



INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

"KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE"

Valorização de Resíduos Sólidos: Casca de Ovos como Matéria-Prima no Desenvolvimento de Novos Produtos

D. A. Oliveira¹, P. Benelli¹, E. R. Amante²

1. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

2. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, eamante@cca.ufsc.br

Resumo

Os ovos de galinha são amplamente utilizados na indústria de alimentos devido às suas propriedades tecnológicas. A industrialização gera um número expressivo de cascas, sendo ainda consideradas como resíduos, principalmente destinados à agricultura. A casca de ovo possui uma composição rica em sais minerais, servindo como base para as mais diversas indústrias. Apesar desta vantagem, é pouco valorizada. Este trabalho tem por objetivo reunir informações sobre as potencialidades tecnológicas da fração mineral e da membrana protéica da casca de ovos de galinha, que até o momento não são devidamente aproveitadas; bem como analisar a viabilidade econômica da implantação de indústrias capazes de processar estes resíduos, aumentando assim seu valor agregado, e dar uma idéia do impacto ambiental gerado.

Palavras-Chave: Casca de ovos, carbonato de cálcio, hidrolizado protéico, concentrado protéico, valorização de resíduos.

1 Introdução

O ovo considerado um alimento tão importante quanto o leite, altamente nutritivo e de fácil preparo. Representa uma fonte de proteína de alta qualidade e baixo custo, contendo muitos nutrientes como o ácido fólico, colina, ferro, selênio e vitaminas A, B, D, E e K. É também boa fonte de carotenóides antioxidantes, luteínas e zeaxantina (DAVIS; REEVES, 2002 apud BORON, 2004).

Hoje, 40% da produção de ovos têm origem nos países em desenvolvimento e apenas 20% nos países desenvolvidos. A produção mundial atual é de 59,2 milhões de toneladas, com a liderança cabendo à China com 41,1%. Estes valores não diferenciam a produção de ovos por finalidade, se destinados à incubação ou consumo, não sendo possível quantificar diretamente o volume destinado à industrialização (SIMONS, 2007.).

A industrialização de ovos (ovos em pó, líquidos, congelados, etc.) proporciona vantagens econômicas, extensão da vida útil do produto, facilidades no transporte e conservação, porém, gera um número expressivo de cascas, sendo ainda consideradas como resíduos. Sabendo-se que a casca representa 10% do peso do ovo, resíduo gerado corresponde a cerca de 5,92 milhões de toneladas por ano em todo o mundo.

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 ovo, 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).

A casca do ovo é uma rica fonte de sais minerais, servindo como base para desenvolvimento de produtos na indústria cosmética, suplementos alimentares, bases biocerâmicas, fertilizantes, implantes ósseos e dentários e como agente anti-tártaro em cremes dentais (MURAKAMI, 2006).

A membrana da casca é formada por glicoproteínas, constituídas de colágenos tipo I, V e X, úteis na produção de cosméticos. Também é formada de sulfato de queratana e dermatana, que são glicosaminoglicanos úteis na produção de colágenos e síntese de outros produtos, como quitina. Contém também ácido siálico, um sialo-oligossacarídeo que possui propriedades terapêuticas, no desenvolvimento de fármacos. Contém ainda enzimas bacteriolíticas, como a lisozima e a beta-N-acetil glucosaminidase, que alteram a resistência térmica bacteriana. Entre outros componentes da membrana estão os aminoácidos, como: lisina, prolina, alanina, cisteína e fenilalanina (BORON, 2004). Estas vantagens químicas das cascas do ovo ainda não foram suficientes para que fossem convertidas de resíduos a novos materiais. Considerando esta realidade e procurando contribuir com sugestões para a tomada de decisão de investidores ou processadores de ovos, este trabalho tem por objetivo reunir informações sobre as potencialidades tecnológicas da fração mineral e da membrana protéica da casca de ovos de galinha; bem como indicar a viabilidade econômica da implantação de indústrias capazes de processar estes resíduos, aumentando assim seu valor agregado, e analisar o impacto ambiental gerado. Será apresentado em forma de revisão bibliográfica, contemplando a caracterização do resíduo, alternativas de utilização deste material, utilizando como base de cálculo os volumes gerados em uma empresa processadora de ovos.

