

Emprego das Conchas Residuais da Maricultura na Fabricação de Revestimento Cerâmico Autoclavado

Souza, R. G.^{a*}, Sant'Anna, F. S. P.^b, Fredel, M. C.^b, Alarcon, O. E.^b

^aInstituto Federal Catarinense – IFC, Blumenau, SC, Brasil

^bUniversidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, Brasil

*e-mail: rafael.souza@blumenau.ifc.edu.br

Resumo: A região da grande Florianópolis produz 80% do montante nacional de moluscos bivalves, como mexilhões (*Perna perna*) e ostras (*Crassostrea gigas*). Embora conchas marinhas possuam concentração superior a 90% de carbonato de cálcio, estas são descartadas de forma inapropriada, e geram problemas as regiões vizinhas à produção. Uma proposta de uso deste resíduo é a produção da cal virgem para revestimento cerâmico autoclavado. Para avaliação da potencialidade de uso de conchas como fonte de cal virgem, estas foram calcinadas por 1 h a 1000 °C. Foram elaboradas quatro diferentes formulações de massa, variando o teor de caulinita e areia de quartzo. As amostras foram conformadas por prensagem uniaxial a 30 MPa. Após tratamento em autoclave por 2 h a 200 °C, as placas obtidas apresentaram em média resistência mecânica a flexão 3 pontos de 8,8 MPa; 56 % de porosidade real; condutividade térmica de 0,14 W/mK.

Palavras-chave: reciclagem, concha, pozolona, autoclavagem, revestimento cerâmico.

1. Introdução

O estado de Santa Catarina lidera a produção nacional de ostras (*Crassostrea gigas*) e mariscos (*Perna perna*), representando 82% da produção nacional. Esta atividade de cultivo de moluscos bivalves se concentra principalmente na região da grande Florianópolis, difundindo-se tanto na parte continental como insular. Embora os indicativos de produtividade contabilizem apenas o montante comercializado, o volume perdido durante o manejo da produção é grande, e em alguns casos podem ultrapassar 50% do volume comercializado. Este resíduo normalmente é descartado de forma imprópria em terrenos baldios próximos aos cultivos, devolvido ao mar, ou simplesmente destinado aos aterros sanitários com o restante do lixo doméstico^{1,2}.

Até o início do século XX, a cal era obtida na região de Florianópolis a partir da queima (calcinação) das conchas residuais, nomeando as comunidades produtoras como “caieiras”. Segundo Yoon et al.³, conchas de ostras são compostas por no mínimo 96% de Carbonato de Cálcio (CaCO_3), sendo uma matéria prima de alta qualidade para a produção da cal³. Esta cal virgem (CaO) ou hidratada (Ca(OH)_2) era utilizada principalmente na construção civil em argamassa, misturada com areia e óleo de peixe-baleia.

Atualmente a exploração do Carbonato de Cálcio é feita basicamente a partir de jazidas naturais de calcita, apresentando purezas da ordem de 60%. O principal constituinte secundário da cal quando explorada em jazidas é o Óxido de Magnésio (MgO), apresentando quartzo, silicatos, óxidos metálicos e matéria orgânica como impurezas. A mudança para a exploração em jazidas deve-se a melhoria dos sistemas de transportes, principalmente o rodoviário, e facilidade logística da concentração de grande quantidade de material em um pequeno local⁴.

O emprego do processamento de cerâmicos pozolânicos por autoclavagem, no qual uma massa cerâmica é tratada em atmosfera saturada com vapor de água a alta pressão, tem demonstrado resultado promissor, principalmente no quesito rendimento energético. Estudos realizados demonstram que se comparado ao processo cerâmico tradicional de sinterização, para a obtenção de valores semelhantes de resistência mecânica, se faz necessário apenas 1/6 da energia global⁵.

