PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AGREGADO MIÚDO DE CASCA DE MEXILHÃO

Luiz Felipe Lima Braga Lata [(1)]; Camila Aparecida Abelha Rocha [(2)];

(1) UFF – luizfelipelata@id.uff.br; (2) UFF – camilaabelha@id.uff.br

RESUMO

A indústria da maricultura vem crescendo nas regiões costeiras no Brasil, incluindo na praia de Jurujuba – Niterói (RJ), e consequentemente a geração de resíduos de casca de mexilhões, causando um problema ambiental. Visando proporcionar uma possibilidade de destino para o resíduo produzido em Niterói, este trabalho teve como objetivo processar a casca de mexilhão para transformá-la em agregado miúdo e caracterizá-la verificando a sua viabilidade de utilização. O processamento consistiu em limpeza, secagem em estufa, lavagem em betoneira por 4 ciclos, nova secagem e trituração do material. Após processamento, o material foi caracterizado por meio dos ensaios físicos de granulometria, massa específica e absorção de água; químicos de composição química, perda ao fogo, composição mineralógica e análise termogravimétrica; e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura. O agregado miúdo produzido apresentou granulometria na zona ótima segundo a NBR 7211:2009, massa específica de 2,64 g/cm³ e absorção de água de 3,23%. A análise química demostrou que 90% do material é composto por carbonato de cálcio em arranjo cristalino de aragonita e calcita. A morfologia dos grãos foi predominantemente angulosa, com alguma porosidade, fissuras e textura superficial rugosa. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o material produzido a partir de casca de mexilhão cumpriu os requisitos normativos para ser utilizado como agregado miúdo na construção civil.

Palavras-chave: Casca de mexilhão, agregado miúdo, processamento, caracterização.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF FINE AGGREGATE OF MUSSEL SHELLS

ABSTRACT

Mariculture industry has been growing in the coastal regions of Brazil, including in Jurujuba beach - Niterói (RJ), and consequently a generation of mussel shell residues, causing an environmental problem. Aiming at a possibility of destination for the residue produced in Niterói, this work intended process the mussel shells to transform in a fine aggregate and characterize it to verify its viability of use. Processing consisted of cleaning, drying, washing in concrete mixer for 4 cycles, re-drying and grinding of material. After processing the material properties was characterized by physical tests of granulometry, density and water absorption; chemical properties as chemical composition, loss of ignition, mineralogical composition and thermogravimetric analysis; and morphological analysis by scanning electron microscopy. The fine aggregate produced had granulometry in optimum zone, according NBR 7211:2009, density of 2.64 g / cm³ and water absorption of 3.23%. The material is composed about 90% calcium carbonate in a crystalline arrangement of aragonite and calcite. The morphology of the grains was predominantly angular, with some porosity, cracks and rough surface texture. From the obtained results it can be concluded that the material produced from mussel shell fulfilling the normative requirements to be used as fine aggregate in the civil construction.

Key-words: mussel shell, fine aggregate, processing, characterization.

1. INTRODUÇÃO

Os cultivos de mexilhões da espécie Perna perna, no Brasil, surgiram como uma forma de exploração racional dos recursos marinhos e por décadas foram desenvolvidos experimentos em diversas instituições de pesquisa para tornar a atividade uma realidade ao longo de toda a costa das regiões sudeste e sul do país (1).

A indústria de cultivo de mexilhões e ostras de maneira geral apresenta um grande problema que é o acúmulo das cascas desses mariscos nas regiões costeiras. De toda a quantidade de marisco produzida, apenas 20% é consumida na forma alimentar, sendo 80% constituída de casca (2).Os resíduos provindos do consumo de moluscos são um problema ambiental, visto que os produtores nem sempre lhes dão uma destinação adequada, sendo comum depositá-los em terrenos baldios, atraindo insetos e roedores, o que acaba por facilitar a disseminação de doenças infecciosas; outro destino comumente dado a estes resíduos é o mar, causando o assoreamento (3).

