text{CaCO}_3$ ) está ilustrado na Figura 3. Podem ser observadas três atribuições vibracionais do  $\text{CaCO}_3$  referentes à fração calcita, absorvendo em  $712\text{ cm}^{-1}$ ,  $873\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ . A banda de absorção próxima a  $2523\text{ cm}^{-1}$  indica a presença do radical  $\text{HCO}_3^-$  residente no material. As bandas que aparecem próximas a  $2860\text{ cm}^{-1}$  e  $2927\text{ cm}^{-1}$  podem estar associadas aos diferentes modos vibracionais das espécies CH e NH da matéria orgânica existente na amostra. As bandas próximas a  $3644\text{ cm}^{-1}$  e  $3747\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento OH da água, que deve ser proveniente da umidade na amostra. Tais resultados corroboram aos encontrados por Silva *et al.* (2010) quando calcinaram o CaO a partir de conchas de ostras e mexilhões e através da análise de FTIR encontraram bandas de absorção em  $712$ ,  $873$  e  $1420\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao  $\text{CaCO}_3$ , bem como absorções próximas a  $2520\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuídas, respectivamente, a presença do radical  $\text{HCO}_3^-$  e ao estiramento OH da água.



**Figura 3.** Espectro de absorção no infravermelho para a amostra da casca do ovo *in natura* ( $\text{CaCO}_3$ ).

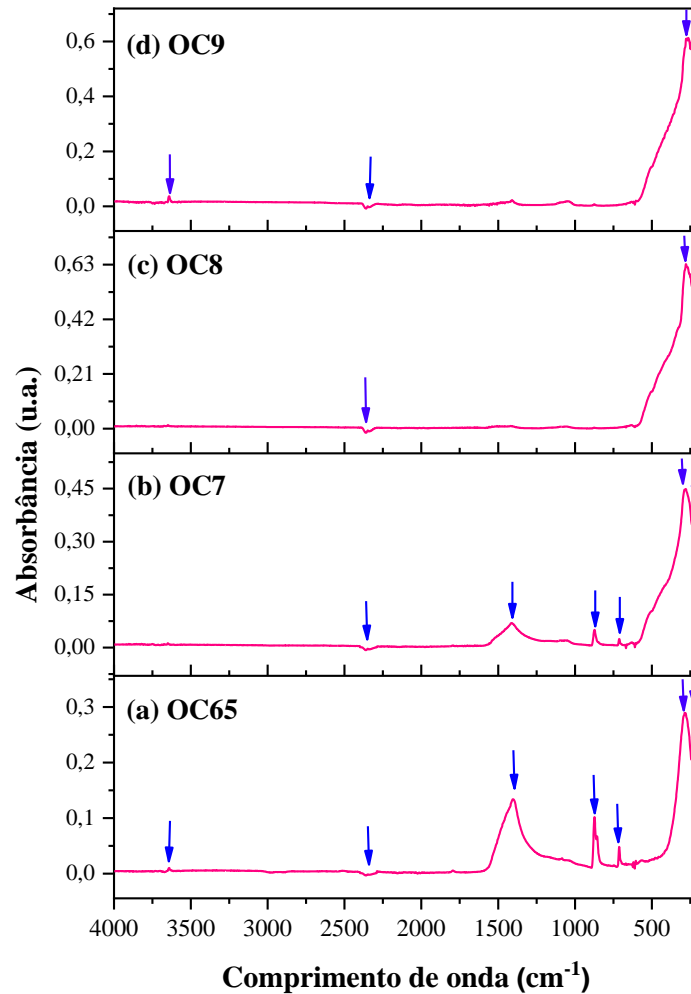


Fonte: Autores.

Na Figura 4 estão ilustrados os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras do biomaterial CaO obtido do processo de calcinação das cascas de ovos de galinha.

Observa-se para todas as amostras calcinadas a presença de bandas abaixo de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento da ligação metal-oxigênio (Ca-O), características CaO (Pinto, 2021). Resultados semelhantes foram também encontrados por Pandit e Fulekar (2017) e por Kirubakaran e Arul (2018) quando avaliaram o CaO obtido a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  oriundo de cascas de ovos de galinha para aplicação como catalisador na produção de biodiesel de microalgas e de gordura de frango, respectivamente.

**Figura 4.** Espectros na região do infravermelho para as amostras CaO (OC65, OC7, OC8 e OC9) como sendo um biomaterial obtido após tratamento térmico em diferentes temperaturas.



Fonte: Autores.