2 Caracterização do resíduo: casca de ovo

De acordo com Thapon e Bourgeois (1994) e Brake et al. (1997), a casca constitui uma barreira protetora, inclusive contra a penetração de microrganismos (BORON, 2004; NEVES, 1998).

No processamento industrial, a casca provém da etapa de quebra, que é feita automaticamente, onde o conteúdo do ovo é separado da casca (LANA, 2000) (Fig. 1).

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 pinto. 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).

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, 1% de fosfato de cálcio, 4% de substâncias orgânicas

e 1% de carbonato de magnésio. Thapon e Bourgeois (1994) e Hincke et al. (2000) citam valores similares e 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).

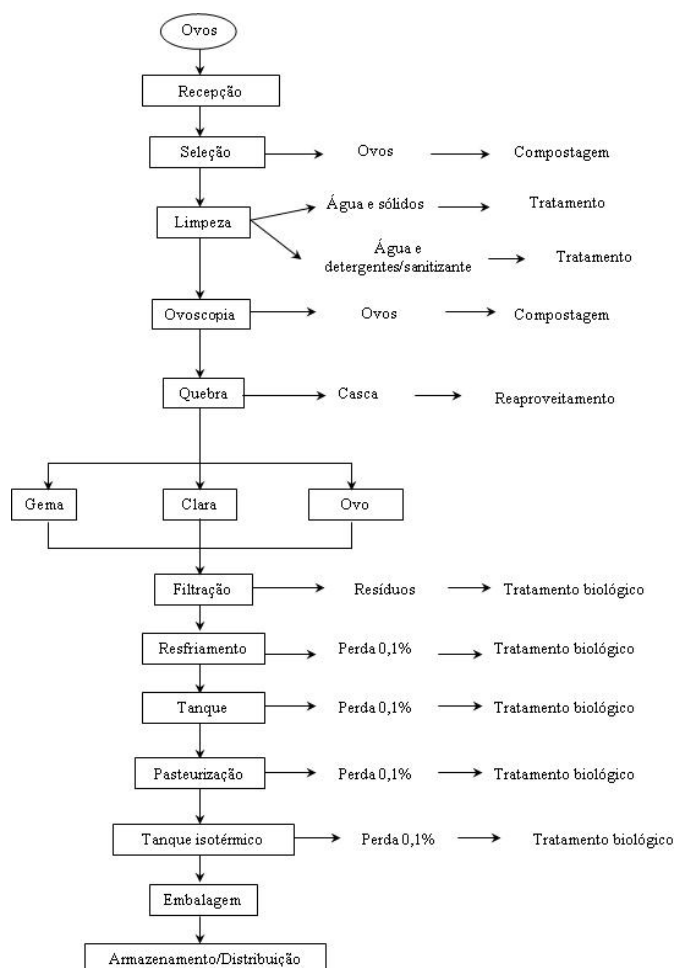


Fig. 1. Fluxograma do processamento de ovos pasteurizados.

A maior parte da composição das membranas, aproximadamente 70 a 75%, constitui-se de proteínas, caracterizadas por ligações dissulfeto cruzadas, assim como ligações cruzadas de desmosina e isodesmosina derivadas da lisina. O restante das proteínas da membrana consiste em colágeno (10%) e glicoproteínas (LEACH, 1982 apud BORON, 2004).

3 Propostas de utilização do resíduo

O carbonato de cálcio é um dos materiais mais absorventes que existem na natureza. Mediante calcinação, esse carbonato se decompõe em óxido de cálcio, capaz de absorver gases ácidos, como o dióxido de carbono (FAN, 2007).