A localidade de Jurujuba, Niterói (RJ), possui cultivo de mexilhões com uma pequena produção de cerca de 250 toneladas por ano (4). A produção de mexilhões no Estado de Santa Catarina segundo o IBGE (5), em 2016, foi de 20.828 toneladas, o que corresponde a 97,9% da produção brasileira. Não obstante, os problemas com a disposição das cascas de mexilhões em Jurujuba são os mesmos das grandes regiões produtoras.

Independente da região produtora, deve-se buscar uma alternativa não poluidora em relação a disposição dos resíduos de cascas de mariscos, tornando a atividade mais sustentável, favorecendo o meio ambiente e aos próprios maricultores. É importante que se dê o devido destino às cascas com processamento simples e que agregue valor a esse material.

Os produtos que podem utilizar desta fonte de carbonato de cálcio são: cal virgem, cal hidratada, blocos e pavimentos para construção civil, adubos, pesticidas, rações, cerâmica, tintas, espumas de polietileno, produção de talco, produção de vidros, indústria do cimento, produção de vernizes e borrachas, e correção de solos (6).

Atualmente, a indústria da construção civil é a maior geradora de impacto ao meio ambiente, em seus mais diversificados processos (7). Desde a extração de recursos e matéria-prima, passando pela emissão de gases estufa ao longo de todas as etapas de produção e principalmente na destinação de resíduos.

Sendo assim, devido ao seu grande potencial poluidor, a indústria da construção civil tende cada vez

mais a avaliar formas de tornar seus processos mais "limpos" ou desenvolver formas de mitigar seus impactos utilizando recursos que a princípio seriam descartados e incorporando-os à sua cadeia produtiva. Logo, uma possível destinação para as cascas de mariscos é a construção civil, buscando aumentar a sustentabilidade tanto de sua própria cadeia produtiva, como a do cultivo de mariscos.

Logo, o objetivo deste artigo é produzir agregado miúdo a partir de casca de mexilhão recolhida em Jurujuba, Niterói-RJ e caracterizá-la avaliando a possibilidade de utilizá-la em concretos, argamassas ou outros produtos da construção civil.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

As cascas de mexilhão da espécie Mytilus perna foram coletadas diretamente na Associação Livre Maricultores localizada na Av. Carlos Ermelindo Marins 294, Jurujuba, às margens da Baía de Guanabara, no município de Niterói, estado do Rio de Janeiro, no sudeste do Brasil. A Figura 1 apresenta o aspecto do material coletado, com grande quantidade de matéria orgânica.

Figura 1 - Resíduos de mexilhões "in natura" recolhidos na Associação de Maricultores de Jurujuba.



2.2. Limpeza e trituração das cascas de mexilhão

A triagem inicial das cascas e primeira lavagem foram feitas manualmente no laboratório de materiais de construção (LAMCO) da UFF apenas com água, no mesmo dia da coleta, para a retirada de matéria orgânica. A Figura 2 apresenta as cascas logo após a primeira triagem e lavagem.

Após a primeira lavagem o material foi seco em estufa à 110°C por 24 horas. As lavagens

subsequentes foram realizadas em betoneira por 10 min com relação de material (kg) e água igual a 1:2 (Figura 3). O objetivo dessa lavagem foi a retirada de sal e matéria orgânica remanescentes. Após a secagem em estufa a retirada de materiais orgânicos ainda presentes nos mexilhões se tornaram bem mais simples.

Figura 2 - Cascas de mexilhão após triagem inicial e primeira lavagem.



Após o término de cada ciclo de lavagem em betoneira, uma amostra de água era colhida para se observar a coloração (Figura 4). Assim verificou-se que após 4 ciclos de água trocada e lavagem na betoneira, o material era considerado limpo, pois não havia mais mudança significativa de coloração na água.

Figura 3 - Lavagem da casca de mexilhão na betoneira.



Figura 4 - Amostras de água retiradas a cada ciclos de lavagem das cascas de mexilhão.



O material limpo retornou a estufa para nova secagem. Em seguida, o material foi então foi triturado no equipamento para triturar blocos de alvenaria Permaq, Modelo TB, 1995 ,Série 090, produzindo

assim o agregado miúdo (Figura 5).

Figura 5 – Aspecto do agregado miúdo produzido a partir da casca de mexilhão.



