

CARACTERIZAÇÃO DE CASCA DE OVO DE AVESTRUZ PARA SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA

L. B. Caliman (1); S. N. Silva (2); J. R. M. Ferreira (3); G. Modesto; V. P. Della (1)

Av. Vitória, 1729, Jucutuquara, 29040-780, Vitória – ES; lcaliman@ifes.edu.br

(1) Instituto Federal do Espírito Santo - IFES;

(2) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG

(3) Centro de Prevenção e Tratamento de Toxicômanos (CPTT) - Secretaria Municipal de Saúde de Vitória (SEMUS)

RESUMO

O objetivo principal deste estudo é investigar a possibilidade de utilização da casca de ovo de avestruz como matéria-prima alternativa para a síntese de Hidroxiapatita, biomaterial de grande importância médica devido a sua grande biocompatibilidade com sistemas biológicos. Para utilização da casca de ovo, a mesma, que é basicamente constituída por matéria orgânica e carbonato de cálcio, é calcinada dando origem ao óxido de cálcio (CaO) que será utilizado no procedimento experimental. O CaO é submetido a uma reação de fosfatação em condições adequadas para que se obtenha a razão Ca/P da Hidroxiapatita estequiométrica. O material de partida bem como o produto obtido são caracterizados por Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X e análises térmicas e os resultados preliminares já indicam que a utilização da casca de ovo de avestruz como fonte de cálcio permite a obtenção da Hidroxiapatita sem complicação desde que definida uma rota experimental adequada.

Palavras chaves: Hidroxiapatita, Casca de Ovo de Avestruz, Reciclagem.

INTRODUÇÃO

Famoso pelo seu tamanho, o ovo do avestruz (*Struthio camelus*) é o maior dentre as aves, com peso médio de 1,5 kg, dimensões de aproximadamente 16x12 cm e com casca de espessura média de 2 mm. Com estas características, esses ovos são fortes o suficiente para suportar uma força de até 55 kg e resistir aos ataques de quase todos os predadores devido à resistência mecânica da casca ⁽¹⁾. A Figura 1 compara o tamanho da casca de ovo de avestruz (COA) com uma casca de ovo de galinha, podendo-se observar a grande diferença nas dimensões.

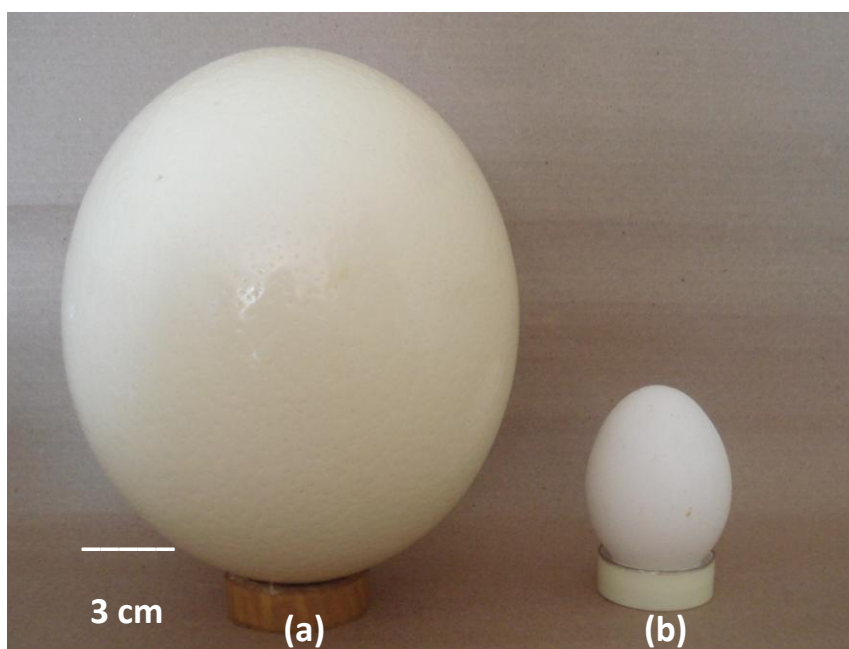


Figura 1 - Fotografia de ovos: (a) de avestruz, (b) galinha.