No espectro de FTIR das amostras OC65 e OC7 (Figura 4a e 4b) foi possível observar a presença de uma banda larga em torno de 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$ , bem como uma banda fraca em 870  $\text{cm}^{-1}$  e 700  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes ao alongamento assimétrico de C-O para grupo carbonáceo, atribuídas a presença do  $\text{CaCO}_3$ , corroborando desta forma aos resultados da análise estrutural por DRX para estas amostras. Estes resultados estão coerentes com aqueles encontrados por Putra *et al.* (2018) e Resende *et al.* (2020) quando sintetizaram o CaO a partir de cascas de ovos de galinha para aplicação como catalisador na conversão do óleo de fritura em biodiesel.

Foi observada ainda para todas as amostras uma banda em torno de 2349,94  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente devido à interação entre o  $\text{CO}_2$  e o cálcio, relacionada à carbonatação através da absorção do  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera no momento de manusear as amostras até o espectrofotômetro (Naveen *et al.*, 2020).

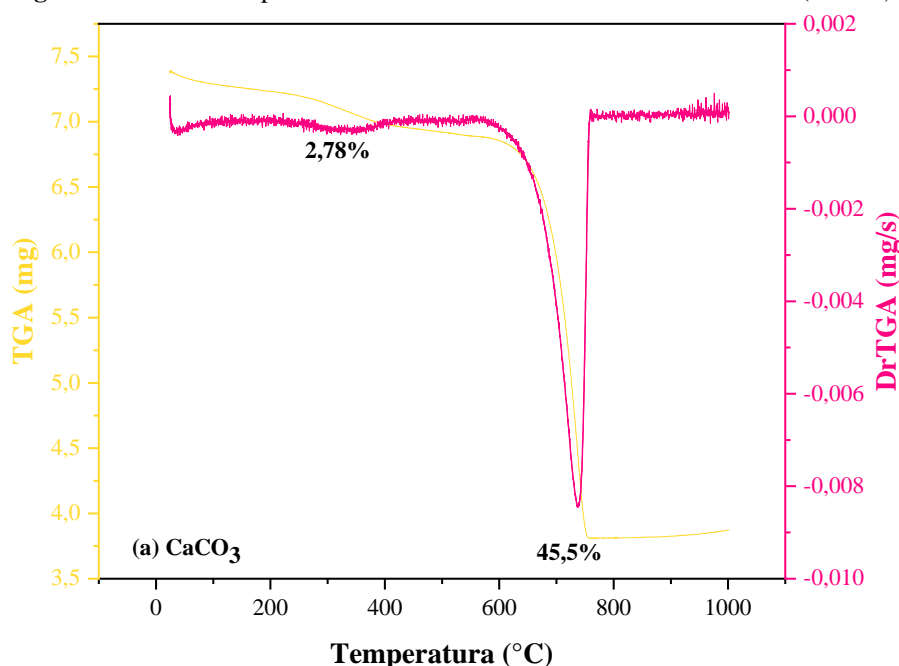
A presença da banda entre 3700-3500  $\text{cm}^{-1}$  nas amostras OC65 (Figura 4a) e OC9 (Figura 4d) pode estar atribuída à vibração de flexão de H-O-H das moléculas de água na superfície externa das amostras, o que pode ter ocorrido também durante o manuseio para aquisição do espectro (Nunes, 2018).

### 3.4 TGA/DrTGA

A resistência térmica de um material pode ser aferida mediante uma TGA e DrTGA em que a massa da amostra numa atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função do tempo, à medida que a temperatura aumenta (em geral linearmente com o tempo) com a finalidade de estudar em detalhes o caminho das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias (Dantas, 2016). Esta análise indica a estabilidade térmica das amostras em estudo e visa estabelecer a faixa de temperatura nas quais o material adquire composição química definida, ou a temperatura onde se iniciam os processos como os de decomposição.