2.3. Caracterização física e morfológica

O agregado miúdo produzido foi caracterizado por meio de ensaios de composição granulométrica de acordo com a NM 248: 2003 [8]; absorção de água de acordo com a NM 30:2001 [9]. A massa específica foi determinada no Laboratório de estruturas e Materiais (LabEst) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) utilizando o picnômetro à gas hélio AccuPyc 1330 (Micrometrics).

Para análise morfológica dos grãos do agregado de casca de mexilhão, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) elétrons secundários modelo Hitachi TM3000 de baixo vácuo do Labest/UFRJ. As imagens foram obtidas operando no modo *analy*, que intensifica o contraste das imagens. A amostra passante pela peneira 4,75 mm foi aderida ao porta amostras por meio de fita de carbono.

2.4. Caracterização química

Para a caracterização química o agregado miúdo de marisco foi cominuído em almofariz e pistilo de cerâmica, até atingir a granulometria capaz de passar pela peneira de malha de 0,15 mm. A composição química em teor de óxidos foi determinada no LabEst/UFRJ por meio de fluorescência de raios-X (FRX), modelo EDX – 720 da Shimadzu. Complementar a esse ensaio foi realizada a perda ao fogo de acordo com a NM 18: 2012 [10].

A análise termogravimétrica foi realizada para quantificar o teor de carbonato de cálcio presente na amostra. A análise foi realizada em um equipamento SDT Q600 TGA/DTA/DSC Simultâneo da TA Instruments, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min - de 22 ºC até 1000 ºC -, com fluxo de

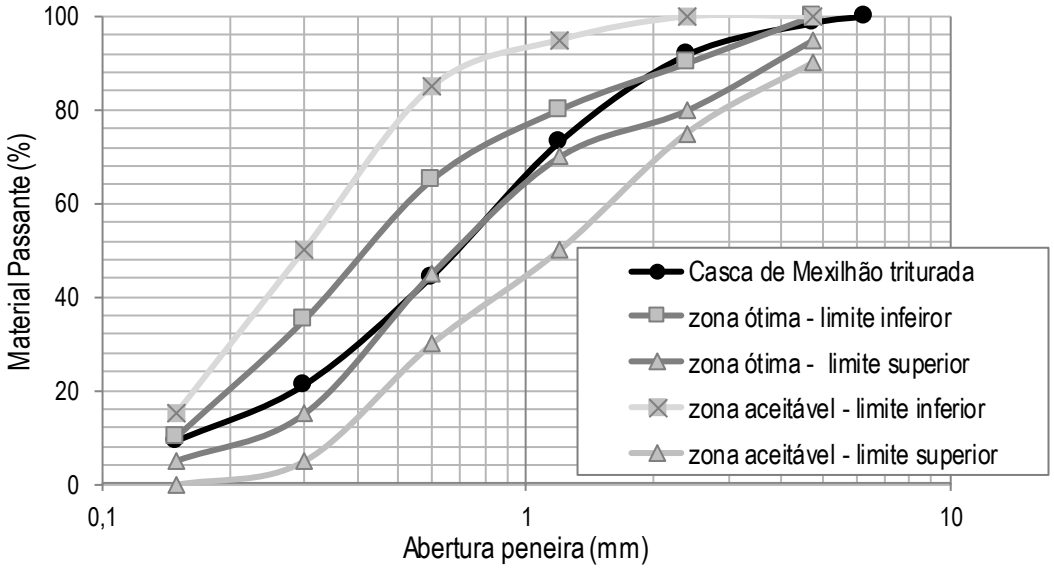
nitrogênio de 100 mL/min e cadinho aberto de alumina. Foi utilizada uma amostra com aproximadamente 10 mg. O ensaio foi realizado no LabEst/UFRJ.

As fases cristalinas presentes no agregado miúdo de marisco foram determinadas em um difratômetro Bruker, modelo D8 Focus, com radiação Cu–Kα (λ = 1.5406 Å) operando a 40 kV and 40 mA. As varreduras foram realizadas no intervalo de 10-60° (2Θ), com passo angular de 0,02° e incremento do passo de 1s. O ensaio foi realizado no LabEst/UFRJ. Para esse ensaio o agregado de casca de mexilhão teve seus grãos reduzidos novamente pois com o tamanho de grãos passantes pela malha de 0,15 mm o material não aderiu ao porta amostras, comprometendo os resultados. Logo foi necessário nova moagem e peneiramento na malha de 0,075 mm.