O pó de carbonato de cálcio, obtido a partir da casca de ovo, pode atuar como agente na remoção de metais pesados em meio aquoso. Demonstrou ser capaz de remover significativamente os íons chumbo de solução aquosa, podendo chegar a 72% de eficiência de acordo com o tempo de contato (VIEIRA, 2004).

O óxido de cálcio é matéria-prima para a indústria química na produção de cal (SHERVE, BRINK JR., 1980 apud NEVES, 1998). As cascas de ovos de galinha são excelente fonte dessa substância e podem ser uma alternativa ao produto de origem industrial, porém a concorrência com o produto proveniente de depósitos minerais inviabiliza a produção.

De acordo com Hsieh (2005), o carbonato de cálcio da casca de ovos pode ser um substituto para minérios utilizados no tratamento do papel, com a finalidade de melhorar o brilho, a opacidade e a resistência. O carbonato de cálcio pode também ser utilizado para melhorar a aparência do papel, a textura e facilitar a impressão, e torná-lo mais opaco ou brilhante quando utilizado como cobertura.

A membrana da casca, por outro lado, pode ser utilizada crua na produção de aminoácidos. A membrana remanescente pode ser ainda utilizada como aditivo na alimentação animal (HSIEH, 2005).

Um dos problemas no processamento da casca de ovos é separar completamente o carbonato da membrana de forma econômica e ambientalmente correta. Uma forma, ainda sendo pesquisada, é a separação utilizando uma mistura de água e ar (HSIEH, 2005).

A utilização da casca de ovo na alimentação aumenta seu valor agregado, por ser fonte de sais minerais. O carbonato de cálcio da casca apresenta baixa biodisponibilidade, porém quando transformado em citrato de cálcio, pode ser utilizado em dietas como um suplemento que apresenta maior absorção. Nas conchas de ostras, o carbonato tem vestígios de chumbo, entre outros elementos potencialmente tóxicos como alumínio, cádmio e mercúrio. Nesse cenário, a casca de ovo tem a vantagem de não conter elementos tóxicos (MURAKAMI, 2006).

O número de estudos existentes não corresponde a unidades industriais estabelecidas para a utilização das cascas como matéria-prima. Esta realidade conduz à necessidade de mais trabalhos que ofereçam subsídios para a tomada de decisão, em futuros estudos de viabilidade econômica. Serão propostos no presente trabalho, alguns sistemas para a valorização das cascas de ovos como matérias-primas para novos produtos.

4 Estudo de caso

Os processos para a valorização das cascas de ovos serão apresentados na forma de fluxogramas, balaços de massa e rendimentos de cada um dos sistemas propostos, baseando-se em cálculos estequiométricos e em dados de produção de uma empresa que produz ovos líquidos pasteurizados, está localizada no Vale do Caí, próximo à Serra Gaúcha, na cidade de Salvador do Sul e possui uma capacidade de produção mensal de 1.000 toneladas de ovo líquido pasteurizado. Esta produção será considerada para estimar tanto a quantidade de resíduos sólidos quanto a produção dos derivados propostos.. O rendimento das reações

químicas é considerado 80% do valor total, ou seja, 20% é considerado como perdas ou reações incompletas. Convém lembrar que algumas das propostas não possuem dados de experimentos realizados disponíveis na literatura.

5 Novos produtos a partir das cascas de ovos: propostas e rendimentos

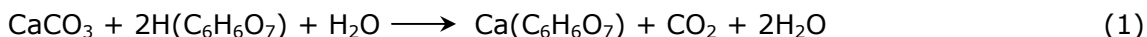
As características das cascas e da membrana da casca de ovos, sugerem que este material residual possa ser utilizado para o desenvolvimento de novos produtos. O presente trabalho sugere quatro produtos a partir da fração mineral e dois a partir da membrana da casca. Considerando que a empresa em estudo tem um produção mensal de aproximadamente 1.000 toneladas/mês de ovo pasteurizado, 1.100 toneladas de ovos/mês, com a geração de 110 toneladas/mês de cascas (considerando cerca de 10% do peso dos ovos).