Assim, o retorno à utilização da cal de concha aliado ao processamento em autoclave gera um grande benefício ecológico, reduzindo os efeitos altamente degradantes que a mineração comercial impõe; propicia um destino útil e rentável a concha tratada totalmente como resíduo para descarte e; emprega uma técnica de fabricação de revestimento cerâmico com melhor rendimento energético do que o processo tradicional de sinterização.

2. Materiais e Métodos

2.1. Conchas

As conchas *in natura* de ostras *Crassostrea gigas* foram fornecidas por maricultores que tem suas unidades de cultivo no bairro Ribeirão da Ilha, Florianópolis/SC. A coleta foi realizada em depósito a céu aberto, cujo tempo de estocagem era de aproximadamente 6 meses.

2.2. Caulinita

A caulinita utilizada foi fornecida pela empresa Colorminas Coloríficos e Mineração – Criciúma/SC, com resíduo de 5,72% em malha 45 mm e a composição química representada na Tabela 1 (dados fornecidos pela própria empresa).

2.3. Areia de quartzo

A areia de quartzo (SiO_2) utilizada foi adquirida em loja de construção civil, e extraída por Pacheco Extração de Areia Ltda. A areia é classificada como granulometria fina para argamassas de construção civil, com distribuição granulométrica e composição química apresentadas na Tabela 2 e Tabela 3, respectivamente.

2.4. Caracterização química

Para a caracterização química da concha foram empregadas as técnicas de fluorescência de raios X, utilizando o equipamento Phillips modelo PW 2400 com alvo de Ródio de 2kV; absorção atômica em chama, utilizando o equipamento UNICAM modelo Solar 969 (CTCMat - Centro de Tecnologia em Materiais do SENAI/Criciúma/SC).

2.5. Pré-moagem das conchas

Para reduzir o volume e facilitar o manuseio, as conchas foram inicialmente moídas em um moinho de facas KIE, modelo GLK com 1 HP de potência nominal (LABMAT/UFSC - Laboratório de Materiais/Universidade Federal de Santa Catarina). O produto resultante da moagem foi classificado em peneira com abertura de 8 mm, sendo que o material retido era retornado para moagem.

2.6. Moagem da areia de quartzo

Foi realizada a moagem a seco da areia de quartzo utilizado moinho do tipo gira jarro até que o resíduo em peneira 45 mm fosse igual ou inferior a 5% (LABMAT/UFSC).

2.7. Calcinação da concha e caulinita

Para obtenção da cal virgem e metacaulinita foi utilizado forno tipo mufla, marca Schaly, modelo LAB18SR (LABMAT/UFSC). O material a ser calcinado foi depositado sobre placas refratárias, sendo disperso em camada uniforme de aproximadamente 10 mm de altura.

O ciclo térmico para a concha seguiu da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, permanecendo em patamar de 1000 °C por 1 h. A cal resultante foi desagregada em peneira malha 1,19 mm inicialmente e, em seguida, peneira malha 106 µm.

O ciclo térmico para a caulinita seguiu da temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, permanecendo por 1 h na temperatura máxima.

Ao fim do ciclo, o resfriamento do forno ocorria de forma natural e todo o material era estocado em dissecador com sílica-gel para evitar hidratação.

2.8. Formulação da massa

A partir das matérias-primas processadas foram preparadas massas contendo 20% de CaO em peso conforme a Tabela 4, acrescidas de metacaulinita e areia de quartzo tomando a relação MC/(MC+SiO₂) em diferentes proporções. A utilização da metacaulinita se mostrou mandatória devido à necessidade de conformação dos corpos de prova, visto que estes sofriam rachadura/esfolheamento logo após a compactação ou durante a autoclavagem, caso não fosse adicionado plastificante. As formulações apresentadas foram pesadas e homogeneizadas manualmente. Água destilada foi adicionada para

extinção da cal, e adicionalmente 14% considerado o peso final de massa seca. Por último, a massa foi posta em repouso por 12 h em recipiente hermeticamente fechado para homogeneização da umidade e reação de hidratação da cal por completo.

