

**INSTITUTO FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS SÃO MIGUEL DO OESTE
CURSO TÉCNICO EM AGROPECUÁRIA INTEGRADO AO ENSINO MÉDIO**

**EDUARDA MICHELI JEZIUR
EDUARDA RUBIN**

**OBTENÇÃO E ANÁLISE TÉRMICA DE COMPOSTOS DE CÁLCIO
PROVENIENTES DE CASCAS DE OVOS DE GALINHA (*Gallus gallus*) POR
MEIO DE DIFERENTES PROCESSOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA**

**SÃO MIGUEL DO OESTE, SC
2019**

EDUARDA MICHELI JEZIUR

EDUARDA RUBIN

**OBTENÇÃO E ANÁLISE TÉRMICA DE COMPOSTOS DE CÁLCIO
PROVENIENTES DE CASCAS DE OVOS DE GALINHA (*Gallus gallus*) POR
MEIO DE DIFERENTES PROCESSOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à unidade curricular Projeto Integrador do Curso Técnico em Agropecuária Integrado ao Ensino Médio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina – IFSC, Campus São Miguel do Oeste.

Orientador: Tiago Favero, Me.
Coorientadora: Carolina de Castro Santos, Dra.

SÃO MIGUEL DO OESTE, SC

2019

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Instituição pelo ambiente criativo e amigável que proporciona, agradecemos imensamente ao professor orientador Me. Tiago Favero pelo empenho dedicado a este projeto de pesquisa. A nossa coorientadora, Prof^a Carolina pelo empenho dedicado a elaboração deste trabalho, a professora Ana por sempre estar ao nosso lado nos orientando a elaboração e correção. A nossa família, pelo apoio e incentivo e a todos que de uma forma ou outra ajudaram direta ou indiretamente a elaboração desse projeto.

RESUMO

Os sistemas pecuários intensivos de utilizam a dieta balanceada para obter rendimento máximo na sua produção. Entre os ingredientes contidos nessa dieta, o cálcio é um macromineral indispensável e que exerce importantes funções estruturais e metabólicas. A maioria dos alimentos que compõem essa dieta são pobres em cálcio, portanto ele deve ser suplementado e, para isso, normalmente utiliza-se o carbonato de cálcio, proveniente do calcário. Uma alternativa à utilização do calcário seria utilizar as cascas de ovos, que são resíduos abundantes em granjas e indústrias. Neste projeto determinou-se a quantidade de cálcio existente nas cascas de ovos, através de diferentes processos de decomposição térmica. Para isso, efetuou-se três processos de lavagem e processos térmicos, sendo eles no forno convencional, micro-ondas e mufla, para a obtenção dos compostos de cálcio. A quantificação foi realizada através dos métodos analíticos, volumetria de complexação com EDTA, análise térmica (TGA) e difratometria de raios X (DRX). Como resultados obteve-se 37,68 %Ca²⁺, o método de limpeza com NaClO a 70 °C foi considerado o mais eficiente. O processamento em 550 °C por 2 horas é suficiente para garantir material com pureza elevada, entretanto se objetivo for obtenção de material com maior %Ca (óxido de cálcio), o tratamento em 800 °C por 4 horas foi o mais eficiente com a formação de óxido de cálcio.

Palavras-chave: Cascas de ovos; Carbonato de cálcio; Raios x; Resíduos; Sustentabilidade.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS	8
2.1 Objetivo geral	8
2.2 Objetivos específicos	8
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1 Sistemas de produção de alimentos de origem animal	9
3.2 O Cálcio na nutrição animal	10
3.3 Produção de ovos	11
3.4 Composição do ovo	12
3.5 Composição da casca	12
3.6 Fontes minerais de cálcio	14
3.7 Processamentos térmicos	16
4 MATERIAL E MÉTODOS	17
4.1 Amostragem	17
4.2 Pré-tratamento da Amostra	17
4.3 Métodos de Processamento Térmico	19
4.4 Quantificação do cálcio	20
4.5 Análise Termogravimétrica	20
4.6 Difractometria de Raios X (DRX)	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
5.1 Avaliação dos Métodos de Limpeza	23
5.2 Quantificação do teor de cálcio	26
5.3 Caracterização das Amostras processadas Termicamente - DRX	28
5.4 Caracterização por Análise Térmica	31
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1 INTRODUÇÃO

Grande parte dos alimentos de origem animal produzidos no Brasil é oriunda de sistemas de produção intensivos, sendo a quase totalidade da alimentação animal fornecida no cocho na forma de dieta balanceada, contendo os nutrientes e os macro e microminerais correlacionados com a exigência nutricional de cada fase produtiva. Entre as diversas funções exercidas pelos minerais, há um destaque para a formação óssea e dos dentes, atuação na contração muscular, na constituição da estrutura dos tecidos corpóreos, no controle dos impulsos nervosos e na ativação ou inibição das enzimas dos alimentos. Eles ainda modificam e regulam o metabolismo dos nutrientes no organismo. Dentre os macrominerais, exigidos em grande quantidade no organismo, destaca-se o cálcio.

O cálcio é um dos minerais mais abundantes nos organismos e está envolvido em diversos processos fisiológicos como a formação de ossos e dentes, a coagulação sanguínea, a condução de impulsos nervosos, a contração muscular, a comunicação celular e a ativação de enzimas (UNDERWOOD, 1981). Conforme Sá, L. et al (2004), a maioria dos alimentos (grãos) que compõem a dieta para animais de produção, principalmente aves, possuem teores de cálcio muito baixos, em quantidade insuficiente para suprir os requisitos nutricionais. Segundo Gueguem (1990), o cálcio de origem vegetal é pouco solúvel e absorvível, por estar em grande parte insolubilizado sob a forma de fitato ou oxalato. Assim, é incontestável a importância da suplementação de cálcio para corrigir esta deficiência.

Como citado por Sá, L. et al (2004), nas rações para aves, o cálcio é usualmente suplementado na forma de carbonato de cálcio proveniente do calcário, mas outras fontes podem ser utilizadas, como a farinha de conchas de ostras e uma série de produtos quimicamente processados. De acordo com Reid & Weber (1976), as fontes de cálcio diferem em sua origem (deposição animal ou mineral) e no tamanho de sua partícula, resultando em características físico-químicas diferentes.

Geralmente, considera-se que o cálcio proveniente das diversas fontes de suplementação seja igualmente disponível, entretanto, pouco se conhece sobre a disponibilidade desse mineral nos ingredientes e/ou nas fontes naturais de cálcio (FIALHO et al., 1992).

Uma alternativa à utilização de fontes convencionais de cálcio seria a utilização de cascas de ovos, resíduos abundantes nas granjas de produção de ovos e das indústrias produtoras de alimentos, gerando um número expressivo de cascas. Basicamente, as cascas de ovos de processos industriais são destinadas à agricultura, com a finalidade de corrigir o pH em solos ácidos. É um resíduo pouco valorizado, mas que representa um valor econômico potencial. Aspectos ambientais devem ser considerados na valorização das cascas de ovos, pois, além de diminuir o problema de poluição, quando estas são descartadas diretamente no meio ambiente, contendo um teor considerável de proteínas, o uso destas cascas como fonte alternativa de CaCO_3 (carbonato de cálcio) pode diminuir o impacto sobre as reservas naturais de rocha calcária, uma fonte natural não-renovável (NEVES, 1998; BORON, 2004).

Nesse contexto, o presente trabalho possui três frentes de trabalho: otimizar o processo de limpeza das cascas, obter os compostos de cálcio por diferentes tratamentos térmicos e por fim caracterizar quimicamente as amostras por DRX, análise térmica e volumetria para determinação do %Ca.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo desta pesquisa consiste na obtenção de compostos de cálcio a partir de cascas de ovos de galinha (*G.gallus*) por meio de decomposição térmica.

2.2 Objetivos específicos

- Testar diferentes métodos de limpeza das cascas de ovos para remoção do resíduo proteico;
- Caracterizar quimicamente as amostras de cascas de ovos *in natura* oriundas de resíduos domésticos da região Oeste de Santa Catarina;
- Aperfeiçoar o processo de obtenção dos compostos de cálcio por meio de diferentes condições de processamento térmico: em forno doméstico a gás; em forno micro-ondas e em forno mufla;
- Caracterizar por termogravimetria (TGA) e difratometria de raios X (DRX), o material obtido sob as diferentes condições de aquecimento;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistemas de produção de alimentos de origem animal

A crescente procura por alimentos de origem animal e a competitividade na venda destes em mercados abertos e organizados constituirão elementos importantes para o futuro, que se apoiará nos avanços da Ciência Animal para definir as tecnologias de produção a serem adotadas. Os sistemas de produção agrícola estão em constante transformação, influenciados por fatores demográficos, de modo que a produção local de alimentos e de outros produtos transita de técnicas extensivas para técnicas intensivas e vice-versa, sendo que tais mudanças são intrínsecas às culturas das comunidades locais (GERGOLETTI, 2008).

As projeções populacionais indicam crescimento acelerado e contínuo nas próximas décadas, o que deve elevar a demanda de alimentos em geral. De acordo com ONU (2012), a população mundial em 2024 será superior a 8 bilhões de pessoas e, em 2050, superior a 9,5 bilhões, exigindo maior oferta de alimentos.

A urbanização e as modificações qualitativas no estilo de vida e nas tendências alimentares gerais, favorece o consumo de alimentos processados e pré-preparados. O fato mais recente é o surgimento (sobretudo em países mais ricos) de um número significativo de consumidores cujas decisões de compra são influenciadas por preocupações relativas à saúde, ao meio ambiente, à ética, ao bem-estar animal e ao desenvolvimento social (FAO, 2013).

A fim de aumentar os níveis de produtividade, frente à crescente demanda por alimentos, são utilizados sistemas de produção intensivos, que utilizam áreas menores, com maior eficiência produtiva.

Nos sistemas intensivos os animais recebem a dieta balanceada diretamente no cocho, com todos os nutrientes requeridos em cada fase da vida produtiva.

3.2 O Cálcio na nutrição animal

O cálcio é um nutriente de extrema importância para a formação da casca do ovo, porém se usado em níveis muito elevados na dieta de aves pode provocar instabilidade em outros nutrientes que também são necessários, como por exemplo fósforo e zinco (CARVALHO, 2017).

Conforme GERALDO (2003) o metabolismo do cálcio varia durante a fase da vida da ave. Na fase de crescimento todo o cálcio é depositado nos ossos, para a formação do esqueleto. Na fase reprodutiva o cálcio que é depositado para a formação dos ossos, é convertido para a produção da casca do ovo.

O cálcio é requerido pelas aves para formação e manutenção da estrutura óssea, adequado ao crescimento e utilização eficiente dos alimentos, formação da casca do ovo, transmissão de impulsos nervosos, coagulação sanguínea, contração muscular, ativador de sistemas enzimáticos e envolvimento com a secreção de diferentes hormônios. (SÁ et.al, p.158, 2004).

Durante o período noturno há uma redução na absorção do cálcio no intestino que está ligado a baixa quantidade de digesta presente no trato digestório e é nesse período que, para uma melhor formação da casca, a exigência de cálcio tende a aumentar.

Segundo MAYNARD et. al., 1984 o cálcio e o fósforo estão associados ao metabolismo e ocorrem no organismo de uma maneira combinada entre si na maioria das vezes, sendo assim, quando ocorre carência de um ou de outro pode provocar uma alteração no valor nutritivo de ambos. De acordo com Sá et.al (2004), os minerais compõem cerca de 4% da composição corporal dos animais vertebrados, sendo o cálcio e o fósforo os principais constituintes.

O Brasil está entre os maiores fabricantes de rações e suplementos para nutrição animal do mundo.

Em 2008, a produção brasileira de rações e suplementos alcançou aproximadamente 65 milhões de toneladas, sendo a avicultura (56%) o segmento com maior consumo, seguido por suinocultura (27%), bovinocultura (11%), animais de estimação (3,5%) e outros (2,5). (COUTO, p.16, 2012).

A avicultura e a suinocultura juntas consomem quase 90% das rações produzidas no Brasil, sendo elas cadeias de grande importância dentro do segmento de rações (LOURENÇO et al., 2011).

