



ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MINERAIS DO RESÍDUO DE CONCHA DE OSTRA PARA UTILIZAÇÃO COMO FILLER ANTE A SUBSTITUIÇÃO AO CALCÁRIO DOLOMÍTICO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

Douglas S. de Lira¹, Daniela O. de Lima¹, Juan C. A. Molano¹, Alda R. S. M. Capelo¹,
Camila C. Assunção¹, Ronaldo S. Teixeira¹, Izabel C. F. Moraes¹

1 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade de São Paulo (USP/FZEA), Av. Duque de Caxias Norte, 225, Pirassununga, Campus Fernando Costa, CEP 13365-900, SP.

douglasadalla@usp.br

RESUMO

A concha da ostra é a parte descartada do molusco, tornando-se um resíduo sólido que impacta o meio ambiente, cuja disposição irregular libera sulfeto de hidrogênio (H_2S), amônia (NH_3) e compostos orgânicos nitrogenados derivados da amônia. O resíduo de concha de ostra (RCO) rico em carbonato de cálcio (~90%) e encontrado em cidades litorâneas. O cimento é a matéria-prima mais consumida na construção civil, porém este material é responsável por emitir altos teores de CO_2 no meio ambiente, todavia uma alternativa é realizar a substituição deste material por filler, como por exemplo, o calcário. Com o intuito de corroborar com o ODS 14 o objetivo deste trabalho é realizar um estudo comparativo entre o calcário dolomítico comercial e o uso potencial do RCO. O RCO foi adquirido comercialmente e 3 etapas de processamento foram realizadas para obtenção do resíduo em pó, sendo: (i) recebimento e secagem das conchas em estufa por 24 horas a $60^\circ C$, (ii) moagem em moinho de roletes por 4 horas, e (iii) peneiramento do pó na peneira granulométrica #200. A Análise de difração de raios X-DRX, evidenciou que o RCO possui como principal componente o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) provenientes da Aragonita e o calcário dolomítico apresentou como principais componentes o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e o carbonato de magnésio ($MgCO_3$) provenientes da Dolomita. A fluorescência de raios X-FRX, evidenciou na composição química do calcário dolomítico teores de SiO_2 (7,52%), CaO (68,26%), Al_2O_3 (3,12%), Fe_2O_3 (2,26%), MgO (15,56%), SO_3 (2,35%) e Na_2O (0,91%). E para o RCO teores de SiO_2 (0,282%), CaO (96,35%), Al_2O_3 (0,23%), Fe_2O_3 (0,13%), MgO (0,55%), SO_3 (2,21%) e Na_2O (0,73%). Após estas análises o RCO mostrou sua composição similar ao calcário já utilizado na indústria do fibrocimento, demonstrando ser um resíduo com potencial para ser utilizado e reduzir as quantidades de resíduos alocados no meio ambiente, tornando-se um resíduo passível a compor matrizes cimentícias, cooperando para o desenvolvimento de novos materiais eco-friendly.

Palavras-chave: Resíduo de concha de ostra, caracterização, materiais ecoeficientes.

INTRODUÇÃO

A concha da ostra é conhecida como calcário do mar, por possuírem mais de 90% de carbonato de cálcio em sua composição, e caracteriza-se como um resíduo proveniente da malacocultura tendo em vista que apenas a parte biológica do molusco é consumida. O descarte irregular destas conchas ocasiona impactos ambientais negativos, devido a liberação de compostos químicos, como sulfeto de hidrogênio (H₂S), amônia (NH₃) e compostos orgânicos nitrogenados derivados da amônia, conhecidos como aminas, que produzem odores desagradáveis, prejudiciais ao meio ambiente e também por atrair vetores e pragas.

Na revisão de 70 artigos, constatou-se que através do tratamento de moagem faz com que o resíduo de concha de ostra moído - RCOM, seja utilizado como substituição parcial do agregado miúdo e em proporção adequada pode aumentar a resistência do concreto⁽¹⁾.

O calcário possui baixa reatividade, gera baixos teores de CO₂ na sua produção e é utilizado como *filler* em matrizes cimentícias que não exigem maiores resistências, calcário este resultado do pó passante na peneira de 0,075 mm^(2,3).

Os resíduos sólidos gerados pelas atividades humanas podem ser reutilizados e reinseridos no mercado novamente, através do devido tratamento e da utilização das novas tecnologias, minorando custos, consumo de energia, consumo de matérias-primas e a substituição parcial das matérias-primas⁽⁴⁾.