Os eventos observados a partir das curvas sobrepostas de TGA/DrTGA para a casca do ovo *in natura* estão ilustrados na Figura 5. Foi possível determinar as temperaturas de decomposição ( $^{\circ}\text{C}$ ) e as perdas de massa ( $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

**Figura 5.** Curvas sobrepostas de TGA/DrTGA da casca do ovo *in natura* ( $\text{CaCO}_3$ ).



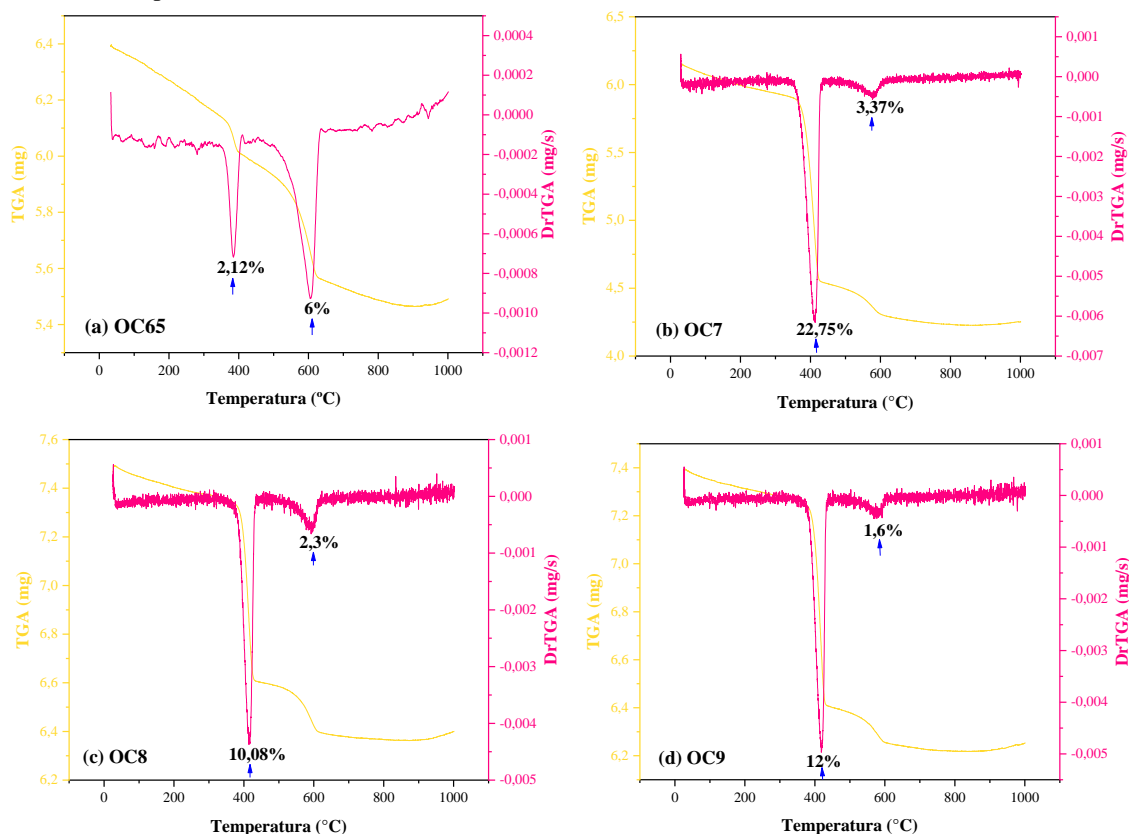
Fonte: Autores.

A curva apresentou duas regiões de perda de massa que pode ser melhor visualizada com maior exatidão pela curva de DrTGA. No primeiro evento, o material apresentou uma perda de massa de 2,78% numa faixa de 25,5  $^{\circ}\text{C}$  a 401,43  $^{\circ}\text{C}$ , referente à perda de materiais voláteis tais como água e matéria orgânica. Esta baixa perda de massa encontrada pode estar associada a remoção da membrana aderida à casca de ovo, por ela ser constituída de carboidratos e proteínas, ou seja, rica em matéria orgânica.

Notadamente, o segundo evento que foi identificado de forma mais acentuada nas curvas TGA/DrTGA, ocorreu no intervalo entre 401,43  $^{\circ}\text{C}$  e 765,62  $^{\circ}\text{C}$ , com perda de massa 45,5%, estando relacionada com a liberação de  $\text{CO}_2$  oriundo da decomposição térmica do  $\text{CaCO}_3$ . A perda de massa total obtida para a casca de ovo *in natura* foi de 48,28%. Resultados semelhantes foram encontrados por Leszczynska *et al.* (2020) que também identificaram dois eventos de perda de massa, o primeiro de 3% numa faixa de 200  $^{\circ}\text{C}$  a 400  $^{\circ}\text{C}$  e o segundo no intervalo entre 590  $^{\circ}\text{C}$  e 770  $^{\circ}\text{C}$ , no qual houve uma perda de massa de 42%.