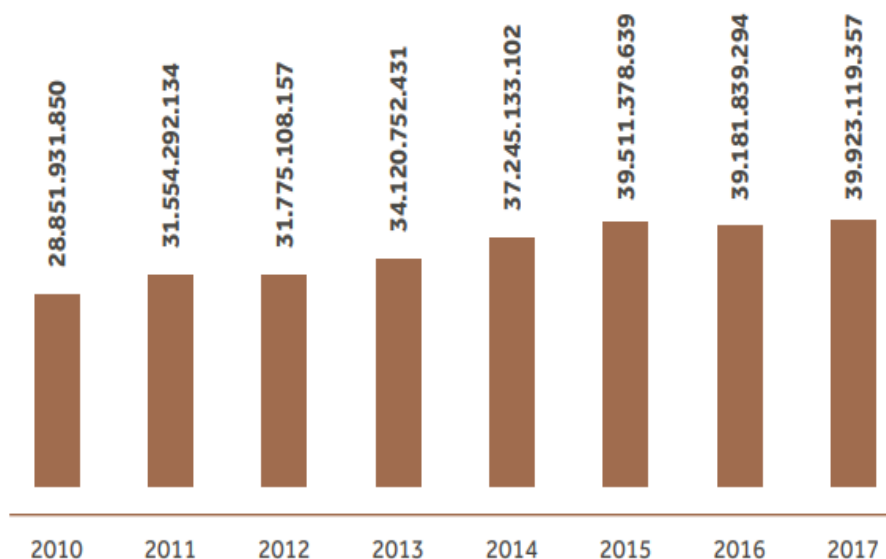
O consumo é regulado pela densidade energética da ração e pela exigência nutricional, o que consequentemente afeta o desempenho e a qualidade dos ovos (CARVALHO et al., 2017).

Em contrapartida BERTECHINI (2013) explica que o conteúdo energético das rações das poedeiras não influencia na taxa de produção de ovos, apenas são verificados ganhos de peso das aves, tamanho do ovo e rendimento alimentar mais eficaz.

3.3 Produção de ovos

Conforme a Associação Brasileira de Proteína Animal (2018), no ano de 2017 a produção brasileira de ovos (unidade) foi de 39.923.119.357. Comparando aos anos anteriores, os resultados a partir do ano de 2010 aumentaram progressivamente. Esse fato está relacionado ao melhoramento do manejo nas granjas, a melhoria de instalações e assistência técnica qualificada, além do grande aumento do consumo por parte dos consumidores, pois o ovo tem baixa proporção de calorias, sendo rico em nutrientes essenciais (MEDEIROS et al., 2014).

Figura 1: Tabela da produção de ovos(unidade) de 2017.



Fonte: Associação Brasileira de Proteína Animal(2018).

3.4 Composição do ovo

O ovo é constituído por quatro principais partes, sendo elas: casca 9,5%, membrana da casca, gema 27,5% e clara (albúmen) 63% (ALCÂNTARA, 2012).

As proteínas do ovo estão localizadas na gema (44%) e na clara (50%), distribuindo-se o restante entre a membrana e a casca. Essas proteínas pertencem a dois grupos, ou seja, as proteínas simples que predominam na clara e as proteínas conjugadas da gema. Entretanto, a heterogeneidade do ovo é grande, porque cada parte se liga a proteínas próprias (ANDRIGUETTO, 2002).

A membrana que está presente na casca do ovo tem um alto teor de colágeno, proteína muito abundante em vários tecidos do organismo, responsável pela elasticidade da pele e presente em tendões e articulações.

A gema é uma emulsão de gordura composta por um terço de proteína, dois terços de lipídios, vitaminas solúveis em lipídios A, D, E e K, glicose, lecitina e sais minerais, ou seja, a gema do ovo está geralmente ligada aos lipídios que são chamados de lipoproteínas (MEDEIROS, 2014).

O albúmen é composto por 88,5% de água e 13,5% de proteínas, vitaminas do complexo B e traços de gordura, possui glicoproteínas, glicose e alguns sais minerais (MEDEIROS, 2014). A ovoalbumina, ovoconalbumina, ovoglobulina, ovomucina, ovomucóide, avidina são as principais proteínas presentes na clara do ovo ou albúmen, sendo que a ovoalbumina e a ovoconalbumina correspondem a 70% do total de proteínas, sendo responsáveis pela gelatinização do albúmen (ANDRIGUETTO, 2002).

3.5 Composição da casca

A casca é um composto biocerâmico de estrutura extracelularmente reunida, cuja função é proteger o conteúdo do ovo e garantir o cálcio necessário a formação do esqueleto do pintainho. A casca do ovo é composta por várias camadas porosas, sendo permeável à água e aos gases, o que permite a respiração do embrião (TINOCO, 1983 apud NEVES, 1998). A casca constitui uma barreira protetora, inclusive contra a penetração de microrganismos (THAPON et BOURGEOIS, 1994; BRAKE et al., 1997 apud NEVES, 1998). Sua camada calcária é composta por uma rede de fibras protéicas, entre as quais se inserem cristais de carbonato de cálcio (96% do peso

da casca), carbonato de magnésio (1%) e fosfato de cálcio (1%) (NEVES, 1998). Segundo Brostow et al. (1999), a casca corresponde em média a 11% do peso total do ovo, composta por 94% de carbonato de cálcio (CaCO_3), 1% de fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), 4% de substâncias orgânicas e 1% de carbonato de magnésio. Valores similares foram citados por outros autores (Thapon et Bourgeois, 1994; Hincke et al., 2000 apud NEVES, 1998), incluindo cerca de 1,7% do peso total da casca em água (BORON, 2004). O carbonato de cálcio, maior constituinte da casca, é um cristal amorfo que ocorre naturalmente na forma de calcita (cristais hexagonais), apresentando baixa solubilidade em água (13mg/L, à 18°C) (DURRANT, 1964 apud NEVES, 1998).

Burley e Vadehra (1989) afirmam que a casca possui duas membranas internas, constituídas por uma mistura de proteínas e glicoproteínas, intimamente ligadas à casca, exceto em uma das extremidades, onde elas separam-se para formar a câmara de ar (NEVES, 1998). A casca possibilita a troca gasosa do meio interno para o meio externo e isso vem sendo estudado cada vez mais para que não ocorra uma alternância na qualidade do albúmen e da gema, com o cuidado também para não provocar a perda de peso dos ovos (STADELMAN, 1995), pois isso poderá interferir na qualidade final deste produto.

A casca do ovo vem sendo tratada como resíduo a várias décadas, pois muitas pessoas não têm um conhecimento abrangente de como podem utilizá-la, mas para que isso possa ser mudado vem-se desenvolvendo vários estudos sobre os subprodutos que podem ser manipulados a partir da casca do ovo, como por exemplo a pasta de dente, suplementos alimentares e implantes ósseos, além de fertilizantes para o solo devido a sua grande quantidade de cálcio. Ela é composta por 94% de carbonato de cálcio, 3% de glicoproteínas, mucoproteínas, colágeno e mucopolissacarídeos, sendo a parte mineral composta de 98,2% de carbonato de cálcio, 0,9% de carbonato de magnésio e 0,9% de fosfato de cálcio (MEDEIROS, 2014).

O cálcio composto na casca do ovo é o macromineral encontrado em maior quantidade no organismo, 99% está presente nos ossos e dentes, ajuda na coagulação do sangue, na transmissão nervosa, na contração muscular, entre outras (PERES et al., 2010). O cálcio tem uma grande importância na casca do ovo e por esse motivo deve estar em níveis corretos, pois quando este

estiver em níveis elevados pode provocar a indisponibilidade de outros minerais, como por exemplo o fósforo que é também é um elemento químico muito abundante no organismo animal, e que está envolvido no processo de armazenamento e transferência de energia em compostos fosforilados da glicose e seus derivados (CARVALHO, 2017).

A resistência da casca é determinada principalmente pela sua espessura e por outros fatores como a relação entre a casca e a membrana orgânica. Levando isso em consideração, a baixa qualidade das cascas vai influenciar diretamente na produção e também no consumo do ovo. Os fatores que interferem na baixa qualidade da casca são os períodos prolongados de postura das aves, temperatura, estresse das aves, doenças, idade, genética, baixo CO₂ e deficiências nutricionais.

3.6 Fontes minerais de cálcio

Conforme citado pelo autor Rodrigues, A (2017), o cálcio é um metal que possui uma baixa dureza. Na natureza o cálcio nunca foi encontrado de uma forma isolada, como metal, sendo encontrado principalmente como constituinte de rochas, como calcários, o mármore (CaC₃), gipso (CaSO₄.2H₂O) e fluorita (CaF₂).

O carbonato de cálcio pode ser encontrado na natureza em vastos depósitos sedimentares, que resultam da fossilização de restos de vida marinha, de acordo com o autor Rodrigues, A (2017):

Nestes depósitos, o CaCO₃ pode apresentar-se na forma de aragonita ou calcita, que são espécies polimorfas, ou seja, diferem-se apenas quanto ao arranjo estrutural. A calcita ocorre, mais frequentemente, como calcário, dolomita (carbonato misto de magnésio e cálcio [CaMg(CO₃)₂]) e mármore, que é caracterizado por qualquer rocha que contém carbonato de cálcio que é suscetível de ser polida.

A aragonita (CaCO₃) coincide com a mesma composição química da calcita, contudo se difere na estrutura cristalina, o seu aproveitamento econômico ocorre nos depósitos de conchas calcárias e oolitas. Segundo Sampaio, J (2008), a aragonita trata-se de um material metaestável, cuja alteração vai resultar na calcita, a forma mais estável. Além do mais, outros minerais carbonatados que estão associados ao calcário e dolomito, porém em

menor quantidade, são a siderita (FeCO_3), ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$) e a magnesita (MgCO_3).

Quadro 1: Nome do artigo: Calcário e Dolomito, autores: João Alves Sampaio¹ Salvador Luiz Matos de Almeida². –Propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns.

<p>Calcita (CaCO_3) CaO 56%</p>	<p>Componente mais comum nos calcários e mármore, bem como de outras rochas sedimentares e metamórficas. Ocorre no sistema cristalino e hexagonal com boa clivagem romboédrica. Dureza: 3 (escala Mohs). Densidade: 2,72. Comumente ocorre na cor branca ou sem cor (hialino) e colorida, quando contém impurezas.</p>
<p>Dolomita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ CaO 30,4% MgO 21,95%</p>	<p>Sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Sistema cristalino hexagonal, comumente em cristais romboédricos com faces curvadas. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 2,87. Comumente ocorre nas cores branca e rósea.</p>
<p>Aragonita (CaCO_3) CaO 56%</p>	<p>É menos estável que a calcita e muito menos comum. Forma-se a baixas temperaturas e ocorre em depósitos aflorantes ou próximos à superfície, especialmente nos calcários, em rochas sedimentares e metamórficas. Sistema cristalino ortorrômbico. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 2,93 a 2,95. Comumente ocorre na forma hialina.</p>
<p>Siderita (FeCO_3)</p>	<p>Cristais romboédricos nas cores castanha ou preta. São mais comuns. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 3,7 a 3,9.</p>
	<p>Sistema hexagonal. Usualmente ocorre na forma granular ou massa</p>

Magnesita (MgCO ₃)	terrosa. As cores mais comuns variam desde o branco ao amarelo; podem apresentar-se em outras cores quando ocorrem impurezas.
-----------------------------------	---

A quantificação de carbonato de cálcio dentro da casca do ovo de galinha é outro fator muito importante, visto que o mesmo pode ser extraído e utilizado na fabricação de outros produtos de extrema importância, como por exemplo a suplementação animal e utilização para alimentação de pessoas carentes.

3.7 Processamentos térmicos

Dentre os métodos de processamento que será usado a Termogravimetria(TG) a qual acompanha a variação da propriedade física massa, enquanto a amostra é aquecida. (Cavalheiro. E, 2009). A perda da massa no TG é relacionado aos fenômenos de desidratação, sublimação, decomposição.

Já a Difractometria de Raios X(DRX) é uma técnica onde os átomos de cristal causam um padrão uniforme nas ondas presentes no Raio X, podendo ser comparado com crads de substancia já realizadas, para verificação dos picos e quais crads são mais parecidos com a amostra que você procura, mostrando assim que substancia você tem na sua amostra. Técnica muito utilizada em diversos campus como na engenharia metalúrgicas, química, em minas, entre outros.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Abaixo encontra-se o fluxograma dos métodos que foram seguidos no decorrer do projeto.



Figura 2: Métodos de preparo da amostra.

4.1 Amostragem

As cascas dos ovos foram coletadas de resíduos domésticos, lavadas para a retirada de matéria orgânica, secas à temperatura ambiente e armazenadas em sacolas plásticas até o seu processamento.

4.2 Pré-tratamento da Amostra

Submeteu-se as cascas um pré-tratamento, subdividido em sete etapas (Figura 3):

- **Limpeza:** as cascas foram lavadas em água corrente e em seguida com água destilada para a retirada de sujidades externas e do excesso de proteínas restantes no seu interior. Inicialmente as cascas foram lavadas em água corrente e em seguida, testados os três diferentes tipos de imersão de limpeza: 1) em hipoclorito de sódio (NaClO) 1% (m/v), a 70 °C por 30 min; 2) em NaClO 1% em temperatura ambiente por 24 horas; 3) em etanol 70% (v/v) a 70 °C por 30 min.