Neste contexto, nota-se a necessidade de reduzir a quantidade de resíduo no ambiente, minorar a extração de matéria-prima no meio ambiente e também agregar valor a estes resíduos de concha de ostra. Assim, o presente estudo possui o objetivo de avaliar o potencial uso do RCO como filler para matrizes cimentícias.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A fim de verificar o potencial uso do RCO como filler, utilizou-se o calcário como matéria-prima de comparação, visto que este é o material mais utilizado na indústria de fibrocimentos para substituir parcialmente o cimento Portland. O RCO foi adquirido comercialmente, e o calcário dolomítico moído (CD) foi doado pela empresa Infibra, localizada em Leme - SP.

Métodos

A composição química e mineralógica dos materiais foi caracterizada com as técnicas instrumentais descritas abaixo.

Os principais óxidos foram identificados por fluorescência de raios X em um espectrômetro modelo EDX-720, da Shimadzu, equipado com um tubo de raios-X com ânodo de ródio (Rh) que opera entre 5-50 kV e 1-1000 µA, localizado no laboratório de caracterização estrutural (LCE) da universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A massa específica das amostras foi determinada pela técnica de picnometria a gás hélio, no equipamento multipycnometer modelo MVP-6DC e marca Quantachrome instruments. Alocou-se por 24 horas na estufa a 60°C amostras de CD e RCO. Após esta etapa as amostras foram depositadas durante 30 minutos no dessecador com sílica para resfriamento das amostras e mantê-las sem umidade, em seguida pesou-se as amostras para obtenção do peso de cada amostra (em gramas) e logo após a pesagem as amostras foram colocadas no porta amostra e posicionada no compartimento do picnômetro que inicia-se o procedimento para obtenção da massa específica, na qual tirou 11 resultados e descartando as 3 primeiras que são consideradas calibração do equipamento de acordo com a empresa fabricante.

Para a obtenção da média da massa específica das amostras, utilizou-se o porta amostra grande, e manteve-se constante o volume do porta amostra (V_c) de $149,07\text{cm}^3$ e o volume de referência (V_r) de $88,02\text{ cm}^3$ para todas as amostras, dada através da Equação (A).

$$V_p = V_c - V_r ((P_1/P_2) - 1) \quad (A)$$

V_p = Volume da amostra (cm^3)

V_c = Volume do porta amostra (cm^3)

V_r = Volume da referência (cm^3)

P_1 = Pressão medida depois da pressurização do volume de referência (PSI)

P_2 = Pressão medida depois de incluída V_c (PSI)

A análise mineralógica das amostras foi determinada por difração de raios X em pó (DRX), em um difractômetro de raios da marca Bruker, modelo D8 Advance Eco, com radiação de cobre, operando a 25 kV e 40 mA, num passo de $0,02^\circ$ por segundo e intervalo de medida entre os ângulos de Bragg (2θ) de 5° até 60° , com intensidades registradas por 1 segundo em cada passo. Para a verificação da pureza e cristalinidade dos minerais, as informações geradas na difratometria foram tratadas a partir do software X'Pert HighScore Plus, utilizando o banco de dados Powder Diffraction File (PDF 2).

A análise morfológica das amostras foram realizada através do microscópio de bancada com elétrons retroespehados, da marca Hitachi, modelo TM3000, a fim de aumentar os parâmetros das caracterizações dos materiais utilizou-se o detector de energia dispersiva (EDS) equipado ao MEV nas matérias-primas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 são apresentados as composições químicas (% em massa de óxidos) dos materiais e a média aritmética da massa específica. Como pode-se observar o conteúdo de óxido de cálcio é cerca de 96% em peso, similar a outros estudos já encontrados na literatura ^(5,6). Observa-se também a similaridade na densidade das matérias-primas.

Tabela 1: Composições químicas (% em massa de óxidos) e a densidade.

	CD	RCO
SiO ₂	7,52	0,28
Al ₂ O ₃	3,13	0,23
CaO	68,26	96,35
Fe ₂ O ₃	2,26	0,14
MgO	15,56	0,05
SO ₃	2,35	2,21
Na ₂ O	0,92	0,73
Massa Específica (g/cm^3)	2,82	2,83

Fonte: Própria.

A Figura 1 apresenta os difratogramas característicos do calcário e do RCO. No difratograma o calcário apresentou como principal fase cristalina a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), além de pequenas proporções de carbonato de cálcio (CaCO_3), quartzo (SiO_2) e muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$). Na amostra do pó de ostra, o principal componente cristalino foi a aragonita, que representa a forma ortorrômbica do carbonato de cálcio ⁽⁷⁾.

