

OBTENÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO A PARTIR DE CONCHAS DE MARISCOS

M. R. R. Hamester, D. Becker
Mestrado Profissional em Engenharia Mecânica - SOCIESC
Albano Schmidt , 3333. Cep: 89206-001. Joinville – SC.
michele.rosa@sociesc.org.br

RESUMO

As conchas provenientes dos mariscos (ostras e mexilhões) são descartadas no meio-ambiente, e o acúmulo destas conchas vem causando conseqüências negativas ao ecossistema. O carbonato de cálcio é o constituinte principal da composição química das conchas. Visando diminuir agressão ambiental e gerar rendas a maricultores, verificou-se a possibilidade em utilizar essas conchas como uma fonte alternativa ao carbonato de cálcio obtido de jazidas. Para isso as características físicas, químicas e térmicas foram avaliadas utilizando técnicas de fluorescência de raios-X, análise termogravimétrica, distribuição granulométrica, abrasividade e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicam que as cascas de mariscos, possuem uma temperatura inicial de degradação superior ao carbonato de cálcio comercial e semelhança em perda de massa sendo que 95% da composição química das conchas é carbonato de cálcio. A distribuição granulométrica das amostras foi influenciada pelos diferentes tempos e condição de moagem, assim como a sua abrasividade.

Palavras-chave: ostras, mexilhão, caracterização.

INTRODUÇÃO

É cada vez maior o interesse do aproveitamento de resíduos gerados por diversas áreas de produção. A geração mundial de resíduos de mariscos é preocupante, em Santa Catarina, a comercialização de mariscos no ano de 2008, foi de 13.107 toneladas, isso significa um crescimento de aproximadamente 30% em relação ao ano de 2007. A produção de ostras e mexilhões no Brasil, num intervalo de 15 anos, teve um crescimento de 45 e 63 vezes respectivamente ⁽¹⁾.

A preocupação com o destino de resíduos de ostras e mexilhões não é observada somente no Brasil, na Coréia, por exemplo, dados apresentam que é gerado anualmente cerca de 300.000 toneladas de cascas de ostras e o governo coreano, preocupado com a saúde pública, financiou um projeto para aumentar a reciclagem desses resíduos, pois, com o tempo, ocorre a decomposição microbiana dos sais em gases tóxicos como NH₃ e H₂S. ⁽²⁾

De toda a quantidade de marisco produzida, apenas 20% é consumida na forma alimentar, sendo 80% constituída de casca onde 95% é composta de carbonato de cálcio. ⁽³⁾

Para que a utilização de cascas de mexilhões e ostras, em substituição ao carbonato de cálcio comercial, resulte em uma fonte tecnologicamente viável, essas podem passar por uma moagem via úmido e uma queima entre 400-500°C para retirada da água e substratos orgânicos ⁽⁴⁾ e para a reutilização de cascas de mexilhões e ostras em concreto, as cascas devem ser trituradas e em seguida uma queima à 500°C para eliminação de matéria orgânica ⁽⁵⁾.

Outra possibilidade de reaproveitamento dessas cascas é a utilização como suplementação alimentar. Através de uma análise do desempenho e qualidade das cascas de ovos de poedeiras através da suplementação com farinha de casca de ostra, foi verificado que a qualidade da casca do ovo não variou com a suplementação de farinha de casca de ostra e a disponibilidade de cálcio e fósforo não se alterou quando foi substituído o carbonato de cálcio comercial por farinha de casca de ostra ⁽⁶⁾.

O presente trabalho tem por objetivo apresentar uma condição de moagem (tempo e umidade) de modo a obter o carbonato de cálcio com distribuição granulométrica e abrasividade favorável a utilização como carga em materiais poliméricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As cascas de mexilhão e ostra foram doadas por petisqueiras da região de Joinville/SC onde passaram por um processo de limpeza com água e expostas ao ar livre por um período de 7 dias e o carbonato comercial da Crenox Max EB que foi doado pela Amanco Brasil Ltda.

Moagem das cascas

Para a fragilização das cascas, as mesmas foram queimadas em forno à 200°C por 1 hora em seguida passaram por 4 condições de moagem: 15 e 30 minutos via úmido e via seco em moinho de bolas do tipo “periquito”, queimadas novamente à 500°C por 2 horas e para desfazer os aglomerados, uma nova moagem foi

realizada, porém à seco, por 1 minuto.

Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica foi realizada em um equipamento CILAS 1064 Líquido. Este ensaio foi realizado com os carbonatos de cálcio obtidos de cascas de mexilhão e ostra e carbonato comercial

Abrasividade

Foram utilizados 100 gramas de cada amostra dissolvidas em água destilada e despejadas no copo do ensaio. Este copo foi conectado à um rolete de PVC que realiza 174.000 giros sobre a solução em contato com uma tela previamente pesada. Após o término do ensaio, a tela foi pesada novamente calculando a diferença da massa antes e após o teste, relacionando com a área sujeita à abrasão. Essa técnica foi realizada em um equipamento EINLEHNER AT 1000.

Análise térmica

Essa análise foi realizada nas cascas da ostra e mexilhão, no carbonato de cálcio na forma de pó seco e úmido e no carbonato de cálcio comercial, utilizando um equipamento da TA *Instrument*. O aquecimento foi realizado a partir da temperatura de 25 °C até 900°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 40 ml min⁻¹.

Fluorescência de raios-X

A composição química foi determinada utilizando um equipamento EDX-700 em atmosfera à vácuo, para obtenção de informações qualitativa e quantitativa de composição química das amostras de carbonato comercial e do obtido de cascas de mariscos.

Análise morfológica

Essa análise foi observada em um microscópio eletrônico de varredura – MEV Para obtenção das imagens as amostras foram dissolvidas em acetona com o auxílio de uma ultrassom, gotejado alíquotas da amostra e recobertas com uma camada de ouro

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tab. 1 apresenta a composição química das amostras de CaCO₃ comercial, cascas de mexilhão e de ostra obtidas pelo ensaio de fluorescência de raios-X. As cascas de mexilhão e ostra, possuem uma quantidade levemente inferior, porém não significativa, de CaCO₃. É possível verificar que a quantidade de CaCO₃ contida nas cascas é superior a 95% ⁽⁷⁾.

Tab. 1: Composição química do CaCO₃ comercial e nas cascas de mexilhão e ostra.

Composição Química	Casca mexilhão (%)	Casca ostra (%)	CaCO ₃ comercial (%)
CaO	95,740	98,276	99,087
K ₂ O	0,536	0,350	0,417
SiO ₂	0,880	0,298	0,293
SrO	0,402	0,231	0,202
Fe ₂ O ₃	0,715	0,118	-
SO ₃	0,664	0,726	-
MgO	0,632	-	-
Al ₂ O ₃	0,431	-	-

Os resultados obtidos da curva de TG e DTG da análise de termogravimetria são apresentados na Tab. 2. As cascas de mexilhão e ostra apresentam 2 estágios de perda de massa com o aumento da temperatura, isso ocorre devido à perda de matéria orgânica presente nas cascas durante o 1º estágio ⁽⁸⁾. Além disso, observa-se uma maior perda de massa para o mexilhão em relação à ostra, as cascas de mexilhão possuem teores de carbono orgânico superior às cascas de ostra ⁽⁸⁾. Após a moagem e queima das cascas, as mesmas passaram a apresentar apenas 1 estágio e a presença de água durante a moagem não alterou significativamente a TG e DTG. Observa-se que o CaCO₃ comercial possui temperatura de início de perda de massa inferior e semelhança de % de perda de massa em relação ao obtido de cascas de mexilhão e ostra. A maior perda de massa das amostras acontece entre 550 e 720 °C aproximadamente, isso ocorre devido à degradação dos carbonatos em forma de CO₂, conforme a Eq. (A).



Tab. 2: Temperatura de perda de massa das cascas de marisco.

	1º estágio			2º estágio		
	Ti (°C)	Tp (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Tp (°C)	Perda de massa (%)
CaCO ₃	-	-	-	552,34	742,80	42,28
mexilhão	229,45	300,00	8,0	628,02	749,11	38,86
ostra	41,51	100,00	2,9	559,91	751,63	43,65
mexilhão 500°C /u	-	-	-	563,70	726,11	42,91
mexilhão 500°C /s	-	-	-	556,13	746,59	43,11
ostra 500°C/u	-	-	-	567,48	732,71	43,27
ostra 500°C/s	-	-	-	546,04	727,67	43,20

Ti - temperatura de início de perda de massa

Tp - temperatura de pico da DTG

/u – queima 500 °C após moagem via úmida

/s - queima 500 °C após moagem via seca

A Tab. 3 apresenta os resultados de abrasividade e distribuição granulométrica do CaCO₃ comercial, obtido de cascas de mexilhão e de ostra de acordo com cada condição de moagem. Quanto menor o tamanho médio de partículas de CaCO₃ e mais estreita a distribuição granulométrica, melhor será a qualidade de produtos acabados ⁽⁹⁾. Conforme já apresentado na tab. 1, o mexilhão possui teor de sílica (SiO₂) cerca de 33% superior à ostra e ao carbonato comercial. Elevados teores de sílica ocasionam em maior dureza e abrasividade de carbonatos ⁽¹⁰⁾. O CaCO₃ obtido de mariscos apresentaram superior granulometria e abrasividade que a carga comercial, sendo que o tempo de moagem mais favorável foi de 15 minutos via úmido, obtendo o menor tamanho de partícula e menor abrasividade.