- **Lavagem em água destilada:** para retirada do excesso de material de limpeza e algum resíduo protéico removível manualmente.

- **Secagem primária:** foi feita em estufa a 60 °C por 120 minutos.

- **Moagem e homogeneização:** trituração manual das cascas com a utilização de almofariz até as cascas virarem pó.

- **Peneiramento:** para padronização do material, o pó foi peneirado com peneira doméstica de 120 "mesh".

- **Secagem secundária:** a 60 °C por 4 horas.

- **Armazenamento:** todo material obtido foi armazenado em tubos de polipropileno, fechados hermeticamente e colocados no dessecador contendo sílica gel.

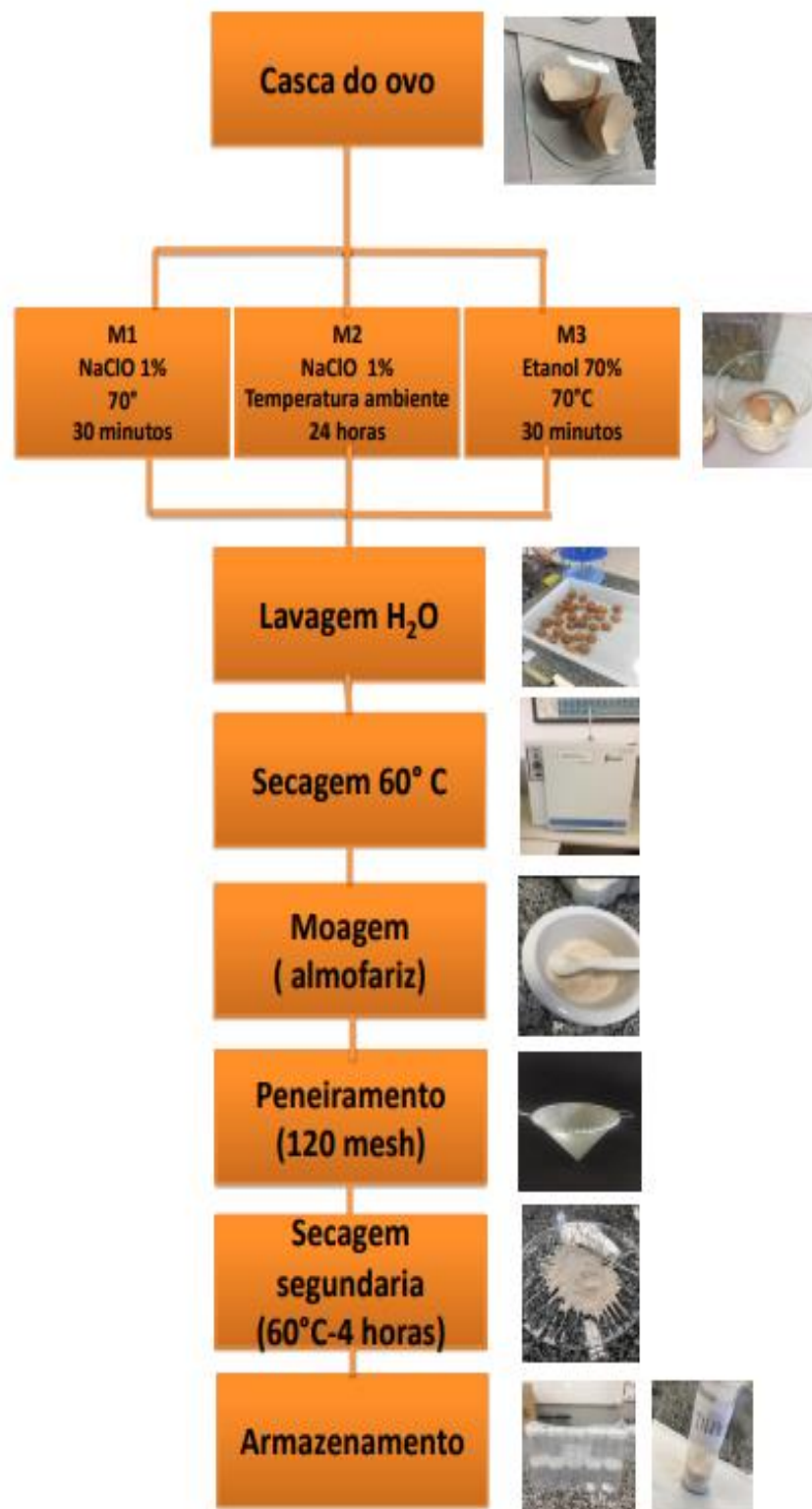


Figura 3: Métodos de pré-tratamento da amostra.

4.3 Métodos de Processamento Térmico

As cascas após trituradas foram submetidas a diferentes condições de processamento térmico, variando-se, o uso ou não de micro-ondas como etapa preliminar, o uso de forno convencional ou mufla, temperaturas de 270, 550 e 800 °C, nos tempos de 2 ou 4 horas, produzindo treze amostras distintas, além da própria amostra in natura: conforme tabela 1.

Tabela 1: Métodos de processamento e devidos códigos.

Código da amostra	Micro-ondas 10 min	Forno	Temperatura (°C)	Tempo (h)
CM	Sim	in natura		
FornoC2702	Sim	Convencional	270	2
FornoC2704	Sim	Convencional	270	4
FornoS2702	Não	Convencional	270	2
FornoS2704	Não	Convencional	270	4
MuflaC5502	Sim	Mufla	550	2
MuflaC5504	Sim	Mufla	550	4
MuflaC8002	Sim	Mufla	800	2
MuflaC8004	Sim	Mufla	800	4
MuflaS5502	Não	Mufla	550	2
MuflaS5504	Não	Mufla	550	4
MuflaS8002	Não	Mufla	800	2
MuflaS8004	Não	Mufla	800	4
SM	Não	In natura		

Para melhor entendimento da tabelas e das codificações apresenta-se abaixo o significado de como foi submetido a montagem dos códigos:

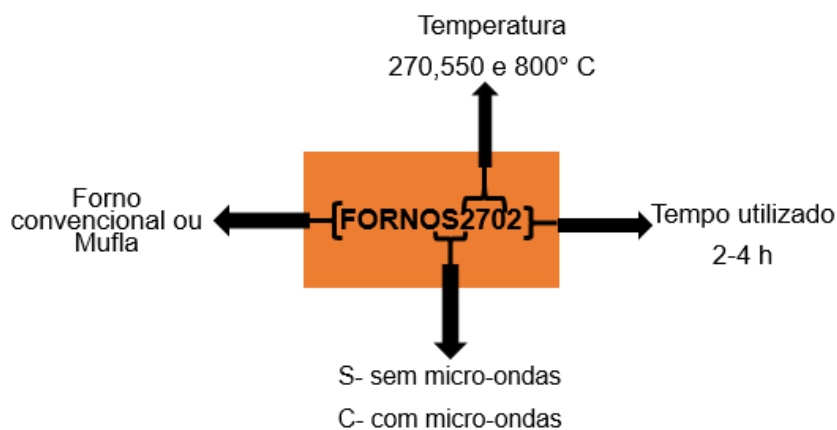


Figura 4: Significado dos códigos.

Os equipamentos utilizados nessa etapa foram:

- Forno micro-ondas: marca Galanz Brastemp modelo BMX40AR BNA-220V;
- Forno doméstico (GLP): marca WICTORY LTedesco, forno combinado;
- Forno mufla: marca Jung modelo LF0612.

Os processamentos foram avaliados posteriormente pelas técnicas de DRX, análise térmica e volumetria para quantificação do teor de cálcio.

4.4 Quantificação do cálcio

Para a quantificação do cálcio foi utilizado o método volumétrico por meio de titulação com Etilenodiaminotetracético (EDTA). “O EDTA forma um complexo com quase todos os íons metálicos com carga positiva maior do que uma unidade, e mesmo com metais alcalino, como sódio e lítio.” (ROSA et al, p. 100, 2013). Para o preparo do EDTA foi pesada uma quantidade de sal dissódico e adicionada água deionizada até obter a concentração 0,02 mol/L.

Foi necessária digestão das amostras de casca de ovo em ácido nítrico diluído a 5% (v/v). Para isso, pesou-se aproximadamente 100 mg de cascas de ovos, dissolvidas em 40 mL de ácido, a quente. Em seguida a amostra foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL completando-se o volume com água destilada. Desta, foi coletada 100 mL de amostra, neutralizada com 14,5 mL da solução de NaOH 1 mol/L e adicionada a solução tampão (NH₄OH/NH₄Cl) de pH 10, aproximadamente 15 mL.

A titulação realizou-se com o EDTA e indicador negro de ériocromo-T, até mudança de coloração: rósea para azul e os resultados expressos em %Ca ± desvio padrão das medidas.

Este método utilizando o EDTA serviu para as amostras que foram levadas até a UTFPR para a análise termogravimétrica e também para as amostras após processamento térmico, quantificando as mesmas após as diversas temperaturas utilizadas neste projeto. Os resultados foram expressos em %Ca ± desvio padrão.

4.5 Análise Termogravimétrica

Pelo método de termogravimetria (TGA), quantificou-se a perda ou ganho de massa da amostra em função da temperatura, nesse caso, aquecimento da amostra.

A termogravimetria confere ao analista a possibilidade de proceder determinações quantitativas utilizando reações térmicas que são acompanhadas de variações de massas. É muito comum encontrar essa técnica associada à espectrometria de infravermelho e/ou massa (CIENFUEGOS, p. 524, 2000).

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas com o equipamento de marca TA Instruments, modelo SDT Q600[®] da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Câmpus Pato Branco/PR. Submeteu-se as amostras a aquecimento utilizando-se 10 mg, em cadinho de α -alumina sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 80 mL min⁻¹, na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, todas em intervalo da temperatura ambiente a 900 °C. A análise de dados foi efetuada com o *software Universal Analysis versão 4.5[®]* da *TA Instruments*.

Esse método analítico foi utilizado em três fases do projeto:

- a) para amostras in natura, a fim de definir as temperaturas de trabalho nos fornos;
- b) avaliou-se a eficiência dos processos de limpeza das cascas (resíduos protéicos);
- c) no caso das amostras processadas, foi avaliado o comportamento térmico do material obtido.

4.6 Difratomia de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para avaliação da identidade dos compostos de cálcio presentes nas amostras, comparação qualitativa da cristalinidade e estimativa do tamanho do cristalito dos compostos formados. São esses parâmetros que indicaram a eficiência dos processos térmicos, e qual o mais viável para obtenção dos compostos de cálcio que serão incorporados em rações.

Utilizou-se o equipamento da marca Rigaku modelo Miniflex 600[®] disponível na UTFPR. As condições experimentais forão: fonte de radiação,

CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) corrente de 15 mA e tensão de 40 kV, velocidade de varredura 2° min^{-1} (2θ) e passo de $0,02^\circ$ pela técnica de raios X do pó.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação dos Métodos de Limpeza

A avaliação dos métodos de limpeza foi realizada por meio dos difratogramas de DRX. Conforme figura 5, o material se apresenta cristalino, com pico de maior intensidade em $29,5^\circ(2\theta)$, estrutura romboédrica, densidade $2,72 \text{ g/cm}^3$, compatível com a calcita magnésiana – $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{CO}_3$.

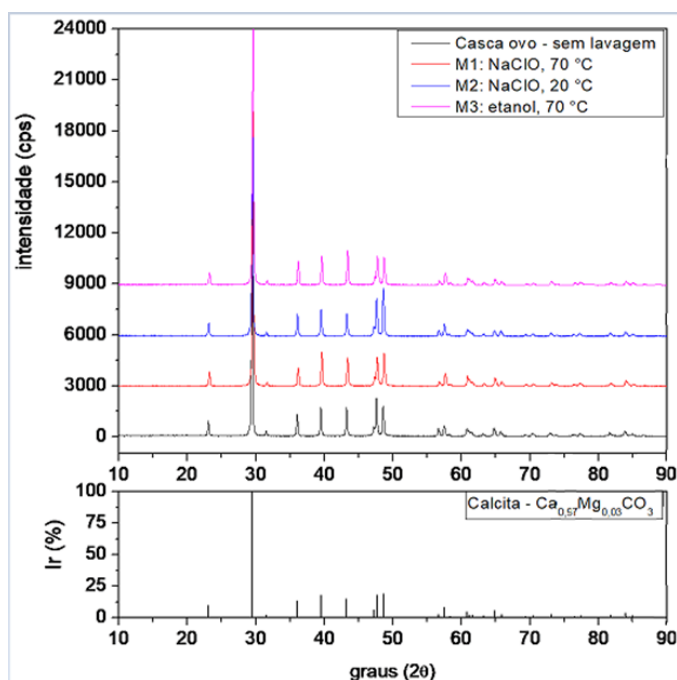


Figura 5: DRX dos métodos de lavagem.

O tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer, foi de: 126,5, 104,6, 88,6 e 67,7 nm para as amostras sem limpeza, método 1, 2 e 3 respectivamente (tabela 2). Nas cascas lavadas em NaClO não se identificou a presença de CaCl_2 , indicativo que não houve contaminação com cloro.

Tabela 2: Tamanho dos cristalitos do métodos de lavagem.

Amostra da limpeza	Tamanho do cristalito (nm)
In natura	126,5
1	104,5
2	88,6
3	67,7

As curvas TG revelaram que as cascas imersas em NaClO possuem 2 etapas de perda de massa, uma de 1,4 – 3,7% associada a um pico exotérmico em torno de 351°C e outra com 41,5 – 44,0% de perda de massa associada a

um pico exotérmico em 753 °C, e os óxidos do resíduo apresentaram-se estáveis a partir de 772 °C.

Já o método de limpeza em etanol apresentou 4 etapas, as 2 adicionais em relação aos métodos de limpeza com hipoclorito de sódio. Essas etapas adicionais são evidenciadas pelas curvas de derivada da massa (DTG), associadas a DTA com um pico endotérmico compatível com perda de água e um exotérmico em 546 °C típico de oxidação de matéria orgânica. O valor teórico de resíduo de decomposição térmica para $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{CO}_3$ é de 55,95% as curvas TG indicaram resíduos de 52,08, 54,30, 55,06 e 53,03% para a amostra sem tratamento, métodos 1, 2 e 3 respectivamente. Conforme figuras 6,7,8,9.

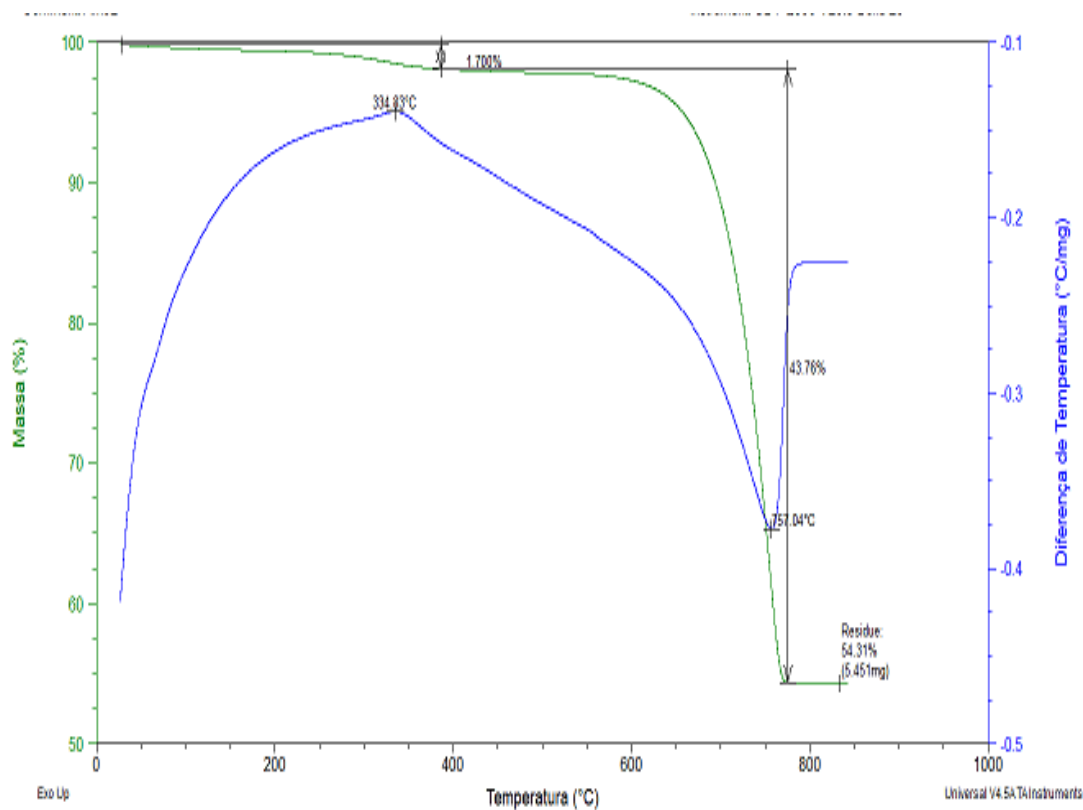


Figura 6: TGA da amostra NaClO 70°C.

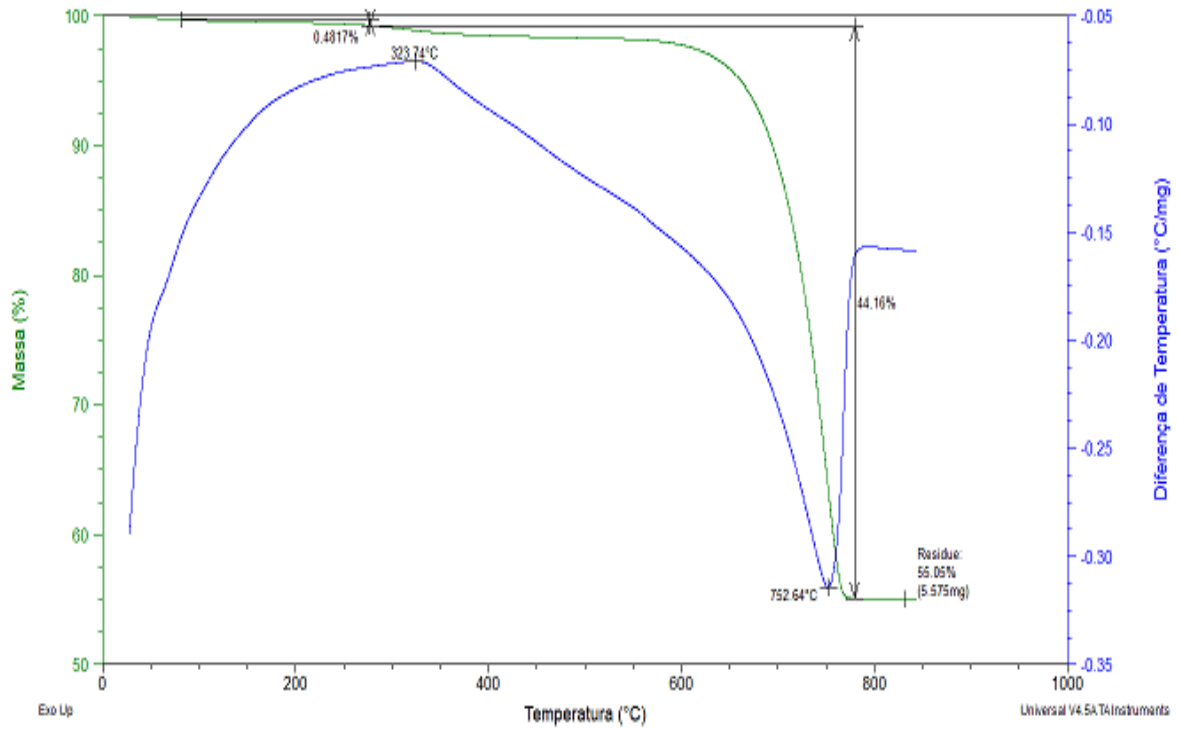


Figura 7: Amostra temperatura ambiente com NaClO.

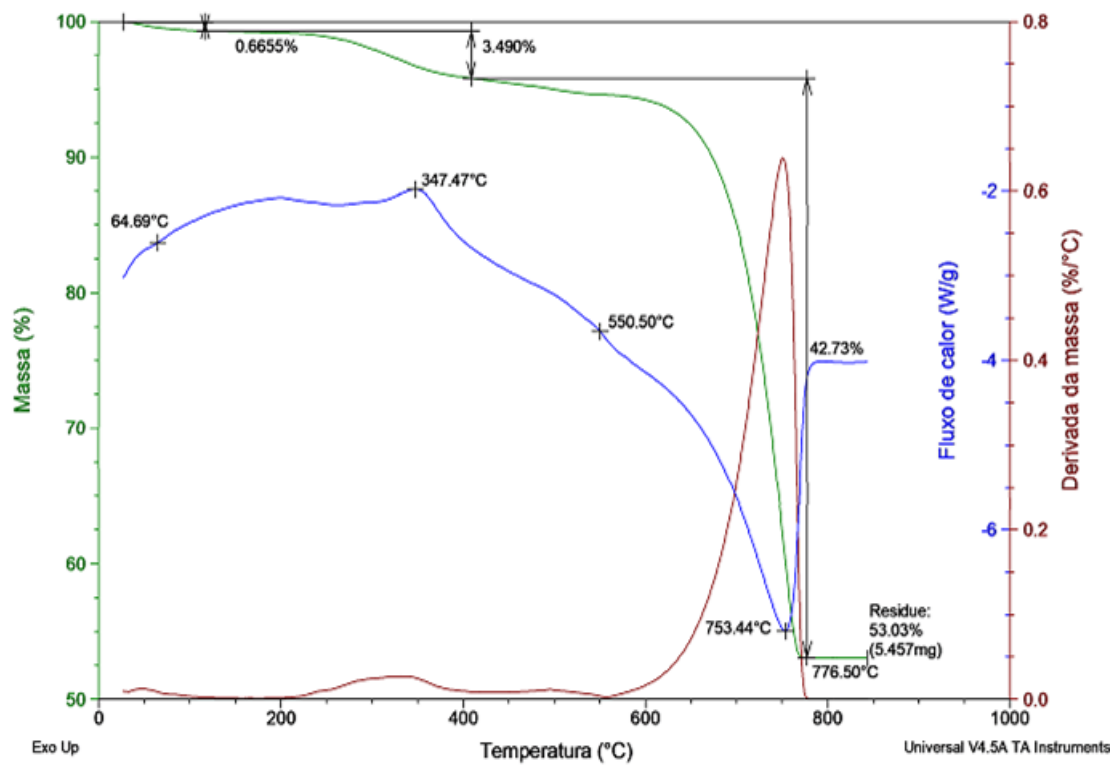


Figura 8: Amostra em etanol 70° C.

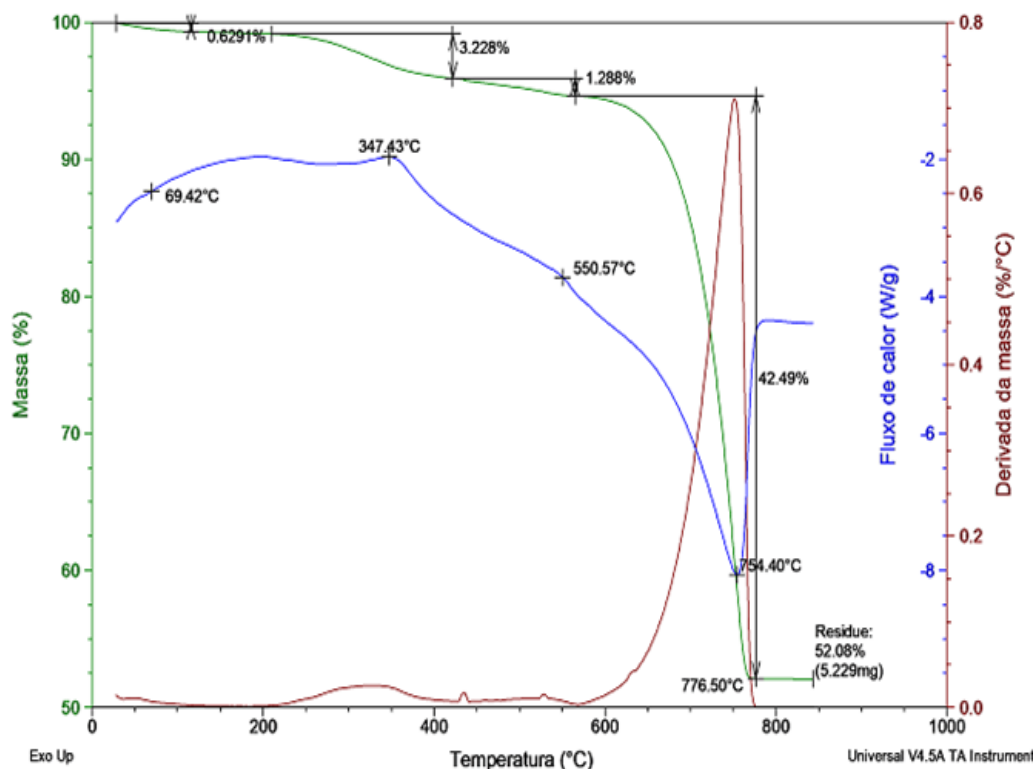
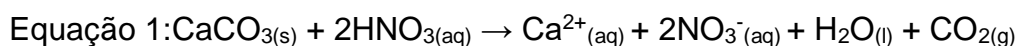


Figura 9: TGA da amostra in natura.