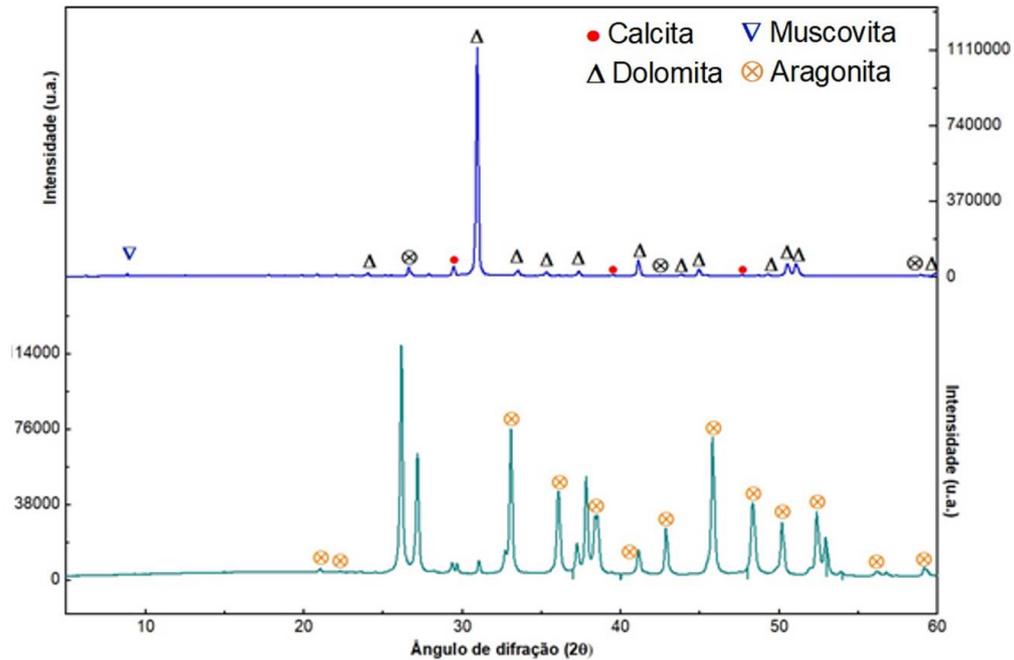


Figura 1: Difratoograma das matérias-primas CD e RCO. Fonte: Própria.

Na Figura 2 apresenta-se a morfologia das matérias-primas correlacionada com o EDS. O RCO apresenta uma estrutura granular heterogênea. E como já apresentado em outros estudos, apresenta partículas de carbonato de cálcio similar ao CaCO_3 usadas na indústria da construção. Partículas deste tipo, possuem uma grande área superficial específica que produz grande energia superficial, importante para promover a atração entre elas e assim formar aglomerados, requisito fundamental na área de construção ⁽⁸⁾.

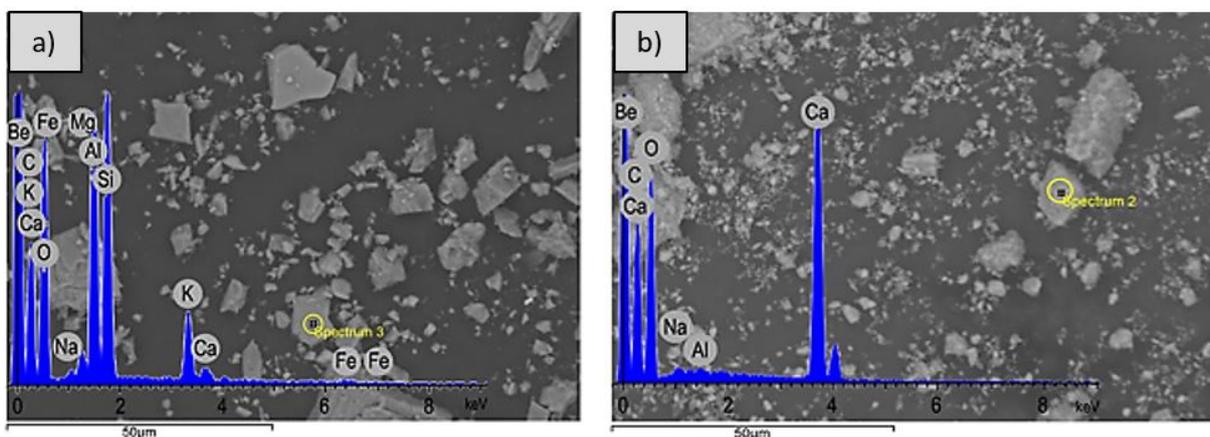


Figura 2: MEV e EDS das amostras: Calcário dolomítico (a); resíduo de ostra moído (b). Fonte: Própria.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados dos métodos de caracterização realizados no presente trabalho, apurou-se que o principal componente do RCO é o carbonato de cálcio (CaCO_3) através da Análise de difração de raios X-DRX, assim como para o calcário dolomítico. Por intermédio da técnica de fluorescência de raios X-FRX, exibe na composição química do CD e RCO teores de SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 e Na_2O . Após estas análises o RCO evidenciou que sua estrutura é cristalina ortorrômbica, desse modo possuindo composição similar ao calcário

utilizado na indústria do fibrocimento que possui a função de “*filler*” preenchendo matrizes cimentícia, a fim de reduzir o consumo de cimento. Mediante a estas caracterizações observa-se que o RCO possui um alto potencial para ser utilizado na produção de subprodutos, atuando como “*filler*”, reduzindo quantidades destes resíduos alocados no meio ambiente, cooperando para um desenvolvimento sustentável.