2.9. Conformação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, com cavidade de 60×20 mm e 30 MPa de pressão de compactação (LABMAT/UFSC).

2.10. Tratamento hidrotérmico

Os corpos de prova prensados foram dispostos sobre tela vazada com diâmetro de furo de 17,5 mm, onde foram submetidos a 200 °C por 2 h em autoclave. (Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos - LABCET/UFSC).

2.11. Determinação de densidade aparente e real

Para determinação de densidade aparente dos corpos de prova a verde e pós- tratamento hidrotérmico, foi utilizado o método de imersão em mercúrio com o auxílio de densímetro.

Para determinar a densidade real foi empregado o método de picnometria Gay-Lussac, utilizando picnômetro de vidro com volume nominal de 50 ml, água destilada como fluido de trabalho e balança com precisão de 0,0001 g. Para esta análise, as amostras foram moídas até 100% passante em malha 75 µm e analisadas em triplicata.

2.12. Condutividade térmica

A condutividade térmica do corpo de prova após autoclavagem foi determinada seguindo a norma técnica ISO 8301 – 1991: “Standart Test Method for Steady-State Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Apparatus”³⁶. Este ensaio foi realizado no LMPT/UFSC (Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina), empregando bancada de medição de condutividade térmica desenvolvida internamente.

2.13. Resistência mecânica à flexão (3 pontos)

Para comparação com dados de literatura, foi realizado o ensaio de flexão à 3 pontos em corpos de prova de 20×60 mm, utilizando-se máquina de ensaios EMIC DL-2000 com 42 mm de espaçamento

Tabela 1. Composição química da caulinita.

Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	P.F.
% massa	46,69	38,66	0,01	0,06	0,04	0,15	0,44	0,71	13,12

Tabela 2. Distribuição granulométrica da areia de quartzo.

Mesh	300	250	180	150	106
% retido (g)	0,74%	0,59%	0,53%	27,04%	62,65%

Tabela 3. Composição química da areia de quartzo.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F.
% em massa	94,58	2,87	0,03	0,89	0,1	0,16	0,09	0,01	0,87

Tabela 4. Formulações de massa com 20% de CaO.

Amostra	% MC	% SiO ₂	$\frac{MC}{MC + SiO_2}$
C20M80S00	80,00	0,00	1,0
C20M64S16	64,00	16,00	0,8
C20M40S40	40,00	40,00	0,5
C20M16S64	16,00	64,00	0,2

entre apoios (EMC/UFSC). Para cada composição foram ensaiadas 5 amostras.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização química da concha

Utilizando-se as técnicas de absorção atômica em chama e fluorescência de raios-x, foram obtidos os dados apresentados na Tabela 5.

A análise de fluorescência de raios-x forneceu a concentração em função do óxido básico; assim, feita a relação de CaO para CaCO_3 , tem-se a concentração final de 97% de CaO. Deste modo, verifica-se que a concha da ostra *Crassostrea gigas* é composta basicamente por carbonato de cálcio, podendo, portanto, servir como matéria prima para as mais diversas linhas de consumo do mineral. Outros elementos também foram detectados na composição da concha, mas estes se apresentam em baixa concentração, somando menos de 2% do total.

3.2. Densidade aparente e real

A partir do ensaio de densidade aparente por imersão em mercúrio foram observados os valores de densidade a verde nos corpos prensados e pós- tratamento apresentados na Tabela 6 e Tabela 7, respectivamente.

Os resultados de densidade a verde demonstram variações entre as composições analisadas, apresentando a tendência para aumento da densidade proporcional o aumento do teor de SiO_2 na massa. Este fato pode ser explicado pela maior densidade do quartzo em relação à metacaulinita.