5.1 Cálcio para alimentação humana – Sistema 1

A casca de ovo na forma bruta de carbonato de cálcio, sem tratamento prévio com ácido, apresenta baixa solubilidade, mas pode ser usada como fonte de cálcio na síntese de outros sais de cálcio como citrato, fosfato, lactato e gluconato (ARRUDA, 1995; LABIN-GOLDSCHER, EDELSTEIN, 1996 apud BORON, 2004).

A utilização das cascas na obtenção do citrato de cálcio (Fig. 2) poderia contribuir para a oferta do cálcio solúvel, com alta biodisponibilidade.

A Eq. 1 apresenta a reação de formação do citrato de cálcio a partir do carbonato de cálcio e seu balanço estequiométrico. Teoricamente, o valor de citrato de cálcio a ser formado seria 135,94 toneladas, considerando a estequiometria da reação (Eq. 1), porém, de acordo com rendimento obtido em estudo de Neves (1998) de 67% para a reação com ácido cítrico a partir do carbonato de cálcio, a produção aproximada seria de 70,61 toneladas.



5.2 Pó da casca para adubo, alimentação animal e/ou remoção de metais pesados – Sistema 2

O carbonato de cálcio derivado de farinha de ossos e conchas de ostras contém vestígios de metais pesados e sílica (MURAKAMI, 2006). A casca do ovo apresenta baixos níveis de elementos tóxicos o que representa uma vantagem comparativamente a outras fontes naturais de cálcio (BRAFFORD et al., 2000 apud BORON, 2004). Em contrapartida, as cascas de ovos constituem um resíduo industrial potencialmente poluente por favorecer a ação microbiana. Ocasionalmente, parte deste resíduo é usado como fertilizante devido ao seu alto conteúdo de cálcio e nitrogênio. Estudos direcionados à conversão das cascas em alimentação animal (aves) indicam a necessidade de um tratamento térmico acima de 80°C para reduzir a contaminação microbiana do pó da casca (RIVERA et al, 1999). Além de fonte de cálcio, o pó da casca obtido a partir do processo apresentado na Fig.3 contém proteínas remanescentes da albumina, da membrana e da matriz da casca.

O pó da casca obtido pelo processo apresentado na Fig. 3 pode ser usado também como material absorvente.