3. RESULTADOS

A Figura 6 apresenta a curva granulométrica do agregado de casca de mexilhão obtido após o processamento. Comparando com as curvas limites definidas pela norma NBR 7211: 2009 [11], pode-se observar que o resultado obtido se enquadra quase completamente dentro da zona ótima para agregado miúdo para concreto, com exceção de dois pontos, que ficaram fora desse limite, porém ainda na zona aceitável.

Figura 6 – Gráfico de distribuição granulométrica de partículas do agregado miúdo produzido a partir de casca de mexilhão e limites da NBR 7211:2009 [11].



O módulo de finura obtido foi de 2,62 e a dimensão máxima característica dos grãos de 4,75 mm, podendo classificar o agregado produzido como miúdo.

A massa específica média encontrada foi de 2,64 g/cm³ e a absorção de água média de 3,26 %. Esses valores foram bem próximos aos encontrados por Rica (2014) [12] de 2,64 g/cm³ e de 3,65 %, respectivamente.

A composição química obtida por espectrometria de fluorescência de raio X é apresentada na Tabela 1, juntamente com resultados obtidos por diversos autores. Pode se observar que o resultado obtido de 94% de CaO é bem semelhante ao obtido na casca de mexilhão avaliada por Hamester (2010) [13] e de Martínez-García *et al.* (2016) [14]. Observa-se também que o restante da matriz química é bastante similar, contendo uma pequena quantidade de SiO_2 devido provavelmente a presença de quartzo como contaminante e SO_3 devido a presença de sulfatos.

Tabela 1 – Composição química da casca de mexilhão e comparação de resultados por Hamester (2010) [13] e Martínez-García *et al.* (2016) [14].

	Composto (%)														
	CaO	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3	SrO	Sc_2O_3	K_2O	CuO	Br	ZnO	MgO	Al_2O_3	Na_2O	P_2O_5	ZrO_2
	94,1	2,36	1,07	1,02	0,53	0,43	0,41	0,05	0,04	0,04	-	-	-	-	-
[13]	95,7	0,88	0,66	0,72	0,4	-	0,54	-	-	-	0,63	0,43	-	-	-
[14]	94,7	2,58	0,31	-	0,19	-	-	0,01	0,01	-	0,28	-	0,51	0,11	0,01

A média dos resultados obtidos na perda ao fogo foi de 46,73%, bem próximo ao obtido por Yang (2005) [15] de 44,16%, que realizou o ensaio com cascas de ostras. A Tabela 2 apresenta os percentuais corrigidos da composição química da amostra de casca de mexilhão considerando a massa total do material. O ensaio de perda ao fogo permite descontar os elementos presentes na amostra que não são identificados na análise química, como CO_2 e orgânicos.