O comportamento térmico das amostras de cascas de ovos calcinadas em diferentes temperaturas para obter o biomaterial  $\text{CaO}$ , pode ser avaliado a partir da TGA e de sua DrTGA. Nas Figuras 6a, 6b, 6c e 6d, encontram-se as curvas TGA/DrTGA referentes às amostras OC65, OC7, OC8 e OC9, respectivamente.

**Figura 6.** Curvas sobrepostas de TGA/DrTGA das amostras do biomaterial CaO: (a) OC65, (b) OC7, (c) OC8 e (d) OC9.



Fonte: Autores.

De maneira geral, para as quatro amostras do biomaterial CaO foi observado o mesmo perfil das curvas sobrepostas de TGA/DrTGA, além de dois eventos térmicos similares. O primeiro evento ocorreu na faixa de 340 °C a 450 °C, com perda de massa de 2,12%, 22,75%, 10,08% e 12% para as amostras de OC65, OC7, OC8 e OC9, respectivamente, sendo atribuída a decomposição do  $\text{Ca(OH)}_2$ . Isto evidencia que o CaO absorve umidade presente na atmosfera e forma  $\text{Ca(OH)}_2$ , fato tal que confirma o relatado quanto ao que foi verificado experimentalmente em relação ao aumento de volume das amostras calcinadas quando reservadas sem acondicionamento contra umidade e durante o manuseio.

O segundo evento ocorreu na faixa de 517 °C a 643 °C, observando-se uma perda de massa de 6%, 3,37%, 2,3% e 1,6% para OC65, OC7, OC8 e OC9, nesta ordem. A perda de massa deste segundo evento se refere à decomposição térmica do  $\text{CaCO}_3$ , indicando que o  $\text{CaCO}_3$  formado ocorreu devido a absorção de  $\text{CO}_2$  proveniente tanto do CaO quanto do  $\text{Ca(OH)}_2$ . Estas perdas de massa observadas comprovam resultados semelhantes aos encontrados por Lee *et al.* (2014) e Barros *et al.* (2017).

Na Tabela 4 estão descritos a quantidade de eventos, os valores de perda de massa, bem como o intervalo de temperatura em que ocorreram para todas as amostras do biomaterial CaO produzido a partir de cascas de ovos de galinha e a sua respectiva perda de massa total.

**Tabela 4.** Dados obtidos do tratamento térmico realizado para as amostras do biomaterial CaO produzido sob diferentes temperaturas a partir de cascas de ovos de galinha.

Amostras	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa total (%)
OC65	I	2,12	366,71 - 408,27	8,03
	II	5,91	517,91 - 642,58	
OC7	I	22,75	358,50 - 426,86	26,12
	II	3,37	540,60 - 612,51	
OC8	I	10,08	371,90 - 438,62	12,38
	II	2,3	543,06 - 615,00	
OC9	I	12	342,38 - 445,45	13,6
	II	1,6	535,95 - 598,56	

Fonte: Autores.

Os dados observados revelam que o biomaterial CaO produzido apresenta boa estabilidade térmica, visto que não foram verificados, para todas as temperaturas aplicadas, elevados valores de perda de massa, sendo a maior perda referente à amostra OC7, de 26,12%. Portanto, todas as amostras se caracterizam como estáveis, pois não apresentaram variação significativa em suas respectivas massas em função do tempo e temperatura programados, podendo então este biomaterial ser indicado para possíveis aplicações em que a estabilidade térmica é um critério necessário, como na área da catálise.

#### 4. Considerações Finais

Neste trabalho, cascas de ovos de galinha demonstraram ser uma excelente fonte alternativa de  $\text{CaCO}_3$  e bastante promissora para a síntese de CaO como sendo um biomaterial obtido a partir de precursor sustentável e com um excelente custo benefício.

A partir da caracterização estrutural, química e térmica da casca do ovo *in natura* e das amostras calcinadas que originaram o biomaterial CaO, foi possível constatar e comprovar que este resíduo é rico em  $\text{CaCO}_3$  e potencialmente adequado para a produção sustentável de CaO. O sucesso da síntese usando diferentes temperaturas de calcinação foi comprovado, pois foram obtidas amostras em escala nanométrica e com excelente grau de cristalinidade, sendo apropriadas para diversas aplicações industriais.