A composição das cascas de ovos varia ligeiramente de uma espécie de ave para a outra, mas no geral são constituídas por uma matriz mineral de aproximadamente 97% em peso e o restante é matéria orgânica ⁽¹⁾. A principal fase mineral presente em todas as cascas de ovos é a calcita, fase trigonal do carbonato de cálcio e o polimorfo mais estável a temperatura ambiente ⁽²⁾. Na COA, além de 97,4% de carbonato de cálcio, a matriz mineral também é composta por 1,9% de fosfato de magnésio e 0,7% de fosfato tricálcico ⁽¹⁾.

Por favorecerem a proliferação microbiana, as cascas de ovos tornam-se um resíduo industrial potencialmente poluente, por isso, buscam-se várias formas de

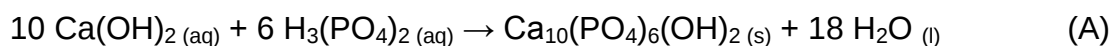
reaproveitá-las, desde utilização como fertilizantes para o solo até a síntese de novos materiais de maior valor agregado ⁽³⁾. Dentre estas possibilidades de reaproveitamento revisadas na literatura destaca-se a obtenção de Hidroxiapatita, um importante fosfato de cálcio que é uma das biocerâmicas mais utilizadas em aplicações médicas e dentárias.

A utilização do carbonato oriundo de cascas de ovos como fonte de íons cálcio na síntese de Hidroxiapatita (HAP) já foi relatado em diversos estudos ao longo dos últimos anos ^{(3),(4),(5),(6),(7)}. Esses estudos demonstraram a possibilidade de obtenção de HAP de alta pureza utilizando a casca de ovo de galinha como fonte de cálcio na rota sintética, o que agrega valor ao resíduo, resolve o problema ambiental e proporciona a obtenção de HAP de qualidade por um preço mais baixo que o do mercado.

Existem muitas técnicas que podem ser utilizadas para se preparar a HAP, desde reações em estado sólido até reações por via úmida. Dentre todos os métodos disponíveis, a precipitação por via úmida é o mais popular devido a sua simplicidade, baixo custo e fácil aplicação na produção industrial ⁽⁵⁾. Nessa rota sintética a temperatura não excede 100°C e cristais nanométricos podem ser obtidos. A cristalinidade e a razão Ca/P dependem diretamente das condições de preparo e na maioria dos casos essa última apresenta-se menor do que a da HAP estequiométrica, que é de 1,67 ^{(8),(9)}.

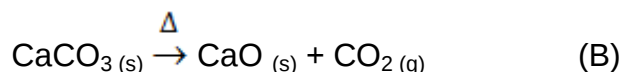
O método de precipitação por via úmida pode dar-se por meio de uma reação entre sais que contenham o grupo fosfato e o íon cálcio ou então por uma reação ácido-base ⁽¹⁰⁾. Desses, destaca-se a reação ácido-base devido a sua ampla utilização por boa parte da comunidade científica e a sua conveniente aplicação industrial, já que apresenta como subproduto da reação apenas água, não sendo necessários tratamentos posteriores de purificação ⁽¹⁰⁾. Além disso, os reagentes utilizados são de baixo custo e de fácil acesso.

A reação ácido-base consiste basicamente na adição gota a gota de ácido fosfórico, H₃PO₄, na suspensão de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, em agitação, conforme a reação (A):

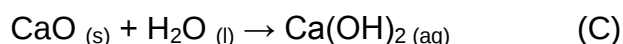


Através deste método é possível obter como produto final partículas de HAp menores que 1 µm e cristalinidade similar ao tecido ósseo ⁽¹⁰⁾.