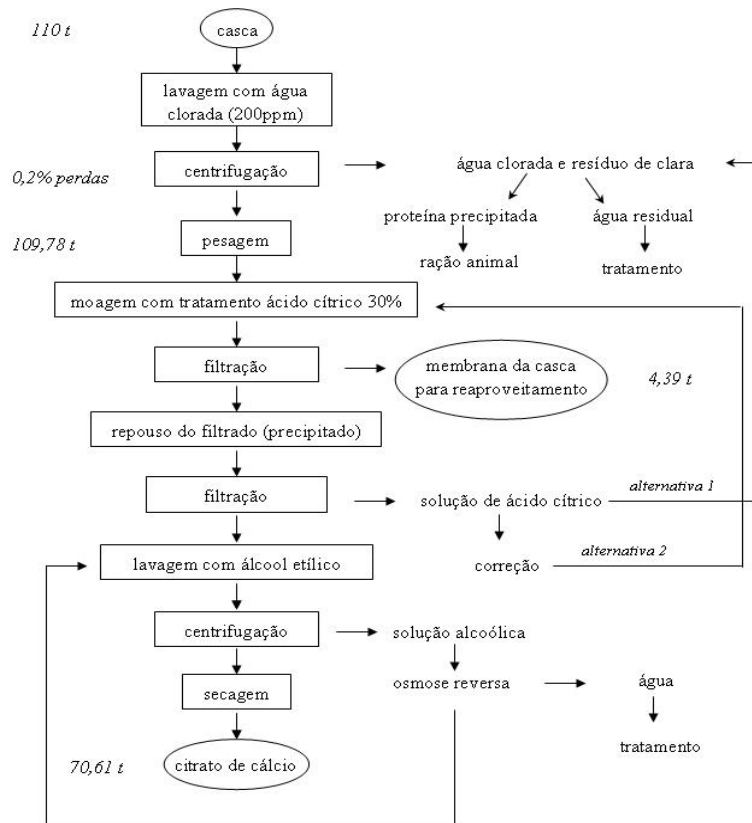


Fig. 2. Fluxograma do processo para obtenção de citrato de cálcio destinado à alimentação humana.

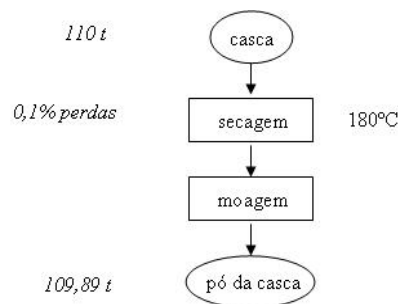


Fig. 3. Fluxograma do processo para obtenção de pó de casca destinado à alimentação animal, fertilização e remoção de metais pesados.

5.3 Carbonato de cálcio para adubo, alimentação animal e/ou remoção de metais pesados com separação da membrana da casca – Sistema 3

A Fig. 4 ilustra uma alternativa ao fluxograma apresentado na Fig. 3 com separação da membrana da casca, possibilitando seu reaproveitamento, como proposto nos sistemas 6 e 7, e, conseqüentemente, agregar mais valor às cascas.

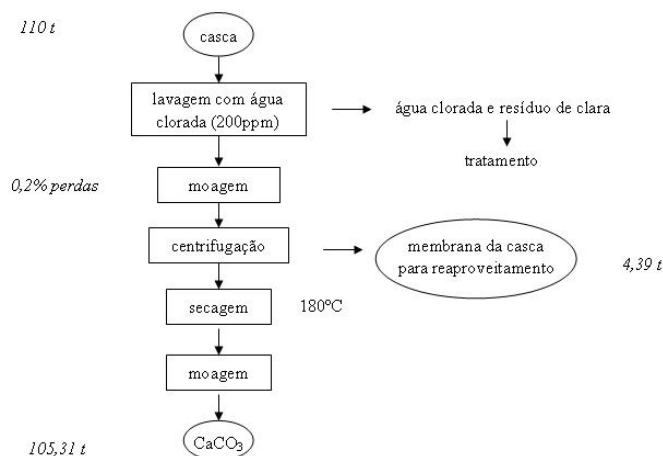


Fig. 4. Fluxograma do processo para obtenção de carbonato de cálcio destinado à alimentação animal, fertilização e remoção de metais pesados com separação da membrana da casca para reaproveitamento.

5.4 Carbonato de cálcio purificado – Sistema 4

As cascas de ovos podem ser uma alternativa para desenvolvimento de produtos na indústria cosmética, bases de biocerâmicas, implantes ósseos e dentários e como agente anti-tártaro em cremes dentais.

Com esta finalidade, a Fig. 5 apresenta uma proposta de produção do carbonato de cálcio livre de resíduos orgânicos, como as proteínas da membrana e da matriz da casca.

As Eq. 2, 3 e 4 apresentam as reações envolvidas no sistema proposto e seus balanços estequiométricos.