Os resultados de densidade após autoclavagem se mostraram condizentes a análise de densidade a verde para todas as composições, onde o aumento da densidade é proporcional ao aumento do teor SiO_2 na massa. Todos os corpos apresentaram expansão após autoclavagem, sendo estes inversamente proporcionais ao aumento do teor de SiO_2 .

Por meio do ensaio de picnometria foram obtidos os valores de densidade real (volumétrica) expressos na Tabela 8.

Neste ensaio também foi possível avaliar a influência da composição na densidade real, onde o valor de densidade cresce juntamente com o teor de SiO_2 .

Com os dados obtidos nos ensaio de densidade aparente do corpo de prova autoclavado e densidade real por picnometria, e utilizando-se a equação (A) foi possível quantificar o volume de poros em relação ao volume total do corpo, conforme apresentado na Tabela 9.

$$VP = \frac{DA}{DR} 100 \quad (1)$$

Onde:

VP = volume de poros;

DA = densidade após autoclavagem;

DR = densidade real

A partir dos dados da Tabela 9 é possível verificar que todos os corpos apresentam alto valor de porosidade quando comparados a cerâmicas de revestimento tradicional. Novamente foi possível identificar uma correlação com o teor de SiO_2 na massa, onde o aumento deste é diretamente proporcional ao aumento do volume de poros. O aumento da porosidade pode ser atribuído a baixa reatividade da SiO_2 durante a autoclavagem, que não promove o preenchimento dos vazios entre os grãos, tarefa esta, executada pelo CaO e metacaulinita. Pela mesma razão, a expansão dos corpos de prova após autoclavagem é reduzida com o aumento do teor de SiO_2 .

3.3. Condutividade térmica

No ensaio de condutividade térmica foram observados os resultados expressos na Tabela 10.

De uma forma geral, o aumento do teor de SiO_2 provocou aumento da condutividade térmica das placas cerâmicas analisadas. Os valores apresentados na Tabela 10 para condutividade térmica foram, em média, cinco vezes inferiores a revestimentos tradicionais e muito semelhante a concretos autoclavados expandidos⁷. O comportamento de baixa condutividade térmica da placa cerâmica se deve principalmente a sua alta porosidade.

3.4. Resistência à flexão-3 pontos

No ensaio de resistência à flexão-3 pontos foram observados os resultados apresentados na Tabela 11.

As amostras apresentaram uma tendência a ter maior módulo de flexão com o aumento do teor de SiO_2 . Conforme apresentado por Ishida⁵, maiores concentrações de SiO_2 geram maiores parcelas

Tabela 5. Caracterização química da concha da ostra *Crassostrea gigas*.

Elemento	CaO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P.F.
% massa	54,24	0,74	0,37	0,20	0,13	<0,01	0,01	44,29

Tabela 6. Densidade a verde.

Amostra	C20M80S00	C20M64S16	C20M40S40	C20M16S64
g/cm ³	1,34	1,42	1,49	1,67

Tabela 7. Densidade e expansão após autoclavagem.

Amostra	C20M80S00	C20M64S16	C20M40S40	C20M16S64
g/cm ³	1,19	1,27	1,34	1,57
Expansão %	12,61	11,81	11,19	6,37

Tabela 8. Densidade real por picnometria.

Amostra	C20M80S00	C20M64S16	C20M40S40	C20M16S64
g/cm ³	2,28	2,33	2,43	2,46

Tabela 9. Volume % de poros em relação ao volume total do corpo

Amostra	C20M80S00	C20M64S16	C20M40S40	C20M16S64
% poros	52,2	54,5	55,1	63,8

Tabela 10. Condutividade térmica para amostras autoclavadas.

Amostra	C20M80S00	C20M64S16	C20M40S40	C20M16S64
W/mK	0,128	0,153	0,179	0,128

Tabela 11. Valores de resistência a flexão-3 pontos.