Para inserção do resíduo na rota sintética, o mesmo é aproveitado na forma de CaO proveniente da calcinação da COA, conforme a reação (B):



Esse CaO, por ser altamente instável em meio aquoso, dá origem ao Ca(OH)₂ que será utilizado na reação de precipitação. A reação de obtenção do Ca(OH)₂ a partir de CaO é dada conforme a equação (C):



Assim, os reagentes a serem utilizados na rota sintética da HAp são: ácido fosfórico reagente comercial e o Ca(OH)₂ preparado a partir do óxido de cálcio obtido da COA.

Baseado na rota experimental planejada para trabalhos futuros, o presente trabalho teve como finalidade investigar o potencial e a limitação tecnológica do aproveitamento da COA como precursor de CaO para síntese de HAp.

MATERIAIS E MÉTODOS

As cascas de ovos de avestruz utilizadas nesse trabalho foram cedidas pela Fazenda Santa Esmeralda Struthio, que está localizada na cidade de Aracruz, no Estado do Espírito Santo.

As cascas de ovos foram fragmentadas em pedaços menores, estes foram submetidos à moagem em Moinho Almofariz Pistilo (Marconi, modelo MA590) e o pó da COA foi submetido a uma caracterização inicial através de análises de Difração de Raios X (DRX) (difratômetro Shimadzu, modelo 6000) e Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) simultâneas (TA Instruments, modelo

SDTQ600), para o conhecimento de suas características quanto à composição cristalográfica e comportamento térmico.

Logo após, de acordo com os resultados obtidos através da análise ADT/TG foi estabelecido um ciclo de aquecimento em mufla (Fornitec, Modelo 355L) em dois estágios para a COA:

- (1) A 500°C por 3 horas
- (2) A 800°C por 3 horas

Depois de calcinada, a amostra foi analisada por DRX para confirmar a total conversão do carbonato presente na casa em óxido.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 apresenta fotos da COA *in natura*. Pode-se observar claramente a porosidade da casca que serve para permitir a troca gasosa com o meio externo durante a formação do embrião. Observa-se também o orifício por onde foi retirado o conteúdo do ovo e a espessura da casca que é de aproximadamente 2 mm.

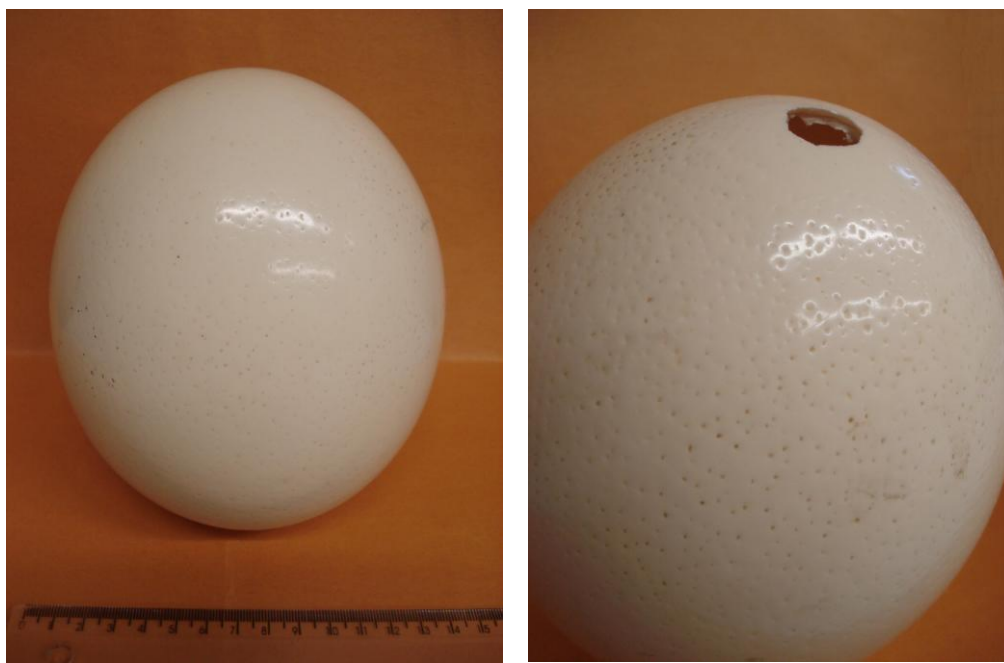


Figura 2 – Fotografia da Casca de Ovo de Avestruz mostrando a porosidade da casca, sua espessura e o orifício por onde o conteúdo foi removido.