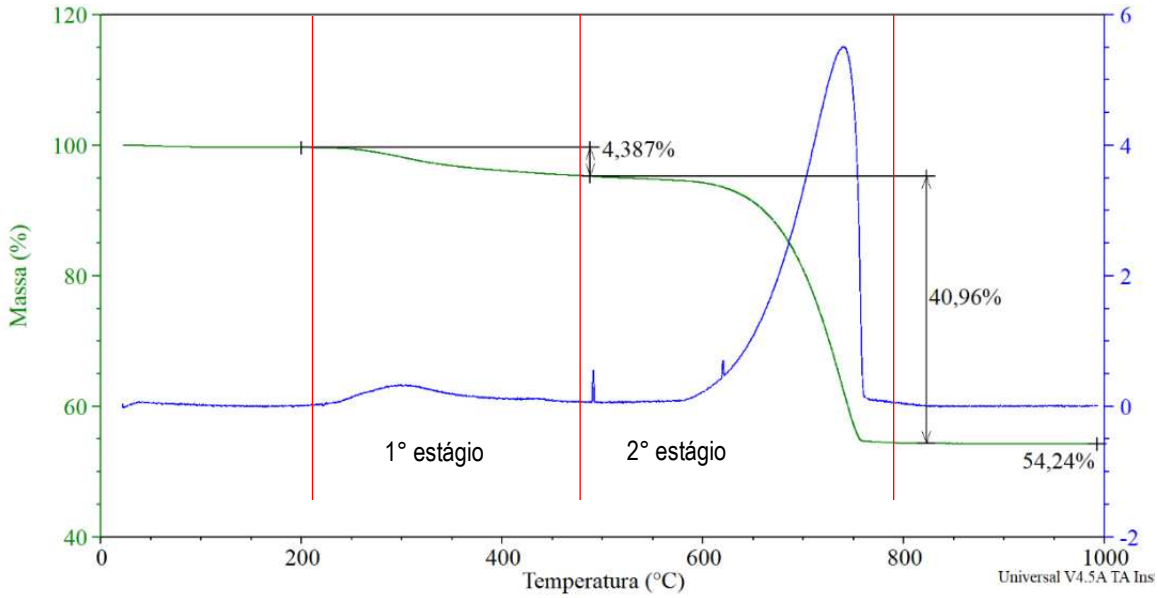
Tabela 2 – Composição química da casca de mexilhão considerando a perda ao fogo.

Composto (%)										Perda ao Fogo (%)
CaO	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3	SrO	Sc_2O_3	K_2O	CuO	Br	ZnO	
50,10	1,26	0,57	0,54	0,28	0,23	0,22	0,03	0,02	0,02	46,73

A Figura 7 apresenta o resultado de análise termogravimétrica obtido para a casca de mexilhão. Pode-se observar que na faixa de aproximadamente de 200ºC a 500ºC, primeiro estágio, houve uma perda de 4,39%, provavelmente, devido à perda de massa de compostos lignocelulósicos [16] de algas aderidas ao material e ,um segundo estágio de 500ºC a 850ºC com perda de 40,96% na faixa correspondente à perda de CO_2 devido a descarbonatação do carbonato de cálcio.

Hamester (2010) [13], também avaliou a composição química de conchas de mariscos por meio de análise termogravimétrica e apontou que, as cascas de mexilhão apresentam dois estágios de perda de massa com o aumento da temperatura. A primeira perda corresponde a matéria orgânica e a segunda referente ao carbonato de cálcio. No ensaio descrito por [13] no primeiro estágio obteve-se uma perda de 8% entre 229ºC e 300ºC e o segundo estágio ocorreu de 628ºC a 749ºC, com perda de 38,86%.

Figura 7 – Termogravimetria da casca de mexilhão.



A partir da perda de massa de CO_2, pode-se obter o percentual de carbonato de cálcio existente na amostra através da relação entre as massas moleculares de carbonato de cálcio e do óxido de cálcio de acordo com a equação A.

$$= \frac{\text{Massa molecular } CaCO_3\ (100)}{\text{Massa molecular CaO } (44)} \times \text{percentual CaO } (\%) \qquad \text{(A)}$$

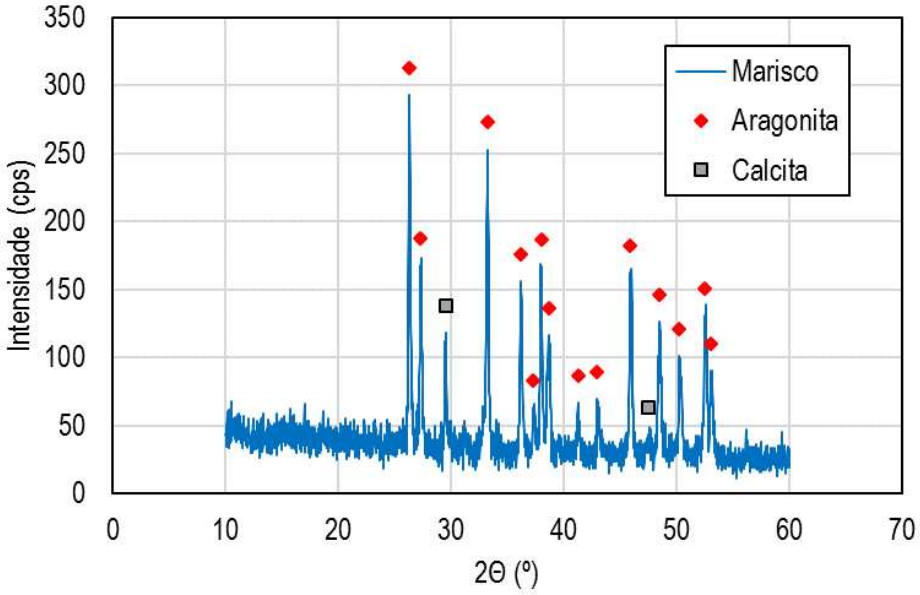
Logo a quantidade de carbonato de cálcio presente na casca de mexilhão foi de 93,09%. O resultado