A partir das análises, o método 1 de limpeza com NaClO a 70 °C foi considerado o mais eficiente, evidenciado pela menor modificação no tamanho do cristalito do material, não havendo presença de material orgânico e pela obtenção de quantidade de óxidos mais compatível com os valores estequiométricos. Tal método foi utilizado na sequência do trabalho na lavagem das cascas para o processamento térmico.

5.2 Quantificação do teor de cálcio

Na digestão do material, os melhores resultados foram com a adição de 40 mL de solução de HNO₃, evidenciados visualmente pela dissolução total do material sólido, de acordo com a reação demonstrada na equação 1:



Nas primeiras tentativas de titulação, não foram realizadas as neutralizações do excesso de ácido e as titulações com EDTA conduziram a resultados distorcidos revelando quase 100% de cálcio nas amostras. Por isso, verificou-se como fundamental após a digestão e diluição, a neutralização das

amostras com NaOH, na qual foram necessários em média 14,5 mL da solução 1 mol/L. Assim, seguiu-se a titulação conforme a equação 2:

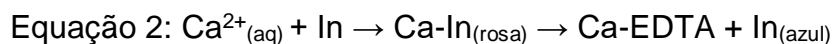


Figura 10: Processo de mudança de cor, autoria própria.

Os resultados de %Ca²⁺ nas amostras in natura, encontrados em testes intradias foi de 37,68 ± 1,90% o que está de acordo com os resultados de Mildbradt (2015) analisados pela técnica instrumental de absorção atômica, embora a volumetria não faça especificação de outros íons potencialmente presentes como Mg²⁺ e Sr²⁺ que também podem ser complexados pelo EDTA.

As amostras processadas termicamente também foram tituladas com EDTA para determinar o percentual de cálcio existente em cada amostra após processamento. Conforme tabela 3:

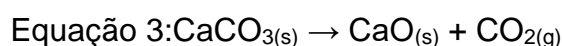
Tabela 3: Porcentagem de cálcio nos métodos de processamento.

Código	Cálcio (%) por volumetria
CM	37,68
FornoC2702	41,66
FornoC2704	46,53
FornoS2702	42,66
FornoS2704	41,65
MufLaC5502	39,13
MufLaC5504	43,96
MufLaC8002	67,57
MufLaC8004	82,61
MufLaS5502	46,84
MufLaS5504	48,51
MufLaS8002	61,02
MufLaS8004	81,47
SM	37,68

Pelos resultados, observa-se que quanto mais severo o tratamento térmico maior teor de cálcio. Os resultados saem de um patamar em torno de

40%Ca²⁺ para amostras até 550 °C para 81%Ca²⁺ na amostra processada em mufla a 800 °C. Inclusive o tempo de permanência do material no forno influenciou nesse teor, passando de 61,02% para 81,47%, nos tempos de 2 e 4 horas, respectivamente.

Esse fato no aumento do teor de cálcio, deve-se à transição dos carbonatos presentes na casca de ovo para a formação de óxido (conforme equação 3), investigadas com mais cuidado na sequência pelas técnicas de DRX e análise térmica.



5.3 Caracterização das Amostras processadas Termicamente - DRX

Observa-se que a maior porcentagem de cálcio se encontra no método de processamento térmico em mufla com e sem micro-ondas a 800°C por 4 horas, chegando a 82,61 e 81,47% Ca²⁺ respectivamente. Em consonância com esses resultados verifica-se que os mesmo métodos de processamento mantiveram estáveis o carbonato de cálcio (CaCO₃) e calcita magnesiana (Ca_{0,97}Mg_{0,03}CO₃), formando 94% e 90% de óxido de cálcio (CaO), 5% e 9% de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e 1% de óxido de magnésio (MgO) respectivamente para os dois métodos. (Tabela 4)

Os métodos com a mufla 800°C por 2 horas tiveram a formação de CaCO₃ em 25 e 23%, 20 e 22% de Ca_{0,97}Mg_{0,03}CO₃, 51 e 54% de CaO e 5 e 1% de Ca(OH)₂, não havendo a formação de MgO. Os demais métodos não apresentaram formação de CaO, Ca(OH)₂ e MgO.

Tabela 4: Formação de cálcio na método de DRX.

Amostras	Código	Fase (%)				
		CaCO ₃	Ca _{0,97} Mg _{0,03} (CO ₃)	CaO	Ca(OH) ₂	MgO
1	SM	48	52	-	-	-
2	FornoS2702	50	50	-	-	-
3	FornoS2704	48	52	-	-	-
4	MuflaS5502	48	52	-	-	-
5	MuflaS5504	59	41	-	-	-
6	MuflaS8002	25	20	51	5	-

7	MufLaS8004	-	-	90	9	1
8	CM	52	48	-	-	-
9	FornoC2702	50	50	-	-	-
10	FornoC2704	50	50	-	-	-
11	MufLaC5502	53	47	-	-	-
12	MufLaC5504	53	47	-	-	-
13	MufLaC8002	23	22	54	1	-
14	MufLaC8004	-	-	94	5	1

Os difratogramas da figuras 11 mostram a comparação com os cards do banco de dados do equipamento, e sustentam os resultados da tabela 4.

Destaca-se também que os difratogramas de amostras processadas com e sem micro-ondas tiveram exatamente o mesmo perfil, ou seja, o micro-ondas não teve influência sobre as amostras. Dessa forma foram representados apenas os resultados para amostras processadas sem micro-ondas.

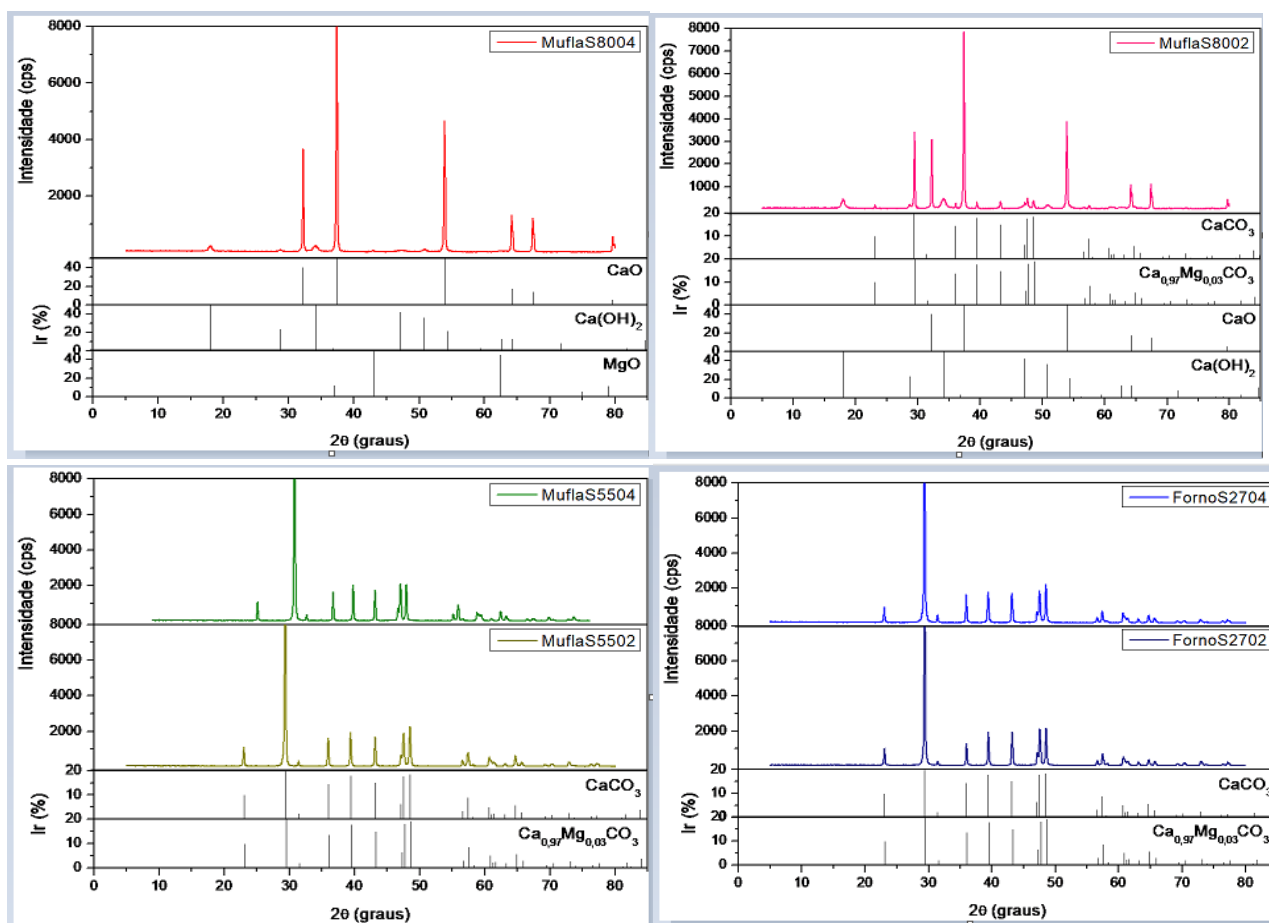


Figura 11: DRX das dos processamentos térmicos.

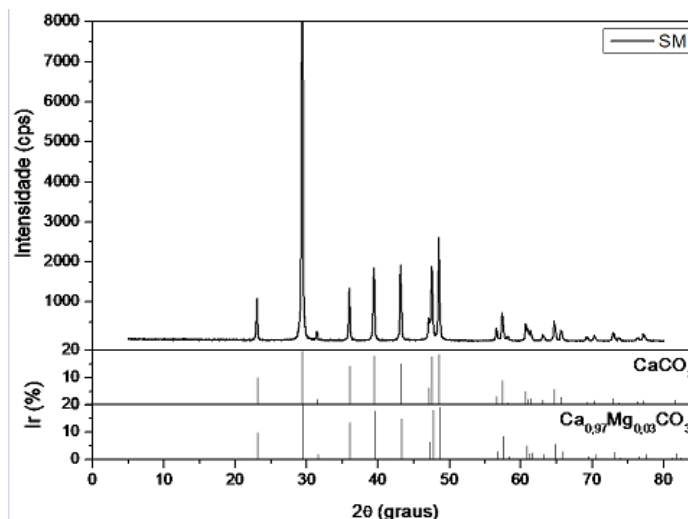
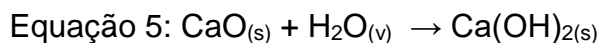
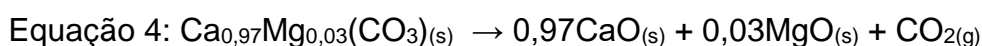
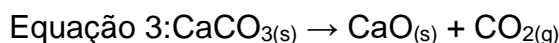


Figura 11: DRX das dos processamentos térmicos.

Os resultados de DRX e identificação dos compostos presentes levam as deduções que:

- as amostras processadas em forno convencional a 270 °C e mufla a 550 °C preservaram o material, mantendo estável o carbonato de cálcio e calcita magnesiana presente nas cascas de ovos;
- as amostras em 800 °C por 2 horas iniciaram a decomposição e transição para óxido, reduzindo-se a quantidade de carbonatos, mas ainda em tempo insuficiente para completar a reação;
- já em 800 °C por 4 horas existe a conversão de 94% em CaO, 1% de MgO (o que confirma a presença de magnésio na casca de ovo) e a formação de hidróxido de cálcio, provavelmente pela higroscopia do material que absorve água para formação do hidróxido;
- com isso, pode-se prever as reações químicas envolvidas no processamento térmico, conforme equação 3,4,5:



As perdas de massa envolvidas com CO₂ podem ser confirmadas na análise térmica a seguir.

5.4 Caracterização por Análise Térmica

A caracterização das amostras in natura são compatíveis com os resultados encontrados por Cavalheiro et. al. (2009) que estudaram as características térmicas das cascas de ovos de galinha sem processamento térmico.

Primeiramente, não se observa diferenças significativas para amostras processadas com e sem micro-ondas. As curvas mostram 3 etapas de perda de massa: a) a primeira atribuída a perda de água; b) a segunda referente a decomposição de matéria orgânica proveniente de proteínas; e c) proveniente da decomposição dos carbonatos presentes na casca do ovo.