Amostras representativas de COA moída foram selecionadas para a realização dos procedimentos experimentais referentes à caracterização.

No difratograma de raios X da COA, Figura 3, observa-se que esta apresenta um difratograma normalmente associado a fases cristalinas bem definidas, isto é, apresenta picos característicos da substância sendo analisada. Pela coincidência dos picos assinalados (C) pode-se determinar que essa substância trata-se da Calcita, um polimorfo do CaCO_3 (ICDD, 86-2334), componente majoritário das cascas de ovos das aves. Os componentes minoritários não apresentaram picos significativos no difratograma.

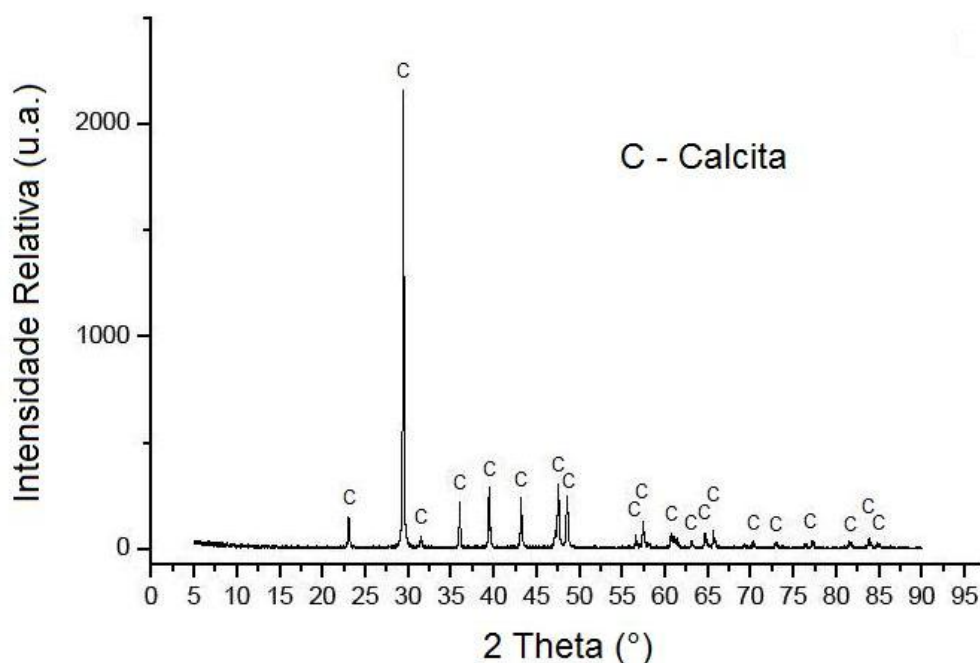
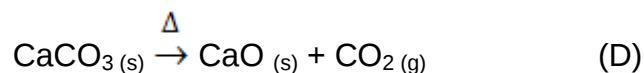


Figura 3 - Difratograma de raios X da casca de ovo de avestruz *in natura*.

O resultado da análise térmica permitiu acompanhar as mudanças de comportamento e massa da amostra em função da temperatura em comparação com o material padrão e assim pode-se visualizar onde ocorreram as transformações na amostra.

Através da curva sólida correspondente a TG na Figura 4 pode-se verificar que a COA apresenta uma perda de massa de aproximadamente 3,6%, conforme calculado pelo software do aparelho de análise, até 500°C devido à volatilização da matéria orgânica e perda de água adsorvida. Entre 600 e 800°C houve uma

considerável perda de massa (aproximadamente 43%), referente à decomposição do CaCO_3 e consequentemente, perda de CO_2 , conforme a reação (D) abaixo:



A partir de 800°C a curva manteve-se constante, não apresentando alterações adicionais, sinal de que um aumento de temperatura até o limite máximo estudado (1100°C) não provoca mais perdas de massa nesse material.