obtido é bem próximo ao apresentado por Yang *et al*, (2005) [15] de 91,16 % e por Martínez-García *et al*., (2016) [14], de 90,62%.

A Difração de Raio X (DRX), como análise complementar que permite avaliar a composição mineralógica predominantes na amostra e seus respectivos arranjos cristalinos. A Figura 8 apresenta o difratograma obtido com sua respectiva identificação. Os principais minerais encontrados foram os polimorfos do carbonato de cálcio aragonita e calcita.

O resultado encontrado foi bem semelhante aos picos obtidos por Yang *et al*. (2005) nesta mesma análise. Segundo Bessler *et al*. (2008) [17], a aragonita é predominantemente encontrada nos exoesqueletos carbonáticos de corais e moluscos por possuir maior resistência mecânica e massa específica.

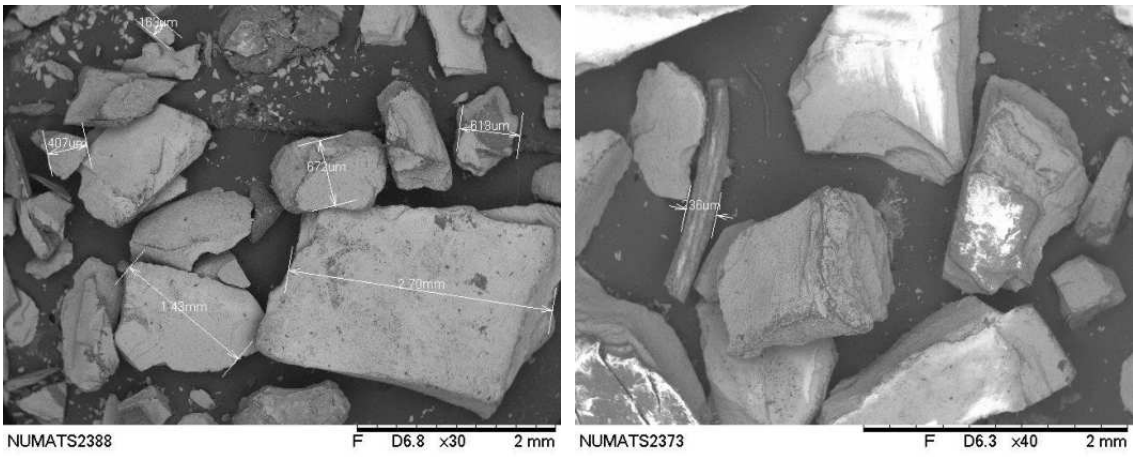
Figura 8 – Difratograma de raios X da casca de mexilhão.



A Figura 9 apresentam imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura. Observaram-se os vários tamanhos dos grãos, variando de 2,7 milímetros a 163 micrômetros, em acordo com o apresentado na composição granulométrica. Além disso observa-se que os grãos são angulosos e com alguma porosidade, além da presença de materiais não minerais, como um pequeno artefato na Figura 9 (b) com geometria cilíndrica, provavelmente alga marinha. A presença desse material corrobora com os resultados de análise térmica que indicou uma pequena perda de massa na faixa de temperatura de degradação de compostos lignocelulósicos.