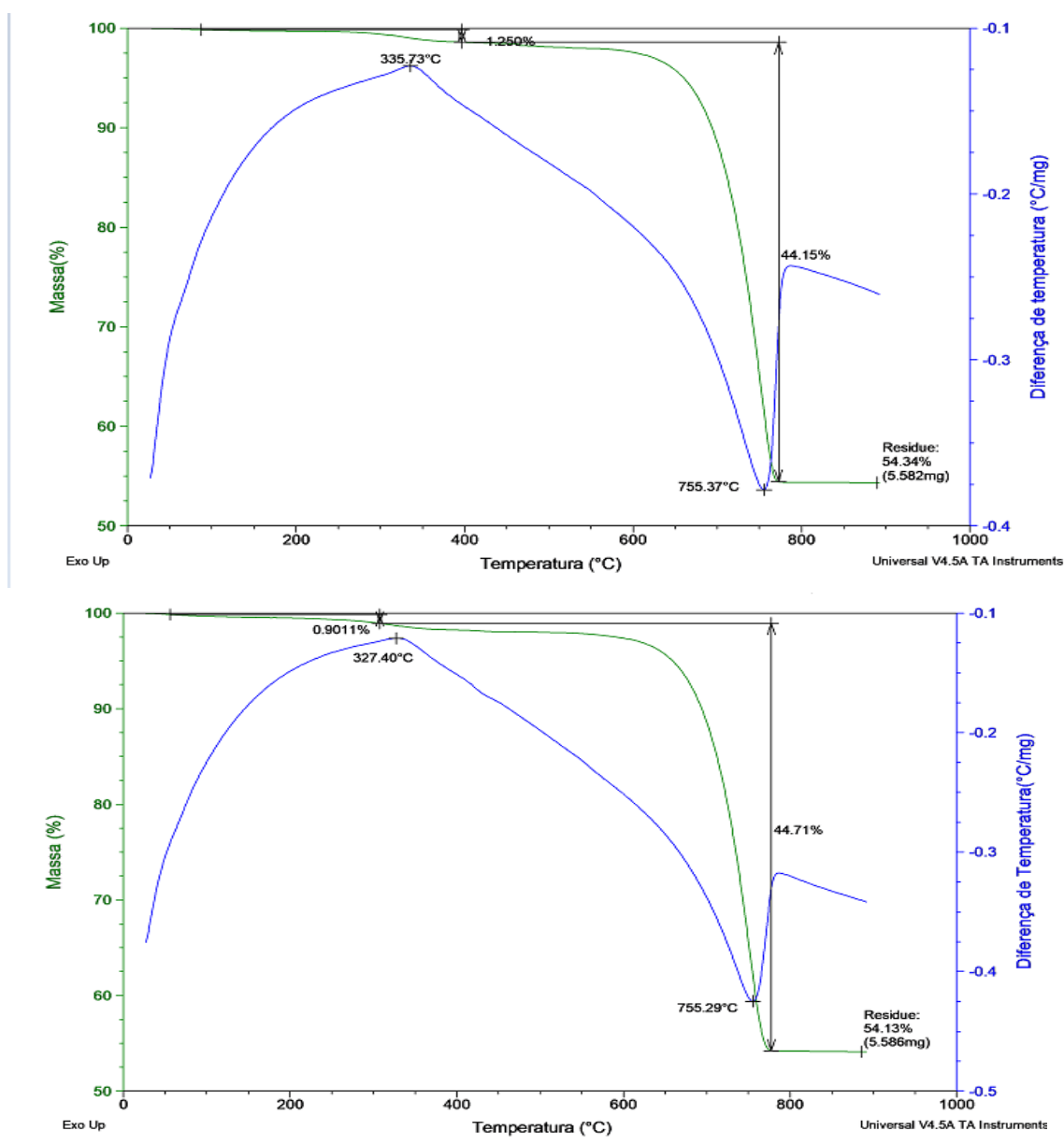


Figura 12: TG do CM e do SM.

Essas três etapas de perda de massa não se repetem nas amostras processadas termicamente, pois são amostras que passaram por limpeza para remoção de proteínas, e em temperaturas mais elevadas a matéria orgânica é oxidada.

Todas as amostras processadas em 270 °C apresentaram o mesmo comportamento térmico, com 2 etapas de perda de massa. A primeira anterior a 325 °C referente a perda de água livre, ligada e oclusa no material. A segunda com pico endotérmico em aproximadamente 755 °C referente a decomposição dos carbonatos. Conforme figura 13 e 14:

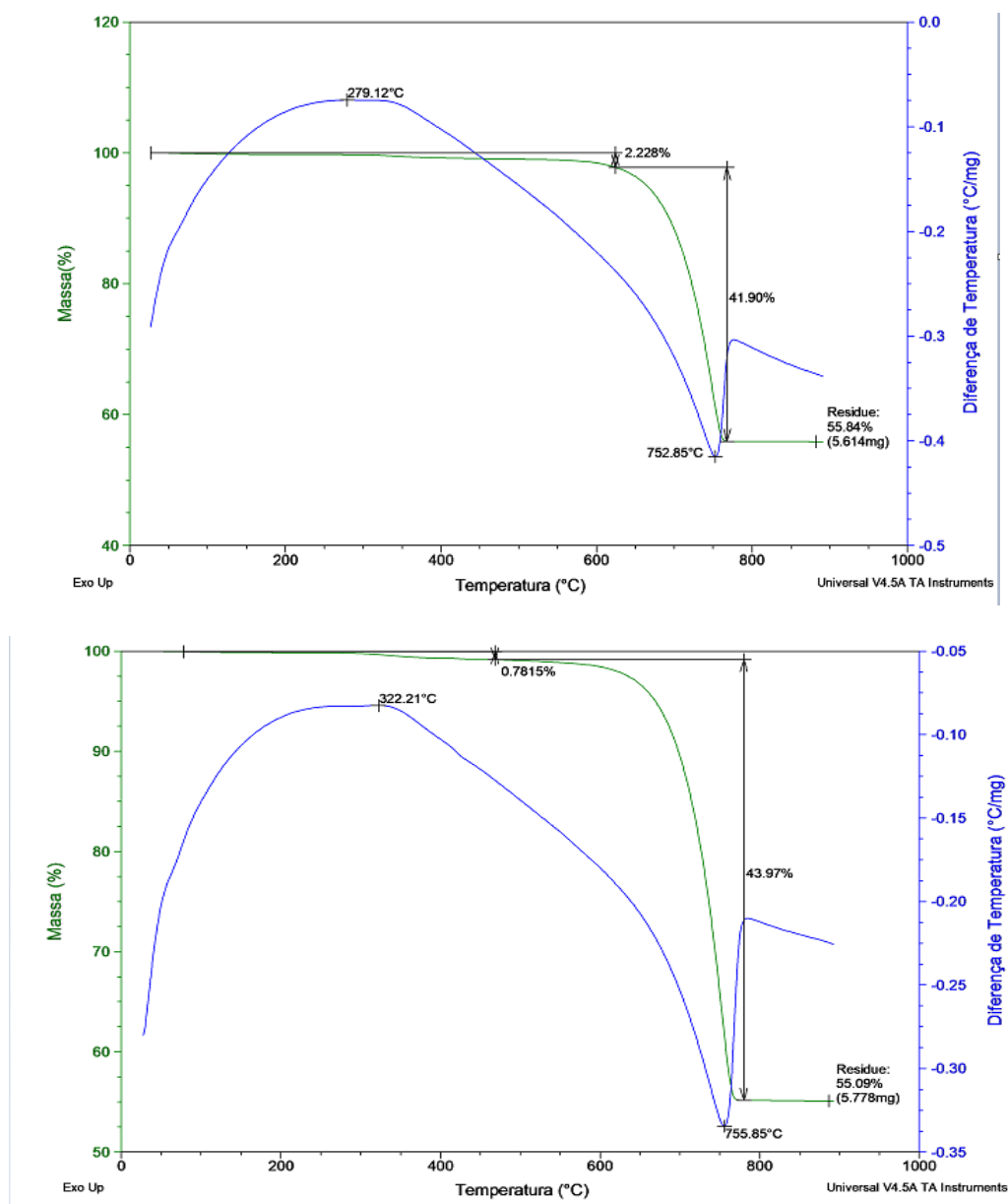


Figura 13: TG do FornoC2702 e FornoS2702.

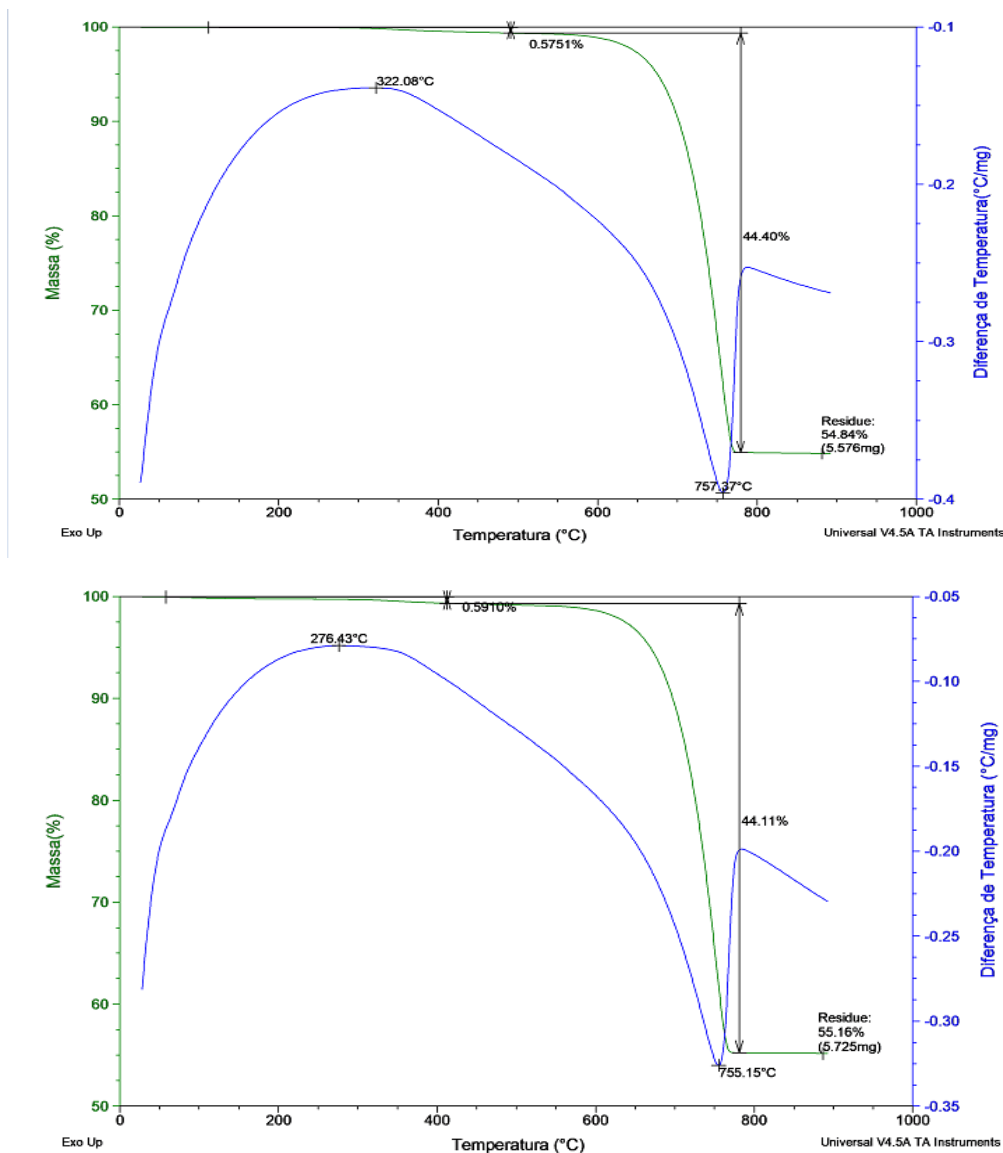


Figura 14: TG do FornoC2704 e FornoS2704.

Para as amostras processadas em mufla a 550 °C por 2 horas, verifica-se uma única perda de massa (43,86%, conforme figura 15) compatível com a massa molar do CO_2 , 44,01 g/mol. O que indica que nesse tipo de processamento, o carbonato de cálcio está estável e preservado até a temperatura de 757,12 °C, onde a curva DTA apresenta um pico endotérmico.