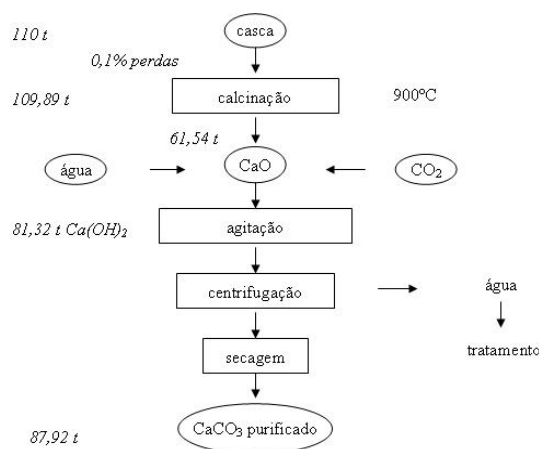
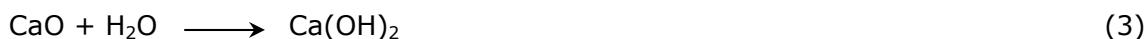
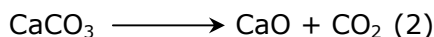


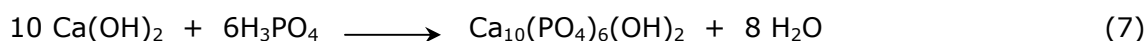
Fig. 5. Fluxograma do processo para obtenção carbonato de cálcio purificado.

Considerando um rendimento total de 80% para as reações, obtém-se 87,92 toneladas de carbonato de cálcio purificado, ao invés de 109,89 toneladas.

5.5 Produção de hidroxiapatita – Sistema 5

A hidroxiapatita sintética é uma das mais importantes biocerâmicas utilizadas em aplicações médicas e dentais devido a sua biocompatibilidade, bioatividade, afinidade química e biológica com os tecidos ósseos (GOUVEIA, 2006).

As Eq. 5, 6 e 7 apresentam as reações envolvidas no Sistema 5 e seus balanços estequiométricos.



Considerando um rendimento total de 80% para as reações, obtém-se 882,64kg de hidroxiapatita, ao invés de 1,1t.

A Fig. 6 apresenta o fluxograma proposto para obtenção de hidroxiapatita a partir da casca de ovo.

5.6 Hidrolisado protéico a partir da membrana da casca – Sistema 6

Os hidrolisados protéicos são geralmente utilizados para modificar propriedades funcionais de alimentos e em alimentos dietéticos, como fonte de pequenos peptídeos e aminoácidos. Para o consumo humano pode ser aplicado como suplemento, em biscoitos, barras de cereais, produtos tipo hambúrguer, entre outros (FURLAN, 2002).

Como proposta, apresenta-se a Fig. 7, para a produção de hidrolisado protéico a partir da membrana da casca de ovos, considerando 80% de rendimento na hidrólise.

5.7 Concentrado protéico a partir da membrana da casca – Sistema 7

Os concentrados protéicos aparecem como uma solução plausível para a crescente procura por alimentos protéicos, uma vez que proporcionam um grande percentual de proteínas, numa ingestão relativamente pequena de alimento (em termos volumétricos), possuindo um menor percentual de ingestão de outros nutrientes, particularmente os lipídeos.

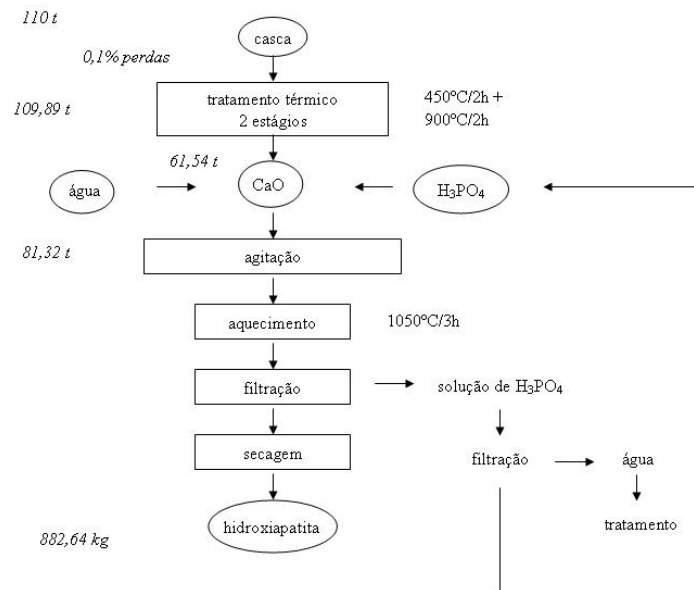


Fig. 6. Fluxograma do processo para obtenção de hidroxiapatita.