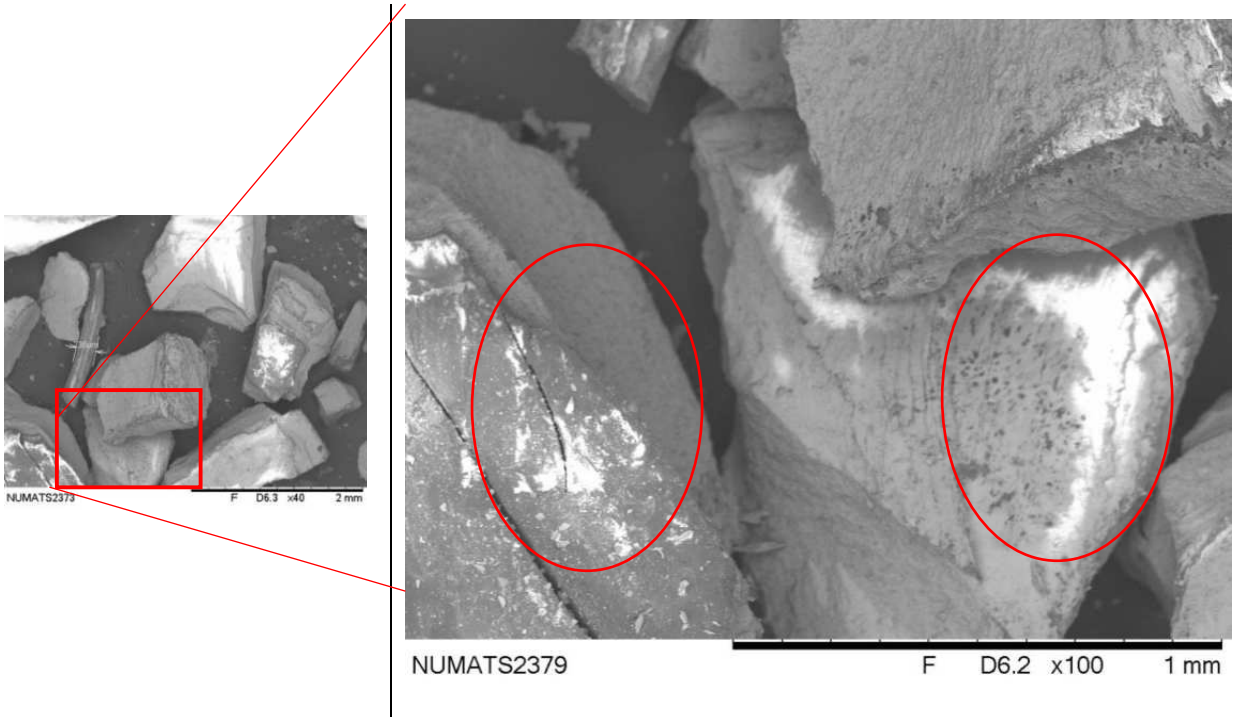
Figura 9 - Imagem de MEV com ampliação de 30 vezes (a) e 40 vezes (b) indicando a variação granulométrica do agregado de casca de mexilhão e a presença de material orgânico.

(a) **(b)**



A Figura 10 apresenta a imagem gerada a partir de uma ampliação correspondente a 100 X de uma área detalhada na Figura 9(b). Nessa imagem é possível observar a porosidade e fissuras nas partículas de agregado miúdo de casca de mexilhão. Essas condições apresentadas fazem com que o material tenha maior absorção de água, pois a água fica retida nessas fissuras e poros. Além disso, observa-se que a textura superficial das partículas apresenta certa rugosidade.

Figura 10 – Imagem de MEV com ampliação de 100 vezes. – Amostra observada no detalhe ampliado na área marcada, ao lado, na Figura 9b.