REFERÊNCIAS

1. RUSLAN H. N., et al. Oyster shell waste as a concrete ingredient: A review. *Materials Today: Proceedings*, v. 48, n. 4, p. 713-719, 2022.
2. CECEL, R. T. Influência do uso de filler calcário como material cimentício suplementar nas propriedades de fratura de pastas de cimento. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019. doi:10.11606/D.3.2019.tde-26082019-104226. Acesso em: 12 abr. 2022.
3. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBRNM-ISO 3310-2:2010, IDT. Peneiras de ensaio - Requisitos técnicos e verificação. Parte 2: Peneiras de ensaio de chapa metálica perfurada. Rio de Janeiro, 2010.
4. PORTUGAL. Agência Portuguesa do Ambiente. Ministério Português do Ambiente e Transição Energética (org.). Subprodutos. Disponível em: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=957&sub3ref=958>. Acesso em: 23 mar. 2022.
5. Nciri, N., Shin, T., Lee, H., & Cho, N. Potential of Waste Oyster Shells as a Novel Biofiller for Hot-Mix Asphalt. *Applied Sciences*, v. 8, n.3, 415, 2018
6. HAMMICHE, D. Bio fillers for biocomposites. In *The Textile Institute Book Series, Wool Fiber Reinforced Polymer Composites*. Woodhead Publishing, p. 121-140, 2022.
7. SONG, Q., et al. Properties of water-repellent concrete mortar containing superhydrophobic oyster shell powder. *Construction and Building Materials*, v. 337, p. 127423, 2022.
8. ÁGUILA-ALMANZA, E., et al. Recuperation and characterization of calcium carbonate from residual oyster and clamshells and their incorporation into a residential finish. *Chemosphere*, v. 288, 132550, 2022.

ANALYSIS OF THE MINERAL PROPERTIES OF OYSTER SHELL WASTE FOR USE AS FILLER TO REPLACE DOLOMITIC LIMESTONE IN CEMENTITIOUS MATRICES

Oyster shell is the discarded part of the mollusk, becoming a solid waste that impacts the environment, whose irregular disposal releases hydrogen sulfide (H₂S), ammonia (NH₃), and ammonia-derived organic nitrogen compounds. Oyster shell waste (OCW) is rich in calcium carbonate (~90%) and found in coastal cities. Cement is the most consumed raw material in civil construction, but this material is responsible for high levels of CO₂ emissions in the environment, however, an alternative is to replace this material with filler, such as limestone. In order to corroborate with SDG 14, the goal of this work is to conduct a comparative study between commercial dolomitic limestone and the potential use of OCW. The WCO was commercially purchased and 3 processing steps were performed to obtain the powdered residue, as follows: (i) receiving and drying the shells in an oven for 24 hours at 60°C, (ii) grinding in a roller mill for 4 hours, and (iii) sieving of the powder in a #200 sieve. The X-DRX X-ray diffraction analysis evidenced that the OSW has as main component the calcium carbonate (CaCO₃) from Aragonite and the dolomitic limestone presented as main components the calcium carbonate (CaCO₃) and magnesium carbonate (MgCO₃) from Dolomite. The X-ray fluorescence-FRX, showed in the chemical composition of dolomitic limestone contents of SiO₂ (7.52%), CaO (68.26%), Al₂O₃ (3.12%), Fe₂O₃ (2.26%), MgO (15.56%), SO₃ (2.35%) and

Na₂O (0.91%). And for the OSW contents of SiO₂ (0.282%), CaO (96.35%), Al₂O₃ (0.23%), Fe₂O₃ (0.13%), MgO (0.55%), SO₃ (2.21%) and Na₂O (0.73%). After these analyses, the OSW showed a composition similar to the limestone already used in the fiber cement industry, demonstrating to be a waste with potential to be used and reduce the amount of waste allocated to the environment, becoming a waste that can compose cement matrices, cooperating to the development of new eco-friendly materials.

Keywords: *Oyster shell waste, characterization, eco-efficient materials.*