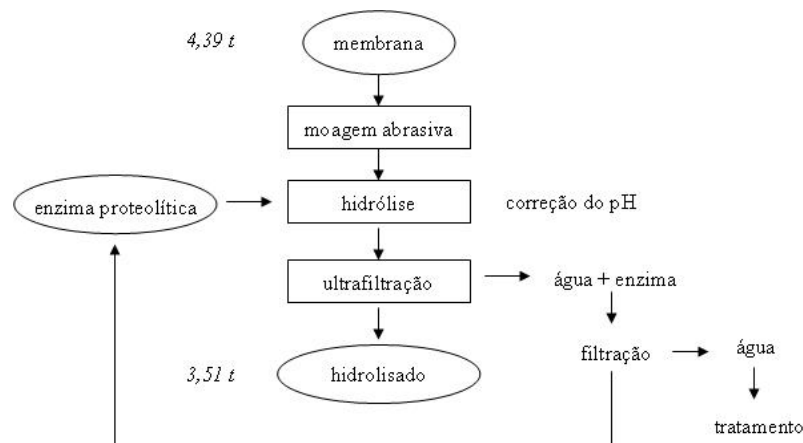


Fig. 7. Fluxograma do processo para obtenção de hidrolisado protéico.

A Fig. 8 apresenta o sistema para a elaboração de concentrado protéico a partir da membrana da casca de ovo, considerando 80% de rendimento na produção.

5.8 Benefícios dos sistemas propostos

O Quadro 1 apresenta os fluxos propostos e a sua relação com o benefício econômico, benefício ambiental e investimentos envolvido, estimados segundo dados da literatura e coleta de informações com profissionais do setor.

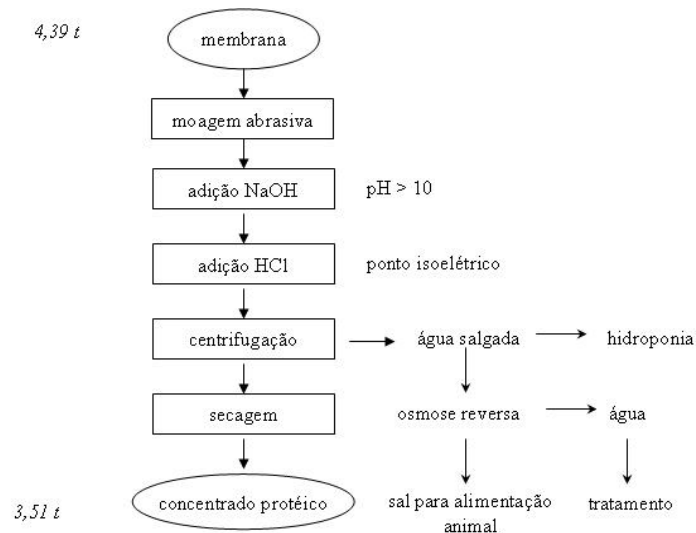


Fig. 8. Fluxograma do processo para obtenção de concentrado protéico.

Quadro 1. Sistemas para o processamento de casca de ovos.

Sistema	Resíduo sólido original	Resíduo sólido final	Resíduo líquido final	Operações Envolvidas										Benefício econômico	Benefício ambiental	Investimento econômico	
				Limpeza / lavagem	Moagem	Centrifugação	Secagem	Filtração	Agitação (solução)	Trat. térmico / Calcinção	Moagem abrasiva	Aquecimento (solução)	Ultrafiltração				
1	x		x	x		x	x	x							A	A	A
2	x		x		x		x								M	A	B
3	x		x	x	x	x	x								A	A	B
4	x		x			x	x		x	x					A	A	A
5	x		x				x	x	x	x		x			A	A	A
1 + 6	x		x	x		x	x	x			x		x		A	A	A
1 + 7	x	x	x	x		x	x	x			x				A	M	A
3 + 6	x		x	x	x	x	x								A	A	A
3 + 7	x	x	x	x	x	x	x								A	A	A