4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível tomar as seguintes conclusões:

- O agregado produzido a partir de casca de mexilhão pode ser classificado como agregado miúdo, se posicionando quase que completamente dentro da zona ótima de agregados miúdos definidos pela NBR 7211: 2009.
- O agregado apresenta absorção de água alta, devido à presença de poros e fissuras em sua microestrutura.
- A composição química predominante consistiu em carbonato de cálcio no arranjo cristalino de aragonita e calcita. Em nenhumas das análises químicas foi detectada a presença de sais, logo pode-se dizer que o procedimento de limpeza do material foi efetivo.
- Os resultados da caracterização física e química demonstram que o agregado miúdo produzido a partir de casca de mexilhão tem potencial para ser utilizado na construção civil. No entanto, análises desse material em matrizes cimentícias são necessárias.

5. AGRADECIMENTOS

Ao LABEST-COPPE / Numats-Poli UFRJ pelo apoio na realização da caracterização química do material.

6. REFERÊNCIAS

1. MARENZI, W, C, A.; BRANCO, J, O.; O cultivo do mexilhão Perna perna no Município de Penha, SC. In: BRANCO, Joaquim Olinto; MARENZI, Adriano W. C. (Org.). **Bases ecológicas para um desenvolvimento sustentável: estudos de caso em Penha, SC**. 291. Editora da UNIVALI, Itajaí, SC. p. 227-244, 2006
2. RÊGO, M, J, A, M.; MOTA, J, M, F.; SILVA, R, F.; SILVA, M, I.; MORAES, Y, B, L. **Avaliação do uso de concha de marisco como agregado miúdo na produção de argamassa para revestimento de piso**. Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Recife, PE, 2016.
3. MATOS, L, F, S.; RHODEN, A, B.; LIMA R, G, B**. Desenvolvimento de blocos de cimento de Portland com resíduos de maricultura em substituição da areia**. Anais do 59° Congresso Brasileiro do Concreto. Bento Gonçalves, 2017.
4. O GLOBO . **Expansão da maricultura em Jurujuba, que já foi premiada pela ONU, agora preocupa navegantes**. 2015. Disponível em < oglobo.globo.com/rio/bairros/expansao-da-maricultura-em-jurujuba-que-ja-foi-premiada-pela-onu-agora-preocupa-navegantes-15961888 > Acesso em 08/01/2019.

5. IBGE. **Típicos de Santa Catarina, moluscos estão pela primeira vez no Censo Agro**. 2018. Disponível em < agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/19621-tipicos-de-santa-catarina-moluscos-estao-pela-primeira-vez-no-censo-agro > Acesso em 08/01/2019.

6. CHIERIGHINI, D.; BRIDI, R.; ROCHA, A, A.; LAPA, K, R. **Possibilidade do uso das conchas de molusco**. 3rd International Workshop | Advances in Cleaner Production. São Paulo. 2011.

7. ARAÚJO, V, M.; **Práticas recomendadas para a gestão mais sustentável de canteiro de obras**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2009.

8. ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO. **NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. 2003.

9. _____. **NM 30**: Agregado miúdo – Determinação da absorção de água. 2001.

10. _____. **NM 18: Perda ao fogo.** 2012.

11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro: 2009.

12. CUADRADO-RICA, H., SEBAIBI, N., BOUTOUIL, M., BOUDART, B. Properties of ordinary concretes incorporating crushed queen scallop shells. **Materials and Structures**, v. 49, n. 5, p. 1805-1816, 2016

13. HAMESTER, M, R, R.; BECKER, D. **Obtenção de carbonato de cálcio a partir de conchas de mariscos**. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. Campos do Jordão. 2010.

14. MARTÍNEZ-GARCÍA, C.; GONZÁLES-FONTEBOA, B.; MARTÍNEZ-ABELLA, F.; CARRO-LÓPEZ, D. Performance of mussel shell as agregate in plain concrete. **Construction and Building Materials**, 139, 570-583, 2016.

15. YANG, E.; Yi, S.; LEEM, Y. Effect of oyster Shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part 1. Fundamental properties. **Cement and Concrete Research**, 35(11), 2175-2182., 2005.

16. ZHOU, H.; LONG, Y.; MENG, A;, CHEN, S.; LI, Q.; ZHANG, Y. A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA**. RSC Advances**, v. 5, n. 34, p. 26509-26516, 2015.

17. BESSLER, K, E.; RODRIGUES, L.C. Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita. **Quimica Nova**, Vol. 31, No. 1, 178-180, 2008.