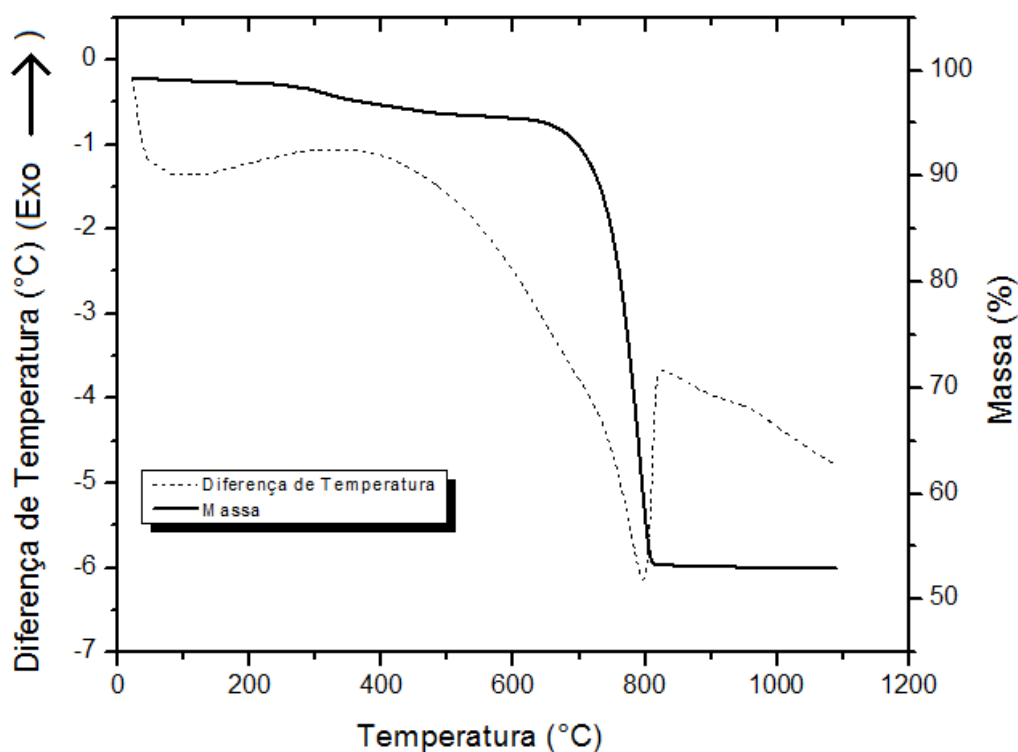


Figura 4 – Análise termogravimétrica e diferencial da casca de ovo de avestruz *in natura*.

Semelhantemente a curva de TG (sólida) a curva da ATD (pontilhada) também apresentou variação entre 200 e 600°C devido à volatilização da matéria orgânica.

Também entre 600 e 800°C observa-se uma maior variação na diferença de temperatura, uma reação endotérmica (descida da curva), resultado da perda de CO_2 inerente a decomposição do CaCO_3 . Para a liberação de CO_2 é necessário fornecer calor ao CaCO_3 e esse calor será utilizado para a decomposição. O calor fornecido à amostra pelo aumento de temperatura do sistema está sendo utilizado

na reação e não para aquecer a amostra, o que faz com que a amostra fique com a temperatura menor do que o padrão, o que causa a descida brusca da curva nesse intervalo.

Com base nas informações obtidas pelas análises térmicas, foi elaborada uma primeira sugestão de ciclo de tratamento térmico para a COA.

A etapa de queima estabelecida para este trabalho teve como objetivo converter o CaCO_3 existente na COA *in natura* em CaO e remover a maior quantidade possível de matéria orgânica por combustão, aumentando o percentual de óxido.

Estipulou-se as temperaturas de 500 e 800°C com patamar de queima de 3 horas para cada uma, pois de acordo com a curva termogravimétrica apresentada pela COA *in natura*, Figura 4, acima de 800°C não há mais perda de massa, o que comprova a total oxidação do carbonato presente na COA.