#### Referências

- Banković-Ilić, I. B., Miladinović, M. R., Stamenković, O. S., & Veljković, V. B. (2017). *Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 746-760. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.076>
- Barros, F. J. S., Moreno-Tost, R., Cecilia, J. A., Ledesma-Muñoz, A. L., De Oliveira, L. C. C., Luna, F. M. T., & Vieira, R. S. (2017). *Glycerol oligomers production by etherification using calcined eggshell as catalyst. Molecular Catalysis*, 433, 282-290. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.02.030>
- Cao, C., Ren, Y., Wang, H., Hu, H., Yi, B., Li, X., Wang, L., Yao, H. (2022). *Insights into the role of CaO addition on the products distribution and sulfur transformation during simulated solar-powered pyrolysis of waste tires. Fuel*, 314, 122-795. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122795>
- Carvalho, E. A. D., & Almeida, S. L. M. D. (1997). *Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel. Série Estudos e Documentos*, 41.
- Cho, Y. B., & Seo, G. (2010). *High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol. Bioresource Technology*, 101(22), 8515-8519. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.082>
- Dantas, J. (2016). *Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  na produção de biodiesel* (Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande). <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/16110>

- Gautron, J., Dombre, C., Nau, F., C. Feidt, C., & Guillier, L. (2022). *Review: Production factors affecting the quality of chicken table eggs and egg products in Europe. Animal*, 16 (1), 100425. <https://doi.org/10.1016/j.animal.2021.100425>
- Ge, S., Brindhadevi, K., Xia, C., Elesawy, B. H., Elfakhany, A., Unpaprom, Y., & Van Doan, H. (2021). *Egg shell catalyst and chicken waste biodiesel blends for improved performance, combustion and emission characteristics. Fuel*, 306, 121633. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121633>
- Gollakota, A. R. K., Volli, V., & Shu, C. M. (2019). *Transesterification of waste cooking oil using pyrolysis residue supported eggshell catalyst. Science of the Total Environment*, 661, 316-325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.165>
- Goli, J., & Sahu, O. (2018). *Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. Renewable energy*, 128, 142-154. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.05.048>
- Haddad, B., Mittal, A., Mittal, J., Paolone, A., Villemin, D., Debdab, M., Mimanne, G., Habibi, A., Hamidi, Z., Boumediene, M., Belarbi, E. H. (2021). *Synthesis and characterization of Egg shell (ES) and Egg shell with membrane (ESM) modified by ionic liquids. Chemical Data Collections*, 33, 100717. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100717>
- Ikram, M., Rehman, A. U., Ali, S., Ali, S., Ul, S., & Bakhtiar, H. (2016). *The adsorptive potential of chicken egg shells for the removal of oxalic acid from wastewater. Journal of Biomedical Engineering and Informatics*, 2 (2), 118-131. <http://dx.doi.org/10.5430/jbei.v2n2p118>
- Kavitha, V., Geetha, V., & Jacqueline, P. J. (2019). *Production of biodiesel from dairy waste scum using eggshell waste. Process Safety and Environmental Protection*, 125, 279-287. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.021>
- Kawachi, E. Y., Bertran, C. A., Reis, R. R. D., & Alves, O. L. (2000). *Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. Química Nova*, 23, 518-522. <https://doi.org/10.1590/S0100-4042200000400015>
- Kirubakaran, M., & Arul, S. M. (2018). *Eggshell as heterogeneous catalyst for synthesis of biodiesel from high free fatty acid chicken fat and its working characteristics on a CI engine. Journal of environmental chemical engineering*, 6 (4), 4490-4503. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.027>
- Laca, A., Laca, A., & Díaz, M. (2017). *Eggshell waste as catalyst: A review. Journal of environmental management*, 197, 351-359. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.088>
- Lee, H. V., Juan, J. C., Abdullah, N. F. B., Mf, R. N., & Taufiq-Yap, Y. H. (2014). *Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible Jatropha-based biodiesel production. Chemistry Central Journal*, 8 (1), 1-9. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-30>
- Leite, F. H. G., Almeida, T. F., Faria Jr, R. T., & Holanda, J. N. F. (2017). *Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste. Ceramics International*, 43 (5), 4674-4679. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.146>
- Leszczyńska, M., Ryszkowska, J., Szczepkowski, L., Kurańska, M., Prociak, A., Leszczyński, M. K., & Mizera, K. (2020). *Cooperative effect of rapeseed oil-based polyol and egg shells on the structure and properties of rigid polyurethane foams. Polymer Testing*, 90, 106696. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106696>
- Mansir, N., Teo, S. H., Rashid, U., & Taufiq-Yap, Y. H. (2018). *Efficient waste Gallus domesticus shell derived calcium-based catalyst for biodiesel production. Fuel*, 211, 67-75. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.014>
- Nagabhushana, K. R., Lokesh, H. S., Reddy, S. S., Prakash, D., Veerabhadraswamy, M., Bhagyalakshmi, H., & Jayaramaiah, J. R. (2017). *Thermoluminescence properties of CaO powder obtained from chicken eggshells. Radiation Physics and Chemistry*, 138, 54-59. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.03.015>
- Naveen, S., Gopinath, K. P., Malolan, R., Ramesh, S. J., Aakriti, K., & Arun, J. (2020). *Novel Solar Parabolic Trough Collector cum Reactor for the Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil using Calcium Oxide catalyst derived from seashells waste. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 157, 108145. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108145>
- Nunes, A. L. B. (2018). *Interesterificação de óleo de soja para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos catalisada por óxido de cálcio* (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria). <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/16560>
- Pali, H. S., Sharma, A., Kumar, N., & Singh, Y. (2021). *Biodiesel yield and properties optimization from Kusum oil by RSM. Fuel*, 291, 120218. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120218>
- Pandit, P. R., & Fulekar, M. H. (2017). *Egg shell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: optimized by response surface methodology. Journal of environmental management*, 198, 319-329. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.100>
- Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). *Metodologia da pesquisa científica. [e-book]. Santa Maria/RS. Ed. UAB/NTE/UFMS*, 3-9.
- Pinto, R. R. (2021). *Preparação e caracterização de catalisador heterogêneo sintetizado a partir da casca de ovo para produção de biodiesel*. (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Paraíba). <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/21025>
- Putra, M. D., Irawan, C., Ristianingsih, Y., & Nata, I. F. (2018). *A cleaner process for biodiesel production from waste cooking oil using waste materials as a heterogeneous catalyst and its kinetic study. Journal of cleaner production*, 195, 1249-1258. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.010>
- Rahman, W. U., Yahya, S. M., Khan, Z. A., Khan, N. A., Halder, G., & Dhawane, S. H. (2021). *Valorization of waste chicken egg shells towards synthesis of heterogeneous catalyst for biodiesel production: Optimization and statistical analysis. Environmental Technology & Innovation*, 22, 101460. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101460>
- Resende, I. T. F., Andrade, V. C. V., Coriolano, D. L., de Melo Oliveira, A. C., Gonçalves, D. P., Yerga, R. M. N., Fierro, J. L. G., Bilal, M., Bharagava, R. N., Ferreira, L. F. R., Alsina, O. L. S., Figueiredo, R. T. (2020). *Use of a solar low-cost open-source controlled plant for WCOEE synthesis based on eggshell catalyst. Bioresource Technology Reports*, 11, 100430. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100430>