Tab. 3: Resultados de abrasividade e distribuição granulométrica

Tipo de carga	Abrasividade (g/m ²)	Tamanho médio de partículas (µm)
CaCO ₃ comercial	32,57	5,44
CaCO ₃ ostra (15 min. seca)	29,5	107,19
CaCO ₃ ostra (15 min. úmida)	32,13	11,09
CaCO ₃ ostra (30 min. seca)	87,21	22,93
CaCO ₃ ostra (30 min. úmida)	39,34	11,60
CaCO ₃ mexilhão(15 min. seco)	61,64	127,13

CaCO ₃ mexilhão(15 min. úmido)	28,20	18,60
CaCO ₃ mexilhão(30 min. seco)	61,97	31,94
CaCO ₃ mexilhão(30 min. úmido)	101,64	23,49

A Fig. 1 apresenta as imagens obtidas em MEV do CaCO₃ comercial (a), CaCO₃ obtido de ostra (b) e CaCO₃ obtido de mexilhão (c). As micrografias mostram que as amostras de mexilhão e ostra possuem uma maior diferença de tamanho de partícula em relação ao carbonato comercial, que além de possuir uma distribuição mais estreita, o formato das partículas são mais arredondadas, porém, essas diferenças na morfologia não influenciaram de maneira significativa na abrasividade das amostras e sim na granulometria.

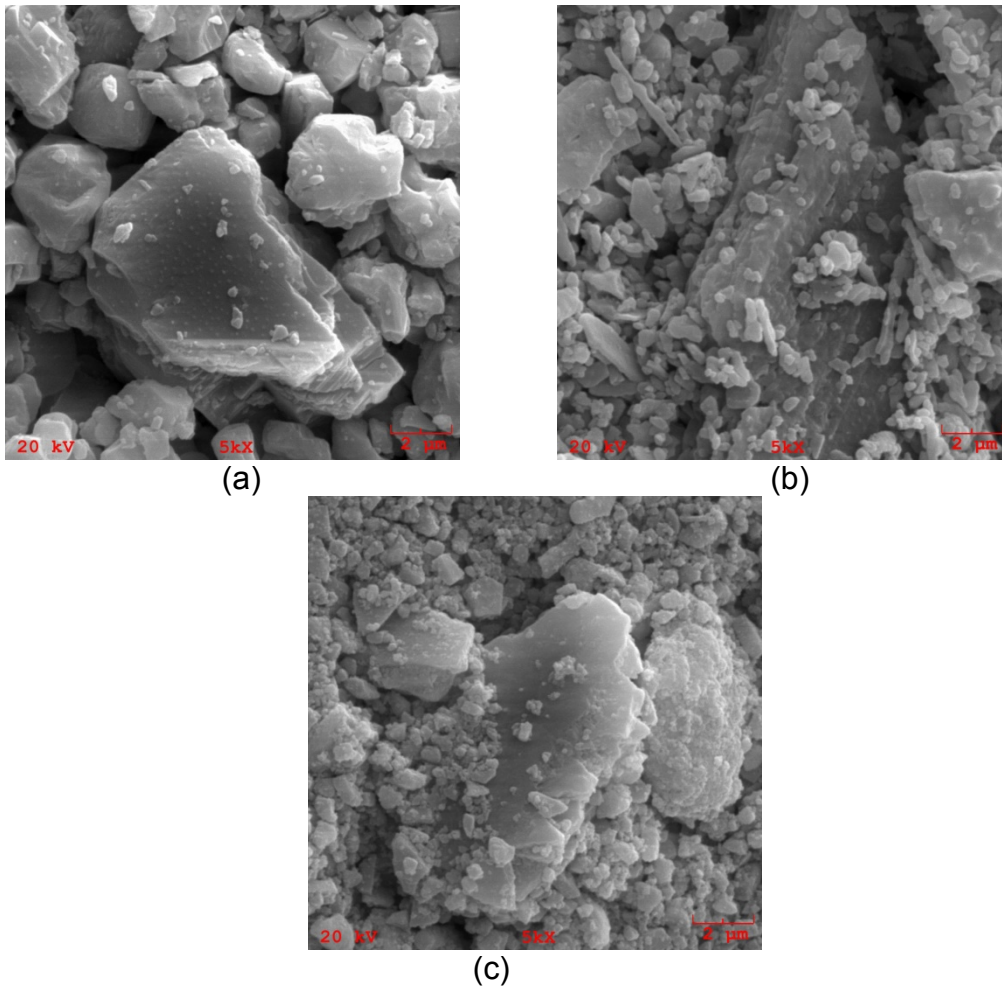


Fig. 1 Micrografias do CaCO₃ comercial (a), ostras (b) e mexilhão (c).