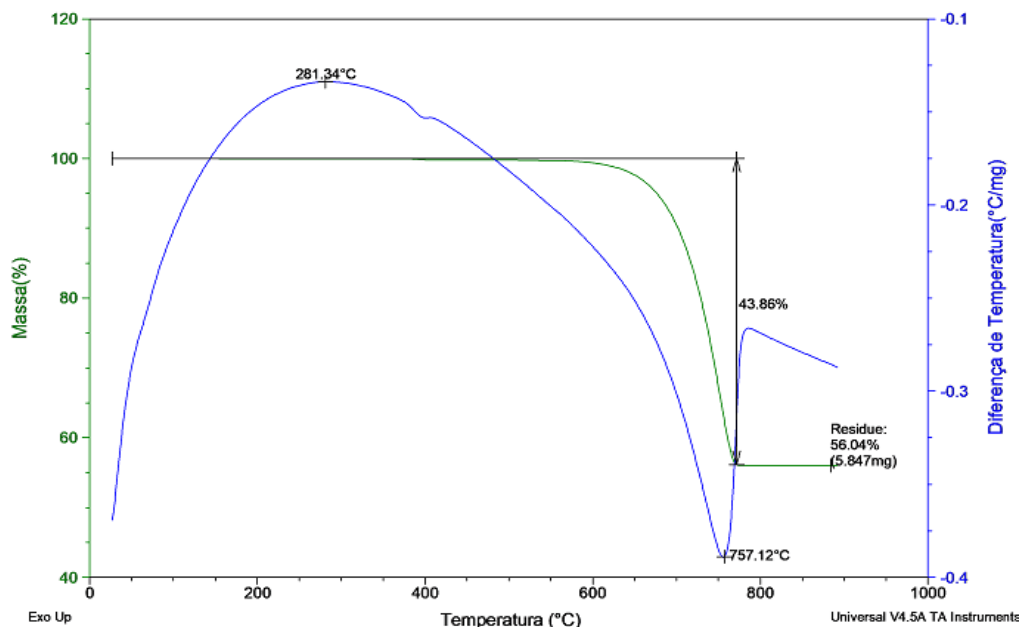
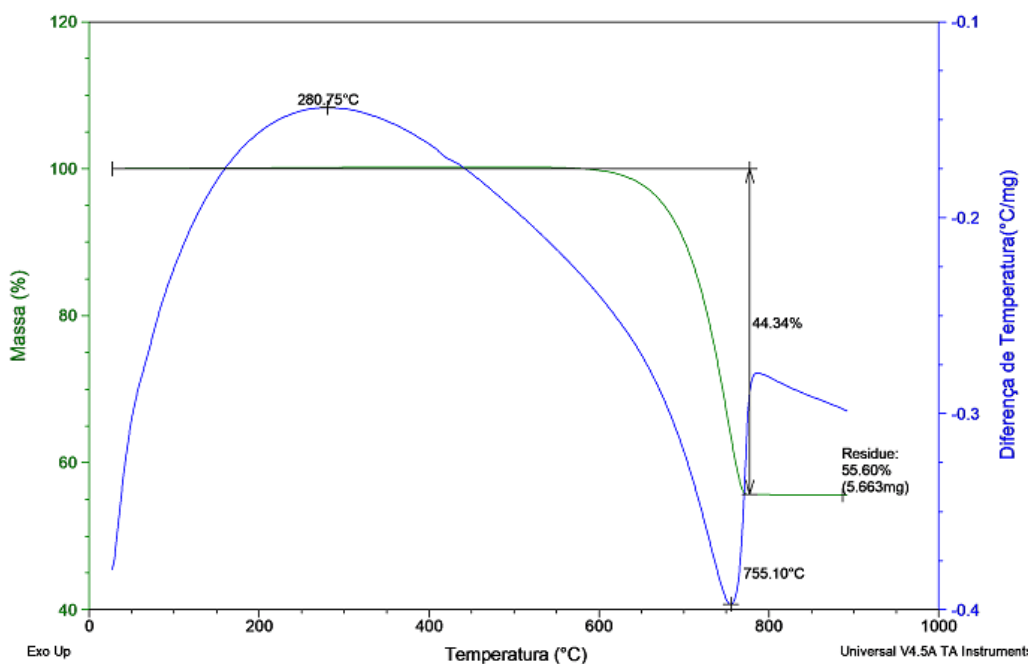


Figura 15: TG do MuflaC5502.

As curvas TG para as amostras processadas em 550 °C por 4 horas também verifica-se uma única etapa de perda de massa em aproximadamente 754 °C, com perda de 44,15%. Isso significa que 2 horas de processamento são suficientes para tratamento térmico do material. A vantagem do processamento em 550 °C em relação ao processamento em 270 °C é que existe a garantia da eliminação total de matéria orgânica.



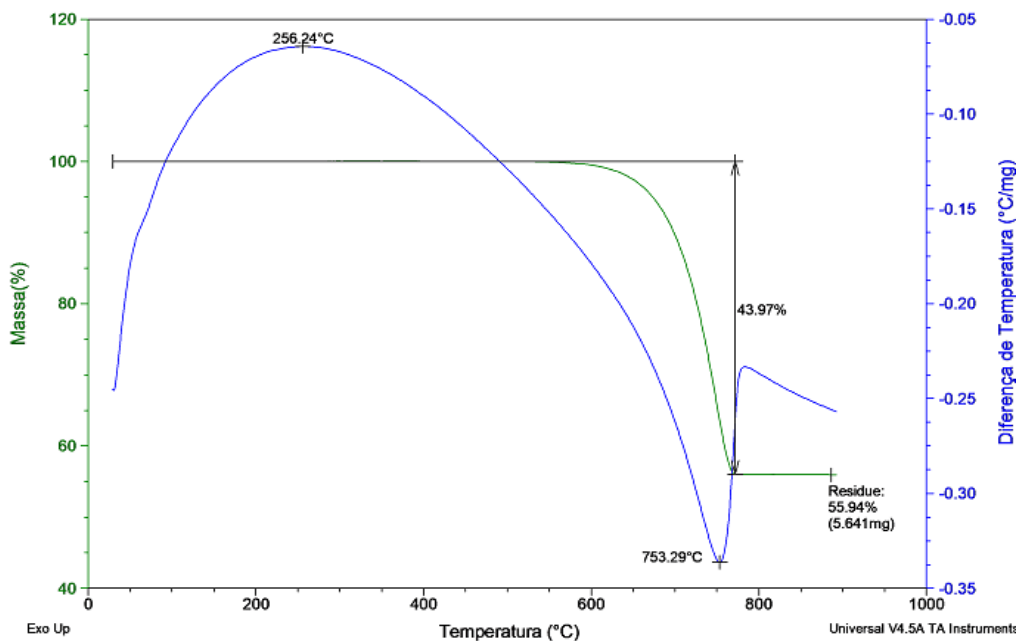
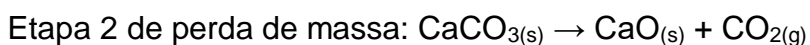
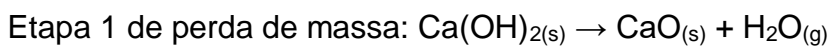


Figura 16: TG do MuflaC5504 e MuflaS5504.

A amostra processada a 800 °C em 2 horas apresenta um comportamento térmico com duas perdas de massa. A primeira em 419,69 °C compatível com decomposição de hidróxido de cálcio, e a segunda de decomposição de carbonato ainda não decomposto. O que confirma o indicativo de DRX em que 2 horas de processamento é tempo insuficiente para a conversão de carbonato em óxido.



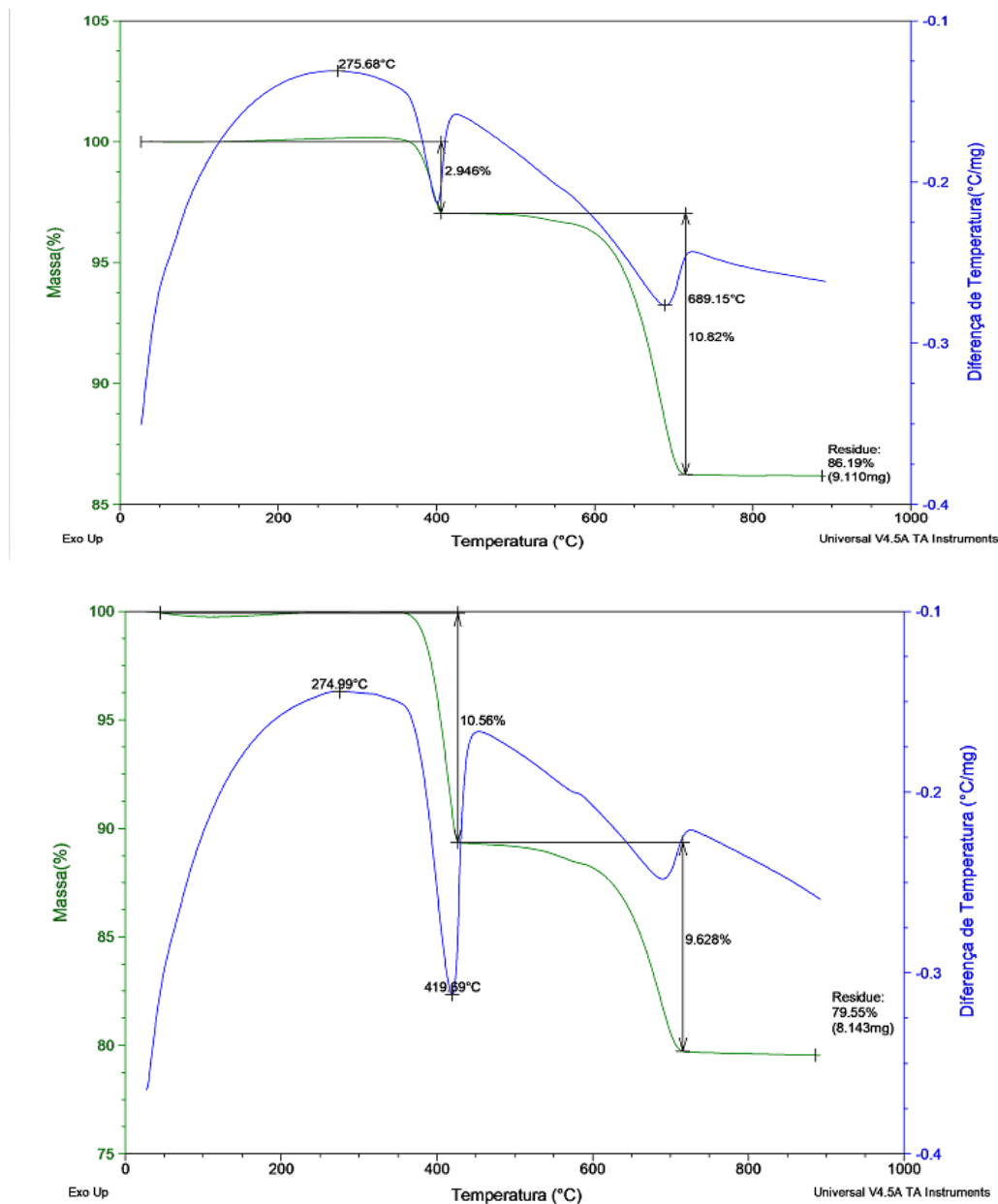


Figura 17: TG do MuflaC8002 e MuflaS8002.

Comparando os resultados com MEDEIROS, M et al (2015). Observa-se, perda inicial de água e posterior formação de hidróxido. A decomposição endotérmica a 408,76 °C é atribuída a quebra do Ca(OH)_2 e formação de CaO . A perda restante de massa de 0,8654% refere-se a decomposição de pequena quantidade de CaCO_3 remanescente, não detectável pelo DRX.

O resíduo final é de 93,21% indicando que nessa amostra o percentual de óxido, já estável, é maior em relação a amostras anteriores, por consequência o percentual de cálcio também é maior.