Roschat, W., Phewphong, S., Kaewpuang, T., & Promarak, V. (2018). *Synthesis of glycerol carbonate from transesterification of glycerol with dimethyl carbonate catalyzed by CaO from natural sources as green and economical catalyst. Materials Today: Proceedings*, 5 (6), 13909-13915. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.039>

Silva, D., Debacher, N. A., Castilhos Junior, A. B. D., & Rohers, F. (2010). *Physical chemistry and micro structural characterization of shells of bivalve mollusks from sea farmer around the santa catarina island. Química Nova*, 33 (5), 1053-1058. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000500009>

Soria-Figueroa, E., Mena-Cervantes, V. Y., García-Solares, M., Hernández-Altamirano, R., & Vazquez-Arenas, J. (2020). *Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using CaO as catalyst in a Robinson-Mahoney type reactor. Fuel*, 282, 118853. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118853>

Sree, G. V., Nagaraaj, P., Kalanidhi, K., Aswathy, C. A., & Rajasekaran, P. (2020). *Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants. Journal of Cleaner Production*, 270, 12229. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122294>

Woranuch, W., Ngaosuwan, K., Kiatkittipong, W., Wongsawaeng, D., Appamana, W., Powell, J., Lalthazuala, R., & Assabumrungrat, S. (2022). *Fine-tuned fabrication parameters of CaO catalyst pellets for transesterification of palm oil to biodiesel. Fuel*, 323, 124356. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124356>

Zhang, M., Ramya, G., Brindhadevi, K., Alsehli, M., Elfasakhany, A., Xia, C., Chi, N. T. L., & Pugazhendhi, A. (2022). *Microwave assisted biodiesel production from chicken feather meal oil using Bio-Nano Calcium oxide derived from chicken egg shell. Environmental Research*, 205, 112509. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112509>