CONCLUSÕES

Os valores de sílica encontrados na casca de mexilhão, sendo muito superior à ostra e ao comercial, explicam a maior abrasividade do mexilhão o que pode

também interferir na distribuição granulométrica afetada pela maior dificuldade de moagem.

Quimicamente, o CaCO_3 comercial, as cascas de ostra e mexilhão não possuem grandes diferenças podendo resultar em semelhança de propriedades mecânicas quando estas forem utilizadas como carga em materiais poliméricos.

REFERÊNCIAS

1. SILVA, F. M., SANTOS, A.A., NOVAES, A. L. T., RUPP, G. S., VENTURA, R. **Os avanços da maricultura no Estado de Santa Catarina**. Disponível em <<http://www.epagri-rct-sc.br>>. Publicado em 05 de outubro de 2009. Acesso em 27 de outubro de 2009.
2. YOON L. G., YOON W. Y., CHAE S. K. **Shear Strength and compressibility of oyster shell-sand mixtures**. Journal Environmental Earth Sciences. September de 2009. Heidelberg – Berlin – Germany. Disponível em: www.springerlink.com. Acesso em 27 de outubro de 2009.
3. PETCOV, HFD. **Estudo de viabilidade técnica, econômica e financeira de implantação unidade de beneficiamento de mexilhão**. EPAGRI, 2007.
4. BOCHESE, D. C. **Projeto Valorização dos Resíduos da Maricultura: Eliminação de matéria orgânica de conchas de ostras por processo biológico**. Florianópolis, setembro, 2008.
5. FORMIGONI, G.E., BLEGGI, M.A.E., SILVA, L.F., EGERT, P., SILVA, H.R.T. **Aproveitamento de resíduos: Reciclagem de rochas naturais**. Disponível em: junic.unisul.br/2007/JUNIC/pdf/0120.pdf. Acesso em 27 de outubro de 2009.
6. FARIA, D.E. Sistemas de Alimentação e Suplementação de Farinha de casca de Ostras Sobre o Desempenho e a Qualidade da Casca do Ovo de Poedeiras Comerciais. **Revista Brasileira de Zootecnia**, 29(5), 1394-1401, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/cgi-bin/wxis.exe/iah/?IsisScript=iah/iah.xis&base=article^dlibrary&fmt=iso.pft&lang=p>. Acesso em 27 de outubro de 2009.
7. BOICKO, A.L., HOTZA, D., SANT'ANNA, F. S. P. A. Utilização de Conchas Provenientes da atividade de Ostricultura no Distrito de Ribeirão da Ilha, Florianópolis, SC, Brasil, como Matéria Prima: Aspectos ambientais e tecnológicos. 2004. **Anais IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. Porto Alegre, 2004. Disponível em: <http://www.projetoconchas.ufsc.br/upload/arquivos/1221488813.PDF>.
8. SILVA, D. **Resíduo Sólido da Maracocultura: Caracterização e Potencialização de Utilização de Conchas de Ostras e Mexilhão**. 2007, 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC – SC, Florianópolis.
9. BITTENCOURT, E. L., JUNIOR, J. C. B., SILVESTRE, M. D. M. A Influência da

Variação da Moagem dos Carbonatos e Tratamento Térmico no Material, nas Características Físicas do Produto Acabado. **Cerâmica Industrial**, 7(3)Maio/Junho, p 37 - 41, 2002. Disponível em www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v07n03/v7n3_5.pdf. Acesso em 17 de agosto de 2010.

10. RODOLFO, A.J., NUNES, L. R., ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo, São Paulo, 2006.

OBTAINMENT OF CALCIUM CARBONATE FROM MUSSELS SHELL

ABSTRACT

The mussels and oyster shell are discarded at environment, and this accumulation is causing negative consequences to ecosystem. Calcium carbonate is main constituent of the shell chemical composition. Aiming to reduce environmental aggression and generate income to shellfish producer, there was the possibility of using these shells as an alternative to commercial calcium carbonate. For this physics, chemicals and thermal properties were evaluated, using X-ray fluorescence, thermogravimetric analysis, size distribution, abrasiveness and scanning electronic microscopy. The results indicate that mussels shells have an initial degradation temperature higher than commercial calcium carbonate e same lost weight behavior and 95% of shell chemical composition is calcium carbonate. The sample size distribution was influenced by gridding condition and time as well as its abrasiveness

Key-words: mussels, oyster and characterization