No primeiro teste de queima da COA obteve-se um pó fino de coloração branca que teoricamente se trata de óxido de cálcio. A Figura 5 traz uma fotografia para comparação da coloração e granulometria aparente entre a COA calcinada e a não calcinada.



Figura 5 - Fotografia da casca de ovo de avestruz moída: (a) antes da calcinação e (b) depois da calcinação.

A COA moída, Figura 5 (a) apresenta coloração levemente amarelada, assim como a casca original, e os grânulos obtidos após sua moagem apresentam-se mais grosseiros que o pó obtido após a calcinação, Figura 5 (b).

A análise de DRX realizada, Figura 6, confirma a conversão total do carbonato em óxido (ICDD, 37-1497) já que não apresenta picos referentes ao CaCO_3 , conforme pode ser comparado com o difratograma da casca *in natura*, Figura 3.

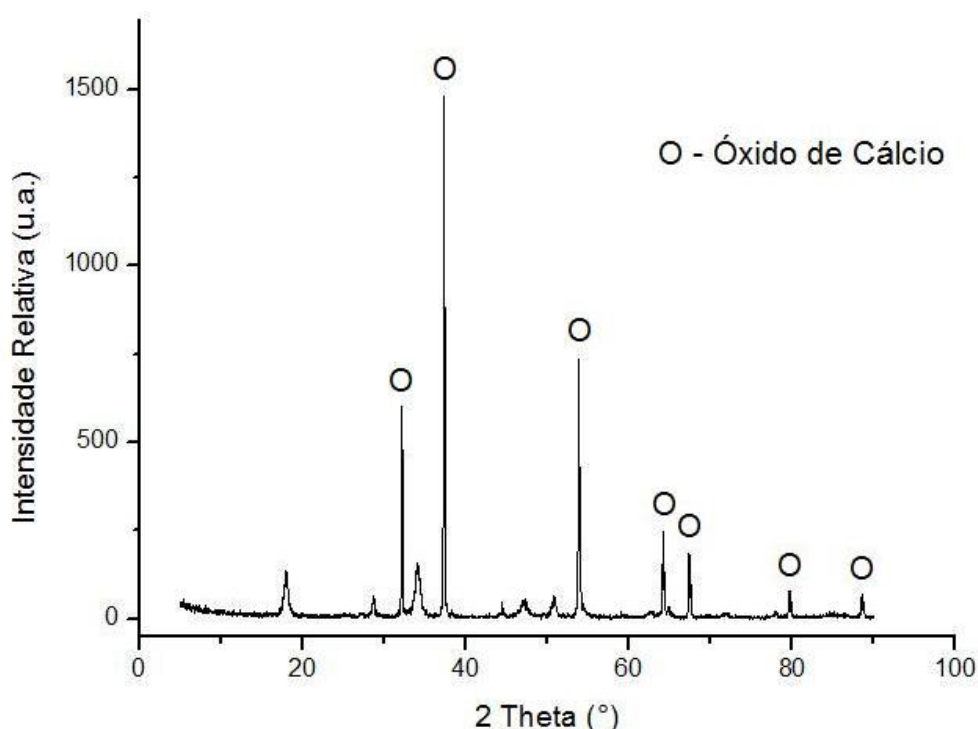


Figura 6 – Difratograma de raios X da casca de ovo de avestruz calcinada.

Apesar do sucesso da conversão, o DRX da casca calcinada mostra a presença de picos relativos a fases não identificadas até o presente momento. Esses picos podem ter sido o resultado de contaminações devido a manipulação incorreta da amostra ou então pela utilização de cadinhos contaminados para a calcinação.