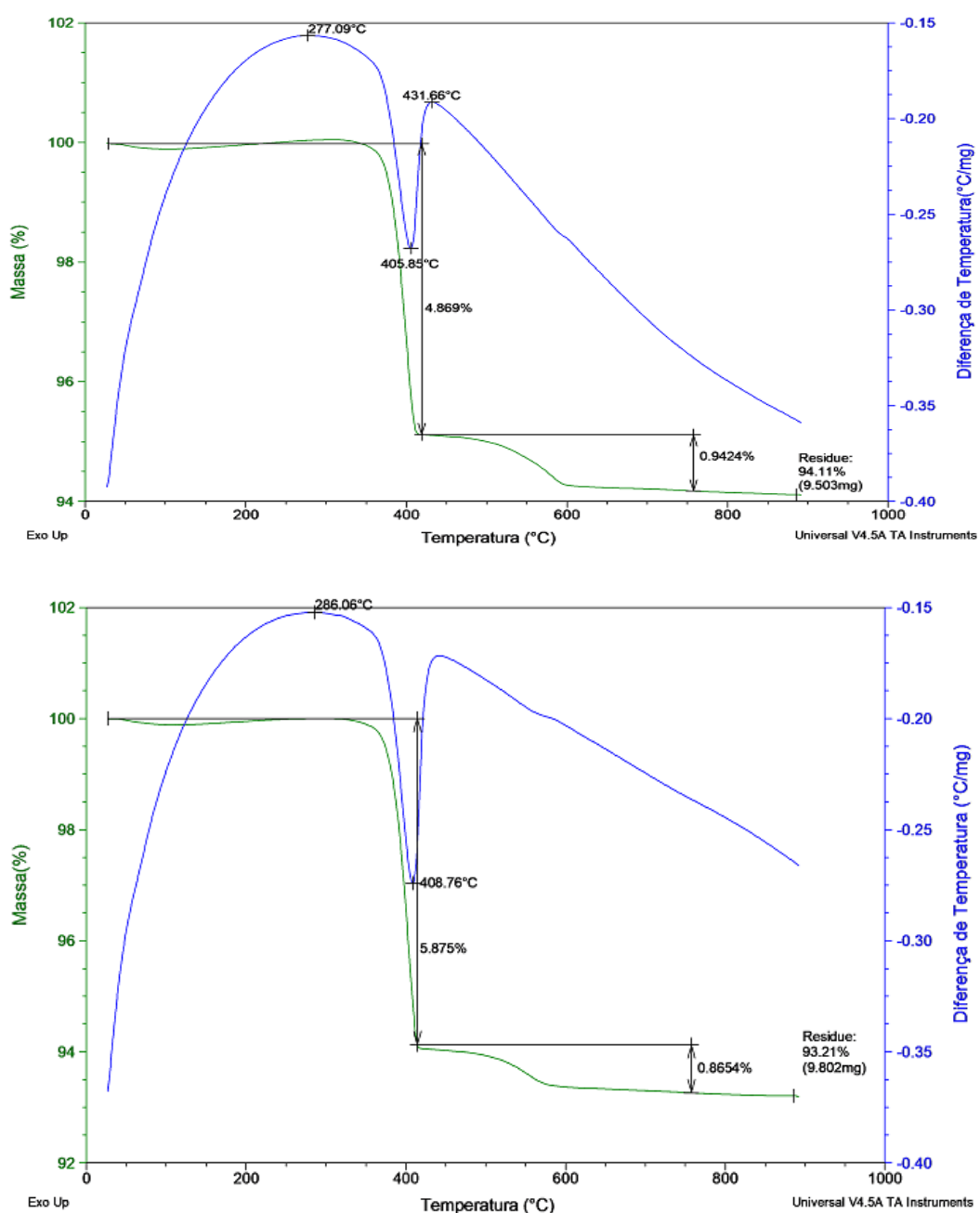


Figura 18: TG do MuflaC8004 e Mufla S8004.

Comparando os comportamentos térmicos com os dados de DRX, verifica-se a coerência das fases (em DRX) encontradas em cada amostra com as moléculas liberadas nas perdas de massa.

Com isso pode-se dizer que os tratamentos térmicos mais eficientes dependem do objetivo futuro de aplicação do material.

- Se o objetivo é preservar os carbonatos originalmente presentes nas cascas, o processamento em 550 °C por 2 horas é suficiente para garantir

material com pureza elevada, sem a presença de umidade ou compostos orgânicos;

- Entretanto se objetivo for obtenção de material com maior %Ca, o tratamento em 800 °C por 4 horas foi o mais eficiente com a formação de óxido de cálcio.

Já o valor da % de resíduo final das análises de TG mostram que os métodos em 270° C, 550°C, as com e sem micro ondas in natura tiveram uma porcentagem mais próxima do teórico 56,05%(cálculos do valor teórico abaixo), no entanto as 800°C tiveram uma porcentagem maior 79,55% e 86,19% para as de 2 horas, e 93,21% e 94,11% para as de 4 horas que tiveram um valor maior, também perdendo menos quantidade de amostra. (Figura 18). Dados no Tabela 5.

Tabela 5: Quantidade de resíduo %.

CÓDIGO	REAL (%)
SM	54,13
FORNOS2702	55,09
FORNOS2704	55,16
MUFLAS5502	-
MUFLAS5504	55,94
MUFLAS8002	79,55
MUFLAS8004	93,21
CM	54,34
FORNOC2702	55,84
FORNOC2704	54,84
MUFLAC5502	56,04
MUFLAC5504	55,60
MUFLAC8002	86,19
MUFLAC8004	94,11

Cálculo do valor teórico do resíduo:

100,12 g/mol CaCO_3 -----56,12 g/mol CaO

10,0530 mg (de uma das amostras) ----- X mg

X= 5,6349 mg de CaO na amostra após tratamento térmico.

10,0530 mg----- 100%

5,6349 mg-----Y% (teórico)

Y=56,05% de rendimento.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com o que foi trabalhado durante esses dez meses de projeto, percebe-se que a casca de ovos de galinha tem um alto teor de cálcio, que pode ser utilizado como subproduto para nutrição de pessoas e animais, correção de solo entre outras finalidades de mera importância. Salientando também a utilização de um resíduo doméstico que é pouco utilizado pela maior parte da população e acaba sendo rejeitado na maioria das vezes.

Obteve-se a quantificação do teor de cálcio pelo método de volumetria de EDTA, o qual teve um resultado de 37,68 %Ca²⁺. Efetuou-se três métodos de limpeza para a retirada do material protéico das cascas de ovo, a limpeza com melhor desempenho foi a NaClO a 70 °C, evidenciando a menor modificação do tamanho do cristalito do material.

Os métodos de processamento térmico foram divididos em quatorze amostras, o que mais se destaca pelos métodos de TGA e DRX para garantir uma pureza elevada sem presença de umidade ou compostos orgânicos, foi o em forno mufla 550 °C por 2 horas. Já quando se trata de obtenção de material com maior %Ca, o tratamento que melhor se destaca é em mufla 800 °C por 4 horas.

Para realização de todo este projeto houve dificuldade especialmente na delonga dos resultados dos processos de DRX e TGA, que foram levados para análise na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), além dos próprios métodos de processamento térmico feitos no Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia (IFSC) Campus São Miguel do Oeste. O método de moagem foi outro elemento de retardo, devido ser um processo manual que exigiu tempo e esforço das operadoras. Porém, apesar de todos esses procedimentos, percebeu-se uma maior abrangência em conhecimentos novos por parte das discentes.

O referido trabalho pode ter uma extensão voltada para parte de incorporação e nutrição para suplementação animal, devido ao alto teor de cálcio presente na casca do ovo. Na rações para aves, por exemplo o cálcio é usualmente implementado na forma de carbonato de cálcio que é proveniente do calcário, sendo um processo de extração complicado, e é por esse motivo

que este projeto foi estudado para então facilitar a extração do cálcio nas cascas de ovos.

É necessário que, para a suplementação animal seja também testado os teores de pH da ração após a incorporação da farinha de cascas de ovo, para que assim o animal não tenha problemas na digestibilidade desta ração. Além disso deve-se avaliar a qualidade desse material após a inserção da farinha.

Para que se tenha todos os resultados de qualidade e pH, pode ser pensado um futuro projeto avaliando assim se esses métodos de integração são realmente eficazes, sendo feitos testes com animais que consumirão esse produto para então analisar se realmente o referido suplemento conseguiu suprir as necessidades do animal com o devido teor de cálcio.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABPA - Associação Brasileira de Proteína Animal. **Relatório Anual de 2018**. Disponível em <<http://abpa-br.com.br/storage/files/relatorio-anual-2018.pdf>>. Acesso em 03 abr. de 2019.

ALCÂNTARA, J.B. **Qualidade Físico-química de Ovos Comerciais: Avaliação e Manutenção da Qualidade**, Goiânia 2012. Disponível em <https://ppgca.evz.ufg.br/up/67/o/SEMINARIO_2_juliana.pdf?1352294854>. Acesso em 03 abr. de 2019.

ANDRIGUETTO, J.M et al. **Nutrição animal: As bases e os fundamentos da nutrição animal**. Volume 1, Editora Nober, São Paulo, 2002.

BERTECHINI, A. G. **Nutrição de Monogástricos**. 2ª edição, 1ª reimpressão. Editora UFLA, Lavras-Minas Gerais, 2013.

BORON, L. **Citrato de cálcio da casca do ovo: biodisponibilidade 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, 2004.

BROSTOW, W. et al. **Synthesis of hydroxyapatite from eggshells**. p. 128-134, 1999.

CARVALHO, B.R. et al. **Galinhas poedeiras: Desenvolvimento genético da poedeira moderna**. 1ª edição. Aprenda Fácil Editora Viçosa, Minas Gerais, 2017.

CAVALHEIRO E.T,G. et al. **Termogravimetria: Um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos**. Quím. Nova vol.32 no.6 São Paulo, 2009.

CIENFUEGOS, F; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2000.

COUTO, H. R. **Fabricação de rações e suplementos para animais: Gerenciamento e tecnologias**. 2ª edição. Aprenda Fácil Editora Viçosa, Minas Gerais, 2012.

FAO. **Fao Statistical Yearbook 2013**. World Food and Agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, p. 307, 2013.

FIALHO, E. T; BARBOSA, H.P, et al. **Avaliação nutricional de algumas fontes de suplementação de cálcio para suínos-biodisponibilidade e desempenho**. Revista da Sociedade Brasileira de Zootecnia, v.21, n.5, p.891-905, 1992.

GERALDO, A. **Níveis de cálcio e granulometria do calcário para frangas de reposição**. Dissertação de mestrado em Zootecnia, 2003, p.114. Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG.

GERGOLETTI, I. F. **Produção de alimentos: uma análise comparativa de cenários na perspectiva da sustentabilidade ambiental**. Santa Bárbara d'Oeste, 2008.

GUEGUEN, L. La disponibilité du calcium des aliments. **Cahiers nutrition dietetic**. V.25, p.233-236, 1990.

LOURENÇO, F. F et al. **Qualidade no processo de produção de rações para aves e suínos em propriedades rurais**. Editora CRV, Curitiba-Paraná, 2011.

MAYNARD, L.; LOOSLI, J.; HENTZ, H. et al. **Nutrição animal**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos S.A., 1984. 726p.

MEDEIROS, F.M, ALVES, M.G.M. **Qualidade de Ovos Comerciais**. Artigo 257, volume 11, número 04, p.3515-3524. Revista Eletrônica Nutritime, julho/agosto 2014.

MEDEIROS; M.H. et al. **Pozolanas de elevada reatividade: uma avaliação crítica do ensaio de Índice de Atividade Pozolânica(IAP) com cal usando Difração de Raio X**. Ambient. constr. vol.15 no.3 Porto Alegre July/Sept. 2015.

MILDBRADT, B. G. et al. **Casca de Ovo Como Fonte de Cálcio para Humanos: Composição Mineral e Análise Microbiológica**. Ciência Rural, v. 45, n. 3, p. 560-566, 2015.

NEVES, M.A., **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, 1998.

ONU, United nations, Department of economic and social affairs. The United Nations, Population Division, Population Estimates and Projections Section, 2012.

PERES, A. P; WASZCZYNSKYJ, N. **Farinha de casca de ovo: determinação do teor de cálcio biodisponível**. Visão Acadêmica, Curitiba. Volume 11, n.1, 2010.

REIDE, L.; WEBER, C. W. **Disponibilidade de cálcio e composição de suplementos de cálcio, grau de alimentação minerais**. Poultry Science, v.55, p.695-712, 1972.

RODRIGUES, A.S et al. **Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio.** Rev. Virtual Quim, vol 9, n. 2, p.596-607, 2017.

ROSA, G. et al. **Química analítica-práticas de laboratório.** Editora Bookman. São Paulo, 2013.

SÁ, L.M et al. **Exigência nutricional de cálcio e sua biodisponibilidade em alguns alimentos para frangos de corte, no período de 1 a 21 dias de idade.** R.Bras. Zootec, v.33, n.1, p.157-168, 2004.

SAMPAIO, J.A et al. **Calcário e Dolomito.** Capítulo 16, Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2008, 2a Edição.

STADELMAN, W. J. **The preservation of quality in shell eggs.** In: Egg science and technology. 4th ed. Westport, Conn.: AVI Publishing, p. 67-79, 1995.

UNDERWOOD, E.J. **Los minerales en la nutrición del ganado.** Zaragoza: Acribia, p.210, 1981.