Legenda:

Benefício econômico:

Baixo (B): benefício econômico \leq custo do tratamento convencional de resíduos;

Médio (M): benefício econômico ≤ 5 x custo do tratamento convencional de resíduos;

Alto (A): benefício econômico ≥ 5 x custo do tratamento convencional de resíduos.

Benefício ambiental:

Baixo (B): valores dos parâmetros de avaliação ambiental são reduzidos em até 60%;

Médio (M): valores dos parâmetros de avaliação ambiental são reduzidos em até 90%;

Alto (A): valores dos parâmetros de avaliação ambiental são reduzidos acima de 90%.

Investimento envolvido:

Baixo (B): investimento de instalação do sistema até US\$500.000,00;

Médio (M): investimento de instalação do sistema acima de US\$500.000,00;

Alto (A): investimento de instalação do sistema acima de US\$1.000.000,00.

6 Considerações finais

KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE

São Paulo – Brazil – May 20th-22nd - 2009

Devido às restrições microbiológicas, qualquer aplicação das cascas ou derivados para alimentação humana ou animal, deve estar assegurada pelos parâmetros microbiológicos dos produtos e processos.

Este foi um trabalho baseado em revisão bibliográfica e proposições para possíveis utilizações da casca; sendo necessária a realização de mais estudos, ensaios em laboratório e em plantas piloto para confirmação de rendimentos e procedimentos, bem como estudos sobre a viabilidade econômica da implantação das propostas apresentadas; e estudo de impacto ambiental buscando avaliar os novos sistemas propostos e seus respectivos resíduos.

7 Referências Bibliográficas

BORON, L., 2004. 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.

FAN, L., 2007. Cascas de ovos recicladas produzem colágeno e hidrogênio. Inovação Tecnológica, <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010125071001>, acessado em Julho/2008.

FURLAN, E. F.; OETTERER, M., 2002. Hidrolisado protéico de pescado. Ciência e Tecnologia. 10(19), 79-89.

GOUVEIA, D. S.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C., 2006. Efeito do carbonato durante a síntese da hidroxiapatita. 17^o CBECIMat, Foz do Iguaçu.

HSIEH, J., 2008. Industry partnership finds alternative uses for eggshell waste, <http://www.whistle.gatech.edu/archives/05/oct/24/eggwaste.shtml>, acessado em Agosto/2008.

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

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

MURAKAMI, F. S., 2006. Estudo termoanalítico entre carbonato de cálcio industrial e carbonato de cálcio obtido da casca do ovo. V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - V CBRATEC.

RIVERA, E. M.; ARAIZA, M.; BROSTOW, W.; CASTAÑO, V. M.; DÍAZ-ESTRADA, J. R.; HERNÁNDEZ, R.; RODRÍGUEZ, J. R., 1999. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. Mater. Lett., 41, 128-134.

SIMONS, P., 2007. Consumo de ovos deve aumentar. Redação Avicultura Industrial, http://www.aviculturaindustrial.com.br/site/dinamica.asp?tipo_tabela=especiais&id=29570&categoria=coberturas_on_line, acessado em Setembro/2008.

VIEIRA, C. A.; FARIA, W. A.; ALVES, R. S.; SILVA, V. V., BARBIERI, R. S., 2004. Extração de metais pesados com casca de ovo. III Encontro de Pós-Graduação da UNINCOR, [http://www.unincor.br/revista/P%C3%B3sGradua%C3%A7%C3%A3o%202004/P_2004\(3\).html](http://www.unincor.br/revista/P%C3%B3sGradua%C3%A7%C3%A3o%202004/P_2004(3).html), acessado em Julho/2008.