Embora o ciclo de queima proposto tenha alcançado o resultado esperado, este é muito longo e dispendioso de energia. Por isso, para os próximos testes de calcinação, será utilizado um patamar mais curto a uma temperatura mais alta, no caso 800°C por 3 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min, temperatura na qual de acordo com a TG e ATD realizadas, todas as transformações da amostra já

ocorreram. Espera-se, portanto, que o patamar de 3 horas seja suficiente para conversão de todo o carbonato de cálcio em óxido.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, a COA se constitui uma excelente fonte de íons cálcio devido ao seu alto teor de carbonato de cálcio, poucas impurezas e fácil conversão em óxido.

O procedimento de obtenção do óxido precisa ser investigado para evitar a presença de contaminantes no produto final.

O CaO obtido pelo procedimento descrito nesse trabalho será utilizado nas etapas seguintes do trabalho para síntese de Hidroxiapatita conforme o procedimento experimental descrito, o método da precipitação por via úmida.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo financiamento da bolsa de mestrado.

À Fazenda Santa Esmeralda Struthio pelo fornecimento das cascas de ovos de avestruz utilizadas nesse trabalho.

Ao LABPETRO do Departamento de Química da UFES e ao Laboratório de Análises do Departamento de Engenharia Mecânica da UDESC pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS

- (1) DUPOIRIEUX, L.; Ostrich eggshell as a bone substitute: a preliminary report of its biological behaviour in animals – a possibility in facial reconstructive surgery. **British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**. No. 37, pg. 467–471, 1999.

- (2) NYS, Y.; GAUTRON, J.; GARCIA-RUIZ, J.M.; HINCKE, M.T.; Avian eggshell mineralization: biochemical and functional characterization of matrix proteins. **C. R. Palevol.** No. 3, pg. 549–562, 2004.

- (3) OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R.; Valorização de resíduos sólidos: cascas de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos. II **International Workshop - Advances in Cleaner Production**. São Paulo - Brasil, 2009.

- (4) RIVERA, E.M.; ARAIZA, M.; BROSTOW, W.; CASTAÑO, V. M.; DÍAZ-ESTRADA, J.R.; HERNÁNDEZ, R.; RODRÍGUEZ, J. R.; Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. **Materials Letters**. No. 41, pg. 128-134, 1999.

- (5) AHMED, S.; AHSAN, M.; Synthesis of Ca-hydroxyapatite Bioceramic from Egg Shell and its Characterization. **Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research**. No. 43(4), pg. 501-512, 2008.

- (6) NAYAR, S.; GUHA, A.; Waste utilization for the controlled synthesis of nanosized hydroxyapatite. **Materials Science and Engineering**. No. C29, pg. 1326–1329, 2009.

- (7) SANOSH, K.P.; MIN-CHEOL CHU; BALAKRISHNAN, A.; KIM, T.N.; SEONG-JAI CHO; Utilization of biowaste eggshells to synthesize nanocrystalline hydroxyapatite powders. **Materials Letters**. 2009. DOI:10.1016/j.matlet.2009.06.062.

- (8) SUCHANEK, W.; YOSHIMURA, M.; Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 1, p. 94 -117, 1998.

- (9) MENDES FILHO, Antonio Alves. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita e compósitos a partir de matéria-prima reciclada**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. 2006.

- (10) VOLKMER, Tiago Moreno. **Obtenção e caracterização de hidroxiapatita porosa pelo método *gelcasting* de espumas para uso como implantes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia, Área de Concentração: Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. 2006.

OSTRICH EGGSHELL CHARACTERIZATION FOR HYDROXYAPATITE SYNTHESIS

ABSTRACT

The goal of this study is to investigate the use of ostrich eggshell as an alternative raw material for hydroxyapatite synthesis, a biomaterial of great medical importance due to its high biocompatibility. Eggshells are mainly composed of organic matter and calcium carbonate, which is calcined and transformed into calcium oxide (CaO) that will be used in the experimental procedure. The CaO is used as calcium source in the wet precipitation route to obtain Hydroxyapatite. The raw material and the product obtained are characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, thermal analysis and preliminary results already indicate that the use of ostrich eggshells as a source of calcium allows the obtaining of Hydroxyapatite without complication if is defined an adequate experimental route.

Key-words: *Hydroxyapatite, Ostrich Eggshell, Recycling.*