Amostra	C20M80S00	C20M64S16	C20M40S40	C20M16S64
MPa	7,5	8,2	9,0	10,5
Desvio (n=5)	0,8	0,6	0,75	4,0

de tobermorita, que por conseqüência, aumenta sua resistência mecânica⁵. As composições testadas não desenvolveram a resistência mínima para uso como cerâmica de revestimento tradicional, de acordo com a NBR 13818:1997, que recomenda mínimo de 15 MPa para utilização como revestimento para parede (azulejo BIII)⁸.

Apesar da baixa resistência mecânica, a aplicação direta da NBR 13818:1997 não é totalmente válida, pois a concepção de revestimentos cerâmicos produzidos por autoclavagem vem sendo delineada a partir de processos produtivos, e principalmente, aplicações diferentes daquelas utilizadas com placas sinterizadas. Sendo que, uma aplicação nobre deste tipo de material é como controlador passivo de umidade ambiente. Nesta, a grande porosidade aberta e comunicante, adsorve/dessorve fluídos do ambiente, que quando aplicado em conjunto com mecanismos ativos como desumidificadores, contribuem para redução do consumo de energia elétrica. Sugestões para aplicação deste tipo de revestimento cerâmico são: banheiros residenciais, para controle de umidade e odores; bibliotecas e/ou museus, para controle de umidade e redução na proliferação de fungos.

4. Conclusões

- A concha da ostra *Crassostrea gigas* é rica em calcita, apresentando 97 % de pureza;
- Tanto para a placa prensada, quanto pós-autoclavagem, permanece a tendência de maior densidade diretamente proporcional ao aumento do teor de SiO₂ na massa, devido a maior densidade deste em relação a metacaulinita. Todos os corpos de prova apresentaram expansão após autoclavagem;
- Todas as formulações apresentaram alto percentual de poros, sendo superior a 50 % do volume. O aumento do teor de SiO₂ gera aumento da porosidade devido à baixa reatividade deste elemento durante o processo de autoclavagem;
- A condutividade térmica das placas após autoclavagem foi cinco vezes inferior a de revestimento sinterizados, tendo valores semelhantes a blocos de concreto expandido. Este comportamento é atribuído diretamente a alta porosidade da placa cerâmica autoclavada;

- A resistência mecânica aumente proporcionalmente ao aumento do teor de SiO₂ na formulação, devido a formação de maiores quantidades de tobermorita;

Agradecimentos

Aos maricultores da região do Ribeirão da Ilha, Florianópolis/SC, que forneceram as conchas necessárias para este estudo e sempre se mostraram receptivos a equipe de trabalho.

As empresas Colorminas - Colorifícios e Mineração e Esmalglass - Itaca pelo fornecimento de matéria prima.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa para realização deste trabalho.

Referências

1. OLIVEIRANETO, F. M. **Síntese informativa da produção de moluscos (mexilhões, ostras e vieiras) no estado de Santa Catarina em 2006**. Florianópolis: EPAGRI, 2007. 3 p.
2. SOUZA, R. G. **Estudo de pozolana autoclavada baseada em óxido de cálcio derivado da concha da ostra *Crassostrea gigas***. 2008. 53 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
3. YOON, G. L. et al. Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell. **Waste Management**, v. 23, n. 9, p. 825-834, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00159-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00159-9)
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE CAL - ABPC. São Paulo. Disponível em: <<http://www.abpc.org.br>>. Acesso em: 4 out. 2006.
5. ISHIDA, E. H. Channelling the forces of nature: human and earth conscious materials may create new waves. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY, 8., 2004, Castellón, Spain. Qualicer, 2004. p. 3-23. v. 1.
6. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **ISO 8301:1991**. Standart test method for steady-state flux measurements and thermal transmission properties by means of the heat flow apparatus. Switzerland.
7. RIVERO, R. **Condicionamento térmico natural**: arquitetura e clima. Porto Alegre: D.C. Luzzatto Editores, 1986. 240 p.
8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13818:1997 Versão Corrigida: 1997**. Placas cerâmicas para revestimento: especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro.