



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITORIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO OBTIDO A
PARTIR DO MEXILHÃO DOURADO (*LIMNOPERNA FORTUNEI*)**

**FRANCISCO MILCIADES CASTILLO
LUGO**

Foz do Iguaçu

2023



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO OBTIDO A
PARTIR DO MEXILHÃO DOURADO (*LIMNOPERNA FORTUNEI*)**

**FRANCISCO MILCIADES CASTILLO
LUGO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr^a Andréia Cristina Furtado
Coorientação: Prof. Dr^a Caroline da Costa Silva
Gonçalves

Foz do Iguaçu
2023

FRANCISCO MILCIADES CASTILLO LUGO

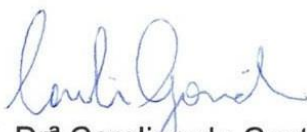
EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO OBTIDO A PARTIR DO MEXILHÃO DOURADO (*LIMNOPERNA FORTUNEI*)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



Orientadora: Prof. Dr^a Andréia Cristina Furtado
UNILA



Prof. Dr^a Caroline da Costa Silva Gonçalves
UNILA



Prof. Dr^a Renata Braga Soares
UNILA

Foz do Iguaçu, 17 de maio de 2023.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Francisco Milciades Castillo Lugo

Curso: Engenharia Química

		Tipo de Documento
(..X..) graduação	(.....) artigo	
(.....) especialização	(..X..) trabalho de conclusão de curso	
(.....) mestrado	(.....) monografia	
(.....) doutorado	(.....) dissertação	
	(.....) tese	
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais	
	(.....) _____	

Título do trabalho acadêmico: Extração e caracterização de carbonato de cálcio obtido a partir do mexilhão dourado (*Limnoperna Fortunei*)

Nome do orientador(a): Prof.Dra. Andréia Cristina Furtado

Data da Defesa: 17 / 05 / 2023

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, 17 de maio de 2023



Assinatura do Responsável

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, por me dar a oportunidade de estudar no estrangeiro e, apesar das dificuldades, dar a força para minha família de continuar por sobre tudo.

À minha mãe Maria Cleotilde Lugo Cañiza e meu pai Francisco Milciades Castillo Cabañas e família, pelo apoio incondicional desde o início da minha vida acadêmica.

A minha Orientadora Andréia Furtado e Co-orientadora Caroline da Costa Silva Gonçalves, por me ajudar ao longo do processo de realização deste projeto e do curso, e por compartilhar comigo seus conhecimentos e experiências.

À professora Renata Braga Soares, por aceitar ser parte da banca examinadora e poder concluir o curso.

Aos meus amigos da universidade, por me dar a suas amizades e carinho ao longo desses anos, pelo apoio incondicional e por me ajudarem a cumprir todas as minhas metas para a conclusão do curso, todos colegas de estudo.

Aos meus amigos em geral, pelo apoio moral por todos esses anos, pelas mesas de commander e pelos bons momentos.

Agradecimentos especiais ao Ing. Luis Valdez, ao Lic. Mauricio Spagnolo, ao Laboratório interdisciplinar de ciências físicas, ao Ing. Diego Galeano, a Hussein Moussa, ao Laboratório de Microscopia Eletrônica no Laboratório de Engenharia Alves Marques, ao Lic. Sandy Gonzalez e a Paula Dos Santos pela ajuda na parte experimental do projeto.

A Lic. Mónica Ferreira e a empresa AGROLATINA S.A., pelo apoio incondicional na realização do estágio.

A todos vocês, muito obrigado desde o mais fundo do meu coração, QTLVL.

RESUMO

Na região do rio Paraná, um problema comum é a presença de um pequeno mexilhão nativo do sul da China. Essa espécie invasora representa um problema para a fauna e flora aquática local e afeta estruturas flutuantes e barragens requerendo a remoção manual da espécie, gerando um custo econômico e uma grande quantidade de resíduos. Tendo em consideração o mencionado anteriormente e a composição química rica em CaCO_3 da espécie invasora, o presente trabalho tem como objetivo propor uma metodologia para o aproveitamento dos resíduos gerados. Foram avaliadas cinco metodologias de extração do CaCO_3 da concha do mexilhão dourado: calcinação a 400°C com uma anterior lavagem da matéria prima, duas lavagens da matéria prima e calcinação a 400°C , uma lavagem e calcinação a 500°C e duas lavagens da matéria prima e calcinação a 500°C e a última metodologia utilizada foi a realizada com uma calcinação de 500°C e lavagem com hipoclorito de sódio, com a finalidade de determinar a metodologia mais eficiente para a obtenção de um carbonato de cálcio de pureza relativamente elevada. Os resultados obtidos apontam que existe uma possível viabilidade nas metodologias, mais especificamente as que empregam a calcinação a 500°C , obtendo uma conversão da massa de matéria prima para produto final de aproximadamente 70%, com a presença majoritária no produto final de minerais de carbonato de cálcio. Os melhores resultados foram obtidos para a amostra submetida a duas etapas de lavagem e calcinação a 500°C , com uma granulometria média aproximada de $64\ \mu\text{m}$, e maior presença de carbonato de cálcio puro, com uma concentração de 99,85% de CaCO_3 com a possível presença de magnésio.

Palavras-chave: mexilhão dourado; carbonato de cálcio; extração.

RESUMEN

En la región del río Paraná, un problema común es la presencia de un pequeño mejillón oriundo del sur de China. Esa especie invasora representa un problema para la fauna y flora acuática local, además de afectar estructuras tanto flotantes como de represas, requiriendo estas de remoción manual de la especie, generando un costo y una gran cantidad de residuos. Teniendo en consideración lo mencionado anteriormente y la composición química rica en CaCO_3 de la especie invasora, el presente trabajo tiene como objetivo proponer una metodología para el aprovechamiento de los residuos generados y así, generar valor agregado a un proceso que solamente genera perjuicios. Fueron evaluados cinco metodologías de extracción de CaCO_3 de la concha del mejillón dorado: calcinación a 400°C con un anterior lavado de la materia prima, dos lavados de materia prima y calcinación a 400°C , un lavado y calcinación a 500°C y dos lavados de la materia prima con calcinación a 500°C y la última metodología utilizada fue la realizada con una calcinación a 500°C y lavado con hipoclorito de sodio, con la finalidad de determinar la metodología más eficiente para la obtención de un carbonato de calcio de pureza relativamente elevada. Los resultados obtenidos apuntan a que existe una posible viabilidad en las metodologías, más específicamente, las que emplean calcinación a 500°C , obteniendo una conversión de masa a materia prima del 70% aproximadamente, con la presencia mayoritaria en el producto final de minerales de carbonato de calcio. Los mejores resultados fueron obtenidos para la muestra sometida a dos etapas de lavado y calcinación a 500°C , con una granulometría media aproximada de $64\ \mu\text{m}$, y mayor presencia de carbonato de calcio puro, con una concentración de 99,85% de CaCO_3 con la posible presencia de magnesio.

Palabras clave: mejillón dorado; carbonato de calcio; extracción.

ABSTRACT

In the Paraná River region, a common problem is the presence of a small mussel native to southern China. This invasive species represents a problem for the local aquatic fauna and flora, in addition to affecting both floating structures and dams, requiring manual removal of the species, generating a cost and a large amount of waste. Taking into account the aforementioned and the chemical composition rich in CaCO_3 of the invasive species, the present work aims to propose a methodology for the use of the generated waste and thus, generate added value to a process that only generates damage. Five CaCO_3 extraction methodologies from the shell of the golden mussel were evaluated: calcination at 400°C with a previous washing of the raw material, two washes of raw material and calcination at 400°C , one wash and calcination at 500°C and two washings of the raw material with calcination at 500°C and the last methodology used was carried out with calcination at 500°C and washing with sodium hypochlorite, in order to determine the most efficient methodology for obtaining a carbonate of relatively high purity calcium. The results suggest that there is a possible viability in the methodologies, more specifically, those that use calcination at 500°C , obtaining a conversion of mass to raw material of approximately 70%, with the majority presence in the final product of minerals of calcium carbonate. The best results were obtained for the sample subjected to two stages of washing and calcination at 500°C , with an approximate mean granulometry of $64\ \mu\text{m}$, and a greater presence of pure calcium carbonate, with a concentration of 99.85% of CaCO_3 with the possible presence of magnesium.

Keywords: golden mussel; calcium carbonate; extraction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - DRX das amostras L1-H4	30
Figura 2 - DRX das amostras L1-H5	31
Figura 3 -DRX das amostras L2-H4	31
Figura 4 - DRX das amostras L2-H5	32
Figura 5 - DRX das amostras A-H5	32
Figura 6 - DRX do rejeito	33
Figura 7 - Granulometria da partícula da amostra L1-H4	35
Figura 8 - Granulometria da partícula da amostra L1-H5	35
Figura 9 - Granulometria da partícula da amostra L2-H4	36
Figura 10 - Granulometria da partícula da amostra L2-H5	36
Figura 11 - Granulometria da partícula da amostra A-H5	37
Figura 12 - Metodologia de extração de carbonato de cálcio a partir do mexilhão dourado	41

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Mercado global de carbonato de cálcio em 2021	17
Gráfico 2 - Demanda mundial de carbonato de cálcio 2022-2027	18
Gráfico 3 - Diâmetro Acumulado	39

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - Mexilhão dourado in natura após secagem	14
Fotografia 2 - Incrustações de mexilhão dourado em embarcações	15
Fotografia 3 - Mexilhão in natura (A) e após processo de secagem (B)	22
Fotografia 4 - Mexilhão antes de calcinação (A), após a calcinação a 400°C (B) e após a calcinação a 500°C	24
Fotografia 5 - Processo de moagem	25
Fotografia 6 - Perda de massa do produto obtido	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de carbonato de cálcio	18
Tabela 2 - Nomenclatura para as amostras utilizadas	24
Tabela 3 - Perda de massa no processo de calcinação da concha do mexilhão	29
Tabela 4 - Composição média de carbonato de cálcio	33
Tabela 5 - Tamanho médio das partículas	37
Tabela 6 - Diâmetro das amostras	38
Tabela 7 - Tratamento de dados da titulação	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	O MEXILHÃO DOURADO	14
3.1.1	Problemas ambientais causados pela espécie invasora	15
3.1.2	Composição do mexilhão dourado	16
3.1.3	Aproveitamento do mexilhão dourado	16
3.2	TIPOS DE CARBONATO DE CÁLCIO	17
3.3	APLICAÇÕES DO CARBONATO DE CÁLCIO	19
3.4	TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	20
3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura	20
3.4.2	Difração de raios X	21
3.4.3	Difração Laser	21
3.4.4	Titulação de complexação	22
4	METODOLOGIA	23
4.1	SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	23
4.2	OBTENÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO	24
4.2.1	Tratamento das amostras antes da calcinação	24
4.2.2	Calcinación das valves	24
4.2.3	Separação e moagem das valves calcinadas	26
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO	27
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura	27
4.3.2	Difração de raios X	27

SUMÁRIO

4	METODOLOGIA	
4.3.3	Difração laser	27
4.3.4	Titulação de complexação	28
4.4	PROPOSTA DA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO DE CARBONATO	30
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	32
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	37
5.4	DIFRAÇÃO LASER	41
5.5	TITULAÇÃO POR COMPLEXAÇÃO	43
5.6	PROPOSTA DE METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO	44
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

O mexilhão dourado é uma espécie invasora que se prolifera muito rapidamente. É considerado uma praga nos rios e reservatórios de água doce do país, e foi reportado pela primeira vez na Usina de Itaipu no ano de 2001. Dentre os principais problemas causados pelo mexilhão dourado encontram-se, a obstrução de tubulações de captação de água, de filtros, sistemas industriais e de usinas hidrelétricas, danos a motores e embarcações, alteração na rotina de pesca dos pescadores e alteração nos ecossistemas aquáticos (NETTO, 2011).

Cabe mencionar que o carbonato de cálcio possui uma ampla gama de aplicações, como na alimentação animal e humana, na indústria de tintas, etc. Desta forma, a utilização do carbonato de cálcio de resíduos local poderá agregar valor dependendo do uso destinado, em um processo que somente gera prejuízos, além de contribuir para um maior controle do impacto ambiental gerado pela espécie invasora.

Visando buscar soluções para minimizar os problemas causados pelo resíduo do mexilhão dourado, e levando em conta a sua composição rica em CaCO_3 , o presente estudo tem como finalidade utilizar a concha deste molusco bivalve (duas conchas) para a obtenção do carbonato de cálcio, a ser caracterizado a fim de estimar a pureza do produto obtido. Assim será possível desenvolver uma rota tecnológica para a obtenção de um produto com um maior interesse, a partir do aproveitamento dos resíduos gerados ao remover o mexilhão das estruturas afetadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Extrair e caracterizar o CaCO_3 presente na composição do mexilhão dourado, avaliando a viabilidade de uma metodologia simples de síntese, de forma a ser aplicável com o menor custo possível em termos energéticos e de mão de obra.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- * Extrair o CaCO_3 a partir da concha do mexilhão dourado com tratamento termico e químico;
- * Caracterizar o produto obtido, utilizando técnicas como DRX, MEV, DL e titulação de complexação;
- * Avaliar os possíveis usos para o produto final, dependendo das características deste.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O MEXILHÃO DOURADO

O mexilhão dourado (*Limnoperna Fortunei*) é um molusco bivalve de água doce de aproximadamente 2 cm de largura, originário do sudeste asiático, mais especificamente do Rio Yang Tsé, na China. Em 1991, foi registrado pela primeira vez na América do Sul. A introdução desse molusco em nosso continente provavelmente se deu por meio da água armazenada no fundo dos navios para lhes conferir estabilidade (chamada água de lastro). Essa é uma importante via de introdução de espécies não nativas em todo o mundo, pois apenas um navio cargueiro é capaz de transportar milhões de litros de água, que cruzam estados, países e continentes. Essas águas podem conter organismos capazes de sobreviver a viagens de longa distância e acabam invadindo novos ambientes à medida que a água é liberada (SILVA et al., 2013). Na Fotografia 1, observa-se a espécie in natura após secagem.

Fotografia 1 – Mexilhão dourado in natura após secagem



Fonte: Autor, 2022.

3.1.1 Problemas ambientais causados pela espécie invasora

Sabe-se que a água de lastro é um meio eficaz de transferência dessas colônias eventualmente patogênicas. No Brasil existe a NORMAM-20/DPC cujo propósito é estabelecer requisitos referentes à prevenção da poluição por parte das embarcações em águas jurisdicionais brasileiras (AJB), no que tange ao Gerenciamento da água de lastro.

O sistema inicial tem como base fundamental a troca da água de lastro, de acordo com a resolução da organização marítima internacional (IMO) A.868(20), de 1997 e com a Convenção Internacional de Controle e Gestão da Água de Lastro e Sedimentos de Navios, adotada em fevereiro de 2004 e assinada pelo Brasil em 25 de Janeiro de 2005, que deve ser aplicada a todos os navios que possam descarregar água de lastro nas AJB.

As medidas governamentais, de forma geral não produziram os efeitos esperados, e na verdade, foram estabelecidas uma década após a identificação da presença do mexilhão dourado em águas brasileiras, quando a espécie invasora já demonstrou seu potencial em causar problemas ao meio ambiente e para as indústrias que utilizam águas infestadas por essa espécie (KOWALSKI; KOWALSKI, 2008).

Dentre os principais problemas causados pelo mexilhão dourado destacam-se a obstrução de tubulações de captação de água; a obstrução de filtros e sistemas industriais e de usinas hidrelétricas, danos a motores e embarcações; alterações nas rotinas de pesca, e alteração nos ecossistemas aquáticos (KOWALSKI; KOWALSKI, 2008). Na Fotografia 2 são observados exemplos de incrustações.

Fotografia 2 – Incrustações de mexilhão dourado em embarcações



Fonte: Autor, 2022.

3.1.2 Composição do mexilhão dourado

As valves (cascações) atuam como um esqueleto para suportar todas as partes moles presentes no interior do corpo do mexilhão, oferecendo proteção contra os depredadores e materiais abrasivos. As valves são constituídas por organominerais (biominerais), compostos por 95% de CaCO_3 e 5% de proteínas e polissacarídeos. Diferentes grupos taxonômicos apresentam diferentes microestruturas, podendo variar tanto as microestruturas como as estruturas cristalinas do mineral (NAKAMURA et al., 2014).

3.1.3 Aproveitamento do mexilhão dourado

O carbonato de cálcio é muito utilizado na indústria e, como o mexilhão dourado é composto em sua maioria por este material, é importante o estudo de formas de aproveitamento deste material. Assim, o desenvolvimento de rotas de extração do carbonato, além de resultar em um produto com valor agregado, contribui para a minimização do impacto ambiental causado por esta espécie invasora, ou pelo menos, do impacto ambiental que supõe o resíduo gerado pela extração deste animal das estruturas subaquáticas.

No trabalho de Rios e Velazquez (2016), os pesquisadores elaboraram um procedimento para a extração do carbonato de cálcio a partir do caracol *Thais Chocolata*.

Dada a semelhança na composição deste molusco e o mexilhão *Limnoperna Fortunei*, é possível elaborar uma metodologia primária para a extração de carbonato de cálcio a partir deste molusco. As temperaturas usadas para a extração, variam entre 400°C – 600°C, dependendo principalmente do nível de concentração de carbonato de cálcio e da matéria orgânica presente no molusco. A extração de carbonato de cálcio presente em moluscos pode ser realizada na faixa de temperatura entre 100°C a 800°C, pois nesta faixa ocorre a desnaturação das redes proteicas presentes nos moluscos e a eliminação de possível contaminação microbiana (RIOS; VELAZQUEZ, 2016). A diferença entre as temperaturas utilizadas afeta principalmente o tempo necessário para se completar o processo de calcinação. Em temperaturas mais elevadas, tem-se um menor o tempo necessário para a calcinação, mas também, maior o gasto de energia. Cabe destacar que acima de 900°C, ocorre decomposição do carbonato de cálcio, com a formação CO₂ e de óxido de cálcio (CaO), o qual é um excelente catalisador para processos de obtenção de biodiesel (SOUSA;VIANA, 2016).

3.2 TIPOS DE CARBONATO DE CÁLCIO

Segundo Batista (2019), existem cinco tipos de carbonato de cálcio, de alta absorção, extraleve, leve, médio e revestido. Com exceção do revestido, eles apresentam a mesma constituição, variando apenas no tamanho médio e distribuição das partículas. Na Tabela 1 são listados os tipos de carbonato e suas principais diferenças, o seu volume aparente e granulometria.

Tabela 1 – Tipos de carbonato de cálcio

Tipo de carbonato de cálcio	Volume aparente (cm ³ /g)	Diâmetro das partículas (µm)
Alta absorção	3,00	0,5 - 2,0
Extraleve	2,50	0,5 – 3,5
Leve	1,75	1,0 – 5,5
Médio	1,47	2 - 10

Fonte: Adaptado de Batista, 2019.

Estas variações no tamanho das partículas são determinantes do poder de absorção, volume aparente e fluidez do pó, o que faz com que cada um tenha sua aplicação definida. A seguir, serão definidos os tipos de carbonato e suas aplicações.

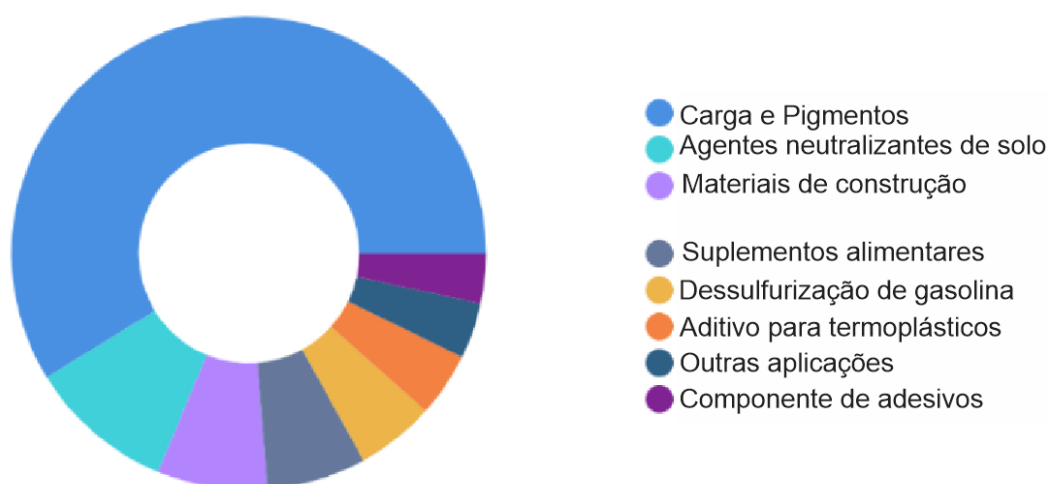
Devido ao pequeno diâmetro de suas partículas (0,5 a 2,0 μm) o carbonato de cálcio de alta absorção possui elevado volume aparente (3 cm^3/g) e alta capacidade de absorção de óleos, essências e líquidos em geral. É usado nas indústrias de papel, sob a forma de suspensão, na fabricação de certos dentífrícios e cosméticos, bem como na indústria farmacêutica e alimentícia. Sua aplicação é essencial onde se espera grande poder de absorção e pureza (BATISTA, 2019).

O carbonato de cálcio extraleve, com granulometria maior (diâmetro médio de partículas variando de 0,5 a 3,5 μm), possui volume aparente de 2,5 cm^3/g e conseqüentemente menor capacidade de absorção. É o tipo mais utilizado, com aplicação na maioria das pastas dentífricias, indústrias de papel, artigos de farmácia, perfumaria e cosméticos e ainda, na manufatura de artigos plásticos ou de borracha (BATISTA, 2019). Com tamanho médio de partículas entre 1,0 e 5,5 μm e volume aparente de 1,75 cm^3/g , o CaCO_3 do tipo leve é um produto intermediário entre o extraleve e o médio. É usado principalmente na indústria de plásticos e da borracha como carga de matéria-prima a ser extrusada, pois confere à resina grande flexibilidade e resistência ao desgaste, à tração e à torção. É usado, porém em menor escala, na indústria farmacêutica por fluir levemente nos aparelhos dosadores (BATISTA, 2019). Embora com tamanho de partículas relativamente grande (2 a 10 μm) e um volume aparente mais reduzido (1,47 cm^3/g), o carbonato de tipo médio é o preferido por alguns fabricantes de artefatos de plásticos, borracha e mesmo de dentífrícios. Suas partículas possuem o tamanho conveniente para fluírem livremente, sem ser abrasivas; os produtos resultantes são mais densos sem sofrer grandes alterações em suas propriedades mecânicas. A aplicação na borracha é bastante econômica pelo baixo custo e facilidade de mistura na calandra, podendo ser adicionado em grandes proporções, sem alterar as características do material. É empregado em situações nas quais o volume aparente não tem importância decisiva, como na fabricação de produtos químicos (BATISTA, 2019).

3.3 APLICAÇÕES DO CARBONATO DE CÁLCIO

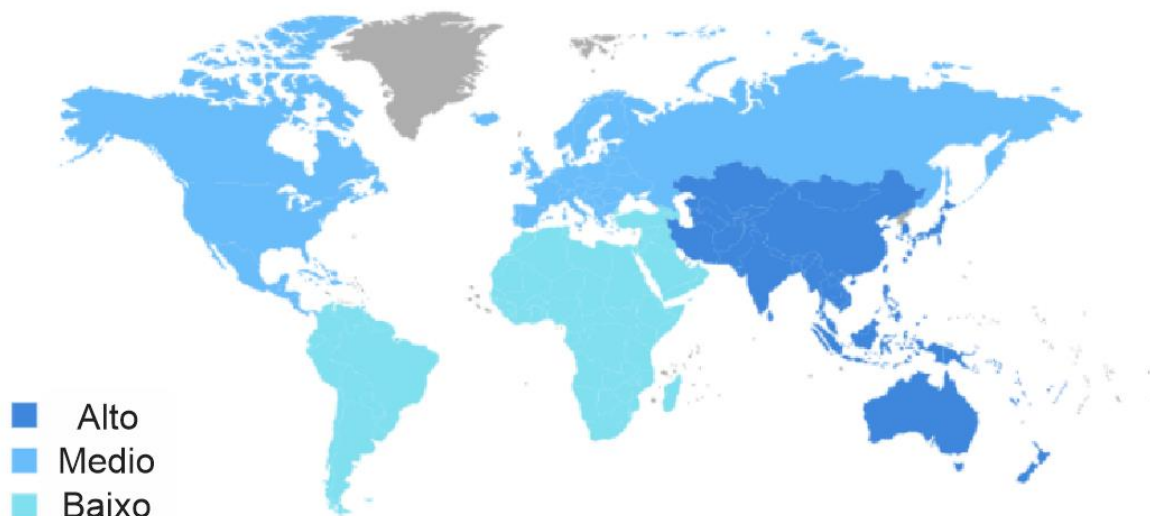
O carbonato de cálcio CaCO_3 é um composto químico com uma ampla gama de aplicações dentro da indústria, podendo ser empregado na nutrição animal e humana, tratamento do solo, na indústria têxtil, entre outros (CALCINOR, 2022). O carbonato de cálcio presente na natureza pode apresentar diferentes estruturas cristalinas, recebendo nomes diferentes em função das redes cristalinas, como a calcita e aragonita (SOUZA, 2023). Dentre as aplicações industriais do carbonato de cálcio, destacam-se sua utilização no setor de produção de papel, cargas e pigmentos. Além desses usos, existem outros com grande presença no mercado, como a indústria de agentes neutralizantes, suplementos, materiais de construção, entre outros (MORDOR INTELLIGENCE, 2022). No Gráfico 1 observa-se os setores industriais que utilizam o carbonato de cálcio.

Gráfico 1 – Mercado Global de Carbonato de Cálcio em 2021



Fonte: Adaptado de Mordor Intelligence, 2022.

Como se observa no gráfico, mais de 50% da produção do carbonato é destinado à cargas e pigmentos e, segundo a fonte (MORDOR INTELLIGENCE, 2022), a tendência do mercado é que esse percentual se eleve ainda mais com os anos. Além desse incremento, também é estimado que o setor da Ásia-Pacífico lidere o mercado deste material industrial devido ao aumento significativo das atividades de construção na região. No Gráfico 2 observa-se a estimativa de demanda mundial dos continentes, no período de 2022 a 2027.

Gráfico 2 – Demanda Mundial de Carbonato de Cálcio 2022 - 2027

Fonte: Adaptado de Mordor Intelligence, 2022.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos produtos obtidos é de suma importância pois permite classificá-los e determinar o melhor emprego do carbonato, segundo a classificação descrita por Batista em 2019. Uma das características mais importantes para o carbonato de cálcio é o seu diâmetro médio, e no caso dos produtos com uma origem biomineral como os moluscos, e muito importante também a determinação de sua concentração na concha, para isto, foram empregadas as técnicas de MEV e difração laser para a determinação dos diâmetros maiores e médios as técnicas de difração de raios-X e titulação de complexação para a determinação das concentrações das amostras. Mais detalhes sobre os processos são detalhados a seguir.

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura se baseia na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que são defletidos por um sistema de bobinas, guiando o feixe de modo a varrer a superfície da amostra, explorando-a ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica.

O MEV está acoplado ainda com um detector de EDS (espectrômetro de energia dispersiva de raio-X), o qual analisa informações resultantes da emissão de raios-X, o que permite também analisar a composição química do material alvo de estudo. Assim, a microscopia eletrônica de varredura possibilita a obtenção de informações estruturais e químicas de diversas amostras. Permite estudar a superfície de materiais, avaliando a microestrutura e relacioná-las com suas possíveis propriedades, bem como defeitos, visando aplicações funcionais dessas amostras (SOUZA et al., 2007).

3.4.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X tem como princípio de funcionamento o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente em um material (analito) e os elétrons dos átomos componentes deste, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado (ALVES et al., 2014).

A técnica pode ser utilizada tanto para a detecção de elementos individuais como de compostos, mais especificamente, do carbonato de cálcio ou calcita (carbonato de cálcio com uma rede cristalina diferente por ser um mineral).

3.4.3 Difração laser (DL)

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração laser é um método pelo qual as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho da partícula. A maioria dos equipamentos utilizam modelos ópticos em seus softwares de análise baseados em duas teorias, espalhamento de Mie ou na difração de Fraunhofer (CHRISTOFOLETTI, MORENO, 2017).

3.4.4 Titulação de complexação

A técnica de titulação de complexação compreende a titulação de íons metálicos com agentes complexantes ou quelantes, sendo um agente quelante qualquer estrutura, da qual façam parte dois ou mais átomos possuidores de pares de elétrons não utilizados em ligações químicas primárias, mas sim usados como "ímãs" eletrostáticos para se prenderem a íons metálicos. O agente complexante de maior importância é o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), que forma complexos muito estáveis com vários íons metálicos (RUSSEL, 1994).

Nessas titulações é muito importante o ajuste do pH do meio em análise, uma vez que em meio ácido, os íons H^+ competirão com os íons metálicos na quelação e em meio alcalino os íons metálicos tendem a formação de hidróxidos alcalinos pouco solúveis. Como a ação máxima complexante do EDTA é em meio fortemente alcalino, muitas vezes há necessidade de adição de um agente complexante auxiliar nas titulações (RUSSEL, 1994).

4 METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentadas as etapas realizadas para a limpeza das valves do mexilhão dourado e posterior obtenção do carbonato de cálcio, assim como os materiais e reagentes utilizados e condições de processo.

Os procedimentos de limpeza, calcinação e separação do mexilhão dourado e do produto foram realizados no Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal da Integração Latino-Americana.

4.1 SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As valves do mexilhão foram obtidas a partir da coleta manual de algumas estruturas flutuantes presentes no lago de Itaipu, localizado em Foz do Iguaçu, Brasil.

Após a coleta, as amostras foram mantidas em repouso por um período de 30 dias na temperatura ambiente em condições anaeróbias, para a desativação do molusco e de todas as bactérias aeróbias presentes. Em seguida, elas foram submetidas à secagem em duas etapas. Na primeira etapa as amostras foram expostas à luz solar, por períodos de 5 horas durante 3 dias.

Após essa primeira etapa de secagem, as amostras foram separadas em porções de aproximadamente 100 g, que foram então lavadas com sabão líquido neutro e secas durante 5 h expostas à luz solar.

Na Fotografia 3 observa-se as valves do mexilhão in natura e após o processo de secagem.

Fotografia 3 – Mexilhão in natura (A) e após processo de secagem (B)



Fonte: Autor, 2022.

Após a secagem, as amostras foram etiquetadas e armazenadas na temperatura ambiente em recipientes protegidos da umidade, luz solar e da circulação de ar para seu posterior uso.

4.2 OBTENÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO

A extração do carbonato de cálcio foi realizada seguindo a metodologia proposta por Rios e Velazquez (2016). Também foi avaliado o efeito da lavagem das amostras antes do processo de calcinação, variando entre uma e duas lavagens com sabão neutro, sendo a primeira lavagem a realizada no pré tratamento. Em paralelo, duas amostras foram adicionadas em uma solução 10% v/v de hipoclorito de sódio (NaClO), após a primeira etapa de lavagem com sabão neutro.

4.2.1 Tratamento das amostras antes da calcinação

As valves secas de mexilhão dourado foram separadas em 14 amostras, das quais 6 foram usadas após o processo inicial de lavagem e secagem, 6 amostras foram submetidas a um novo processo de lavagem com sabão líquido neutro com secagem ao sol por 5 horas e 2 amostras foram colocadas em uma solução 10% v/v de NaClO durante 5 h, seguidos de uma secagem ao sol por 5 horas. Após os pré-tratamentos, foram separadas 10 gramas de cada uma das amostras para posterior calcinação. Os testes foram realizados em triplicata.

4.2.2 Calcinação das valves

Em uma balança analítica da marca BEL Engineering, foram pesadas 10 gramas de valves em um cadinho de porcelana e levado para uma mufla da marca JUNG modelo LF0212 para calcinação das amostras. Para as amostras submetidas à lavagem com sabão neutro (uma ou duas lavagens), três foram calcinadas a 400°C por 4 horas e as outras três foram calcinadas a 500°C, também durante 4 horas.

As amostras foram colocadas na mufla após esta atingir 250°C, procurando desta forma uma maior liberação de matéria orgânica em menor tempo. Já para as amostras tratadas com o NaClO, a calcinação ocorreu apenas a 500°C, para avaliação do efeito do processo de lavagem.

A Tabela 2 apresenta a nomenclatura adotada para as amostras em função do procedimento de lavagem e calcinação às quais foram submetidas.

Tabela 2 – Nomenclatura para as amostras analisadas

Número da amostra (M)**	Número de lavagens (L)**	Temperatura de calcinação em °C (H)**	Nomenclatura
1	1	400	M1-L1-H4
2	1	400	M2-L1-H4
3	1	400	M3-L1-H4
1	2	400	M1-L2-H4
2	2	400	M2-L2-H4
3	2	400	M3-L2-H4
1	1	500	M1-L1-H5
2	1	500	M1-L1-H5
3	1	500	M1-L1-H5
1	2	500	M1-L2-H5
2	2	500	M1-L2-H5
3	2	500	M1-L2-H5
1	2*	500	M1-A1-H5
2	2*	500	M1-A2-H5

*Para as amostras submetidas a lavagem com NaClO, foi usada a letra A para identificar o procedimento.

**Símbolo utilizado para gerar o código de nomenclatura das amostras.

Fonte: Autor, 2022.

Na Fotografia 4, observa-se imagens de uma amostra da concha antes da calcinação (A) e após a calcinação a 400°C (B) e 500°C (C).

Fotografia 4 – Mexilhão antes da calcinação (A), após a calcinação a 400°C (B) e após a calcinação a 500°C (C)



Fonte: Autor, 2022.

Nas Fotografias 4 (B e C) é possível identificar um material residual laranja que foi separado do resto da estrutura. Na etapa seguinte, foi feita a separação do resíduo e as valves calcinadas para sua posterior moagem e armazenamento até a caracterização.

4.2.3 Separação e moagem das valves calcinadas

Após a calcinação foi feita a separação do mexilhão e do resíduo laranja presente nas valves. O processo de separação foi realizado com ajuda de uma peneira de 420 μm de abertura, sob agitação manual para evitar a perda de produto devido à elevada fragilidade das valves calcinadas.

Seguido da separação, foi realizada a moagem das amostras, que foram maceradas manualmente. Na Fotografia 5, ilustra-se o processo de moagem das valves.

Fotografia 5 – Processo de moagem



Fonte: Autor, 2022.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de MEV foi realizada em equipamento da marca ZEISS, modelo EVO/MA10. A preparação das amostras foi feita em uma câmara de plasma para deposição metálica de ouro, com vácuo de 2 mbar, utilizando argônio como gás de arraste. A granulometria das maiores partículas presentes em cada amostra foi estimada com a ajuda do software ZEISS SmartSEM.

4.3.2 Difração de raios-X

As análises de DRX foram realizadas em difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyrean, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, a uma velocidade de varredura igual a $0,02^\circ/\text{min}$ no intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Além disso, foram recolhidas alíquotas do resíduo obtido no peneiramento após a calcinação das valves e examinadas com as mesmas especificações, para determinar a composição destes, permitindo justificar a coloração vermelho tijolo do material.

Com ajuda do software HighScore Plus e a base de dados COD2021, foram realizados tanto os cálculos como a estimativa percentual dos compostos presentes no produto.

4.3.3 Difração laser

As análises de DL foram realizadas em difratômetro da marca CILAS, modelo Particle Size Analyzer 1190, utilizando água como meio aquoso, tempo de ultrassom de 60 segundos e utilizando a base de dados CilasDB1.

4.3.4 Titulação de complexação

O produto obtido foi caracterizado por meio de titulação de complexação, para determinar o teor de carbonato de cálcio presente, usando EDTA (0,01 mol/L) como agente titulante. Para aumentar a precisão da titulação em relação à presença de magnésio, foi realizada em paralelo a titulação de uma amostra de CaCO₃ P.A. comercial, da marca ACS científica. Aproximadamente 0,25 gramas de cada amostra foram misturadas com HCl 37% para se obter CaCl₂. O HCl foi gotejado lentamente enquanto observado borbulhamento da mistura. Quando finalizada a reação, as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 250 mL e completados com água destilada.

As soluções foram submetidas a um processo de ebulição durante 5 min, a fim de liberar todo o CO₂ produzido na reação e as amostras foram então resfriadas até a temperatura ambiente.

Extraiu-se uma alíquota de 10 mL de cada solução, que foram misturadas com 1 g de negro de eriocromo T (ErioT) e 4mL de uma solução tampão de pH 10 de NH₄OH / NH₄Cl, e posteriormente, realizou-se a titulação com EDTA.

Os valores desta titulação foram considerados como a máxima concentração de cálcio no produto, o que se relaciona diretamente com a concentração máxima de carbonato de cálcio presente.

Para o cálculo das concentrações foram utilizadas as seguintes equações.

$$mol. EDTA = \frac{V \cdot 0.0109}{1000 mL} \quad (1)$$

$$g. CaCO_3 = mol. EDTA * 100.0869g \quad (2)$$

$$gc. CaCO_3 = \frac{g. CaCO_3 * 250 mL}{10 mL} \quad (3)$$

$$\%CaCO_3 = \frac{gc * 100}{gp} \quad (4)$$

Onde os mols de EDTA (mol.EDTA) foram calculados com o volume gasto de EDTA (V) multiplicado pelo número de mols presentes em 1000 mL da solução de EDTA preparada para a titulação. A quantidade em gramas de carbonato de cálcio (g. CaCO_3) foi calculada a partir do número de mols obtidos na equação (1) multiplicados pela massa molar do carbonato de cálcio, enquanto a quantidade de CaCO_3 , também em gramas, presente unicamente na amostra titulada (gc. CaCO_3), determinada pela equação (3), é obtida a partir da massa de carbonato de cálcio (g. CaCO_3) (eq. 2) multiplicada pelo volume total da solução de carbonato de cálcio preparada por amostra e dividido pela alíquota da solução utilizada para a titulação. Finalmente, o teor de carbonato de cálcio (% CaCO_3) (eq. 4) foi determinado a partir da razão entre quantidade do carbonato de cálcio na amostra (gc. CaCO_3) e a quantidade, em gramas, de amostra pesada para o preparo da solução.

Nos casos em que os volumes gastos foram maiores que o do branco, assumiu-se a presença de magnésio no meio, sendo subtraído a porcentagem que supera o 100%, o que poderia indicar uma falta de lavagem para maior remoção de material orgânico na matéria prima antes da queima.

4.4 PROPOSTA DA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO

A partir dos resultados da caracterização dos materiais obtidos, foi proposta uma metodologia para a extração do carbonato de cálcio a partir do mexilhão dourado. Destaca-se que o trabalho tem como meta propor uma metodologia simples e de fácil execução, primando por reduzir o consumo de reagentes e energia, além de reduzir a quantidade de resíduos de processo a serem descartados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO

Antes do processo de extração do carbonato de cálcio, foi realizada a seleção das amostras de valves a partir da matéria-prima coletada e armazenada hermeticamente por um mês. Nessas amostras foi observada a presença dos principais constituintes: valves e filamentos de proteínas e polissacarídeos. A matéria-prima apresentava um cheiro de matéria orgânica em deterioração devido ao armazenamento, mas também se observou um aumento na facilidade de remoção dos filamentos de proteínas no momento da lavagem.

As amostras selecionadas foram pesadas antes e após o processo de calcinação. Com a calcinação, os compostos voláteis foram eliminados, restando ainda uma quantidade de matéria orgânica além do carbonato de cálcio (Fotografias 4 B e C). Constatou-se uma perda significativa na massa dos produtos, tanto na etapa de lavagem como no peneiramento. Na Fotografia 6 é apresentado o resíduo sólido de matéria orgânica calcinada após a separação do carbonato de cálcio, em uma das amostras analisadas.

Fotografia 6 – Perda de massa do produto obtido



Fonte: Autor, 2022.

As massas das amostras antes e após a calcinação, bem como o teor médio de perda de massa, desvio e coeficiente de variação são apresentados na Tabela 3. Comparando a perda de massa entre as amostras, conclui-se que esta sofreu maior influência do processo de lavagem.

Os resultados referentes à perda de massa correspondem à média das triplicatas para cada metodologia de lavagem e calcinação avaliadas.

Tabela 3 – Perda de massa no processo de calcinação da concha do mexilhão

Amostra	Massa antes da calcinação (g)	Massa após a calcinação (g)	Perda de massa (%)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
L1-H4	10,0286	8,6362	16,58	0,1051	1,22
L1-H5	10,0044	7,0034	14,10	0,0873	1,02
L2-H4	10,0159	8,6037	30,00	0,1822	2,60
L2-H5	10,0163	6,9547	30,57	0,0518	0,75
A-H5	10,0118	6,6538	33,54	0,0791	1,19

Fonte: Autor, 2022.

Tanto o desvio padrão, como o coeficiente de variação são ferramentas estatísticas que ajudam a avaliar o desempenho da metodologia. A partir da análise do desvio padrão, pode-se analisar a reprodutibilidade do procedimento experimental, enquanto o coeficiente de variação é calculado a partir da avaliação da confiabilidade do método, devendo esse parâmetro permanecer inferior a 5%. Neste caso, tanto o desvio como o coeficiente são muito baixos, podendo-se atestar que a metodologia foi executada de forma correta. É importante destacar que a maior perda de massa foi observada para a amostra submetida a lavagem com NaClO, indicando que foi extraída uma maior quantidade de matéria orgânica, tanto na lavagem como na calcinação.

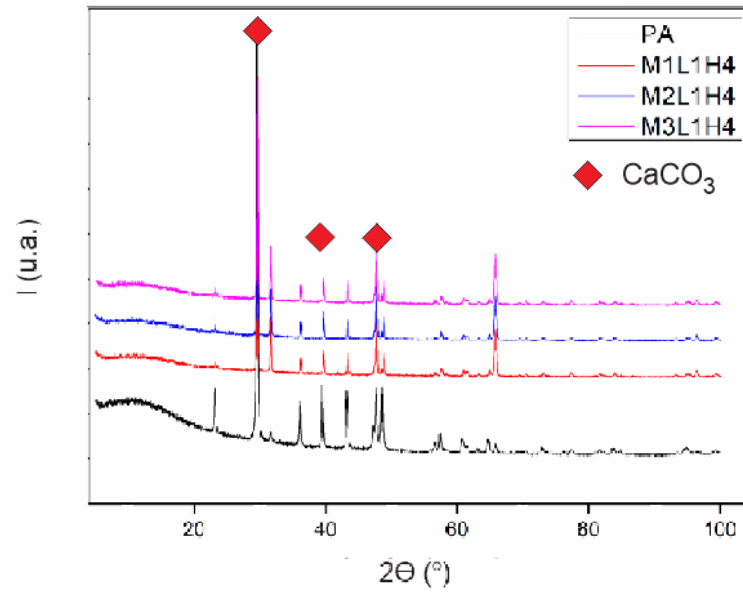
Além de afetar o rendimento, a lavagem com hipoclorito de sódio também resultou em maior tempo e gasto de reagentes e energia para a preparação das amostras. Assim, este procedimento poderia ser interessante apenas para casos onde não é possível manter as amostras armazenadas antes do processo de lavagem, podendo atuar como um agente de controle para os microrganismos presentes, facilitando o processo de lavagem e remoção dos filamentos de proteínas e polissacarídeos.

Além da lavagem com o hipoclorito, outra possibilidade seria a utilização do NaOH e tratamento com HCl, como o apresentado no trabalho de Paz et al. (2005). Neste, os autores avaliaram o efeito da concentração do ácido no teor de carbonato de cálcio obtido a partir do molusco da espécie *Piangua Anadara spp.* Utilizando o HCl nas concentrações de 37%(m/v) (analítico) e 27%(m/v) (comercial), foram obtidas concentrações de carbonato de cálcio de 82,48%(m/v) e 77,21%(m/v) respectivamente.

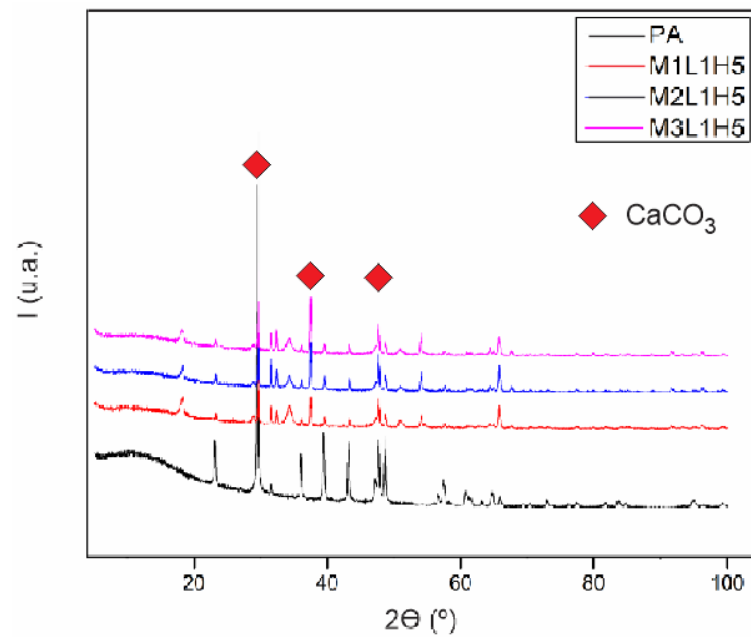
A partir de uma análise visual, considerando que a coloração branca que é característica do CaCO_3 , a qualidade do carbonato aumentou com as temperaturas de calcinação. Assim, os materiais obtidos em temperaturas de calcinação de 500°C, apresentaram uma coloração mais esbranquiçada, em comparação à coloração cinza presente nos produtos obtidos a 400°C.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

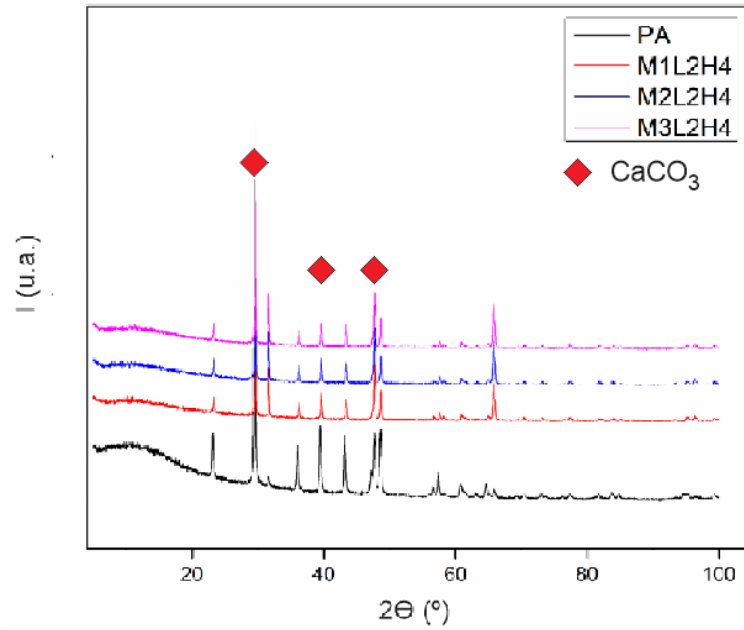
Nas Figuras 1 a 5 são apresentados os difratogramas das amostras L1-H4, L1-H5, L2-H4, L2-H5 e A-H5, respectivamente. Nas figuras também é apresentado o difratograma para o carbonato de cálcio P.A., para comparação. Em todas as amostras foram identificados picos característicos do carbonato de cálcio, na forma de calcita, um mineral de CaCO_3 , estes resultados apresentam uma grande semelhança com os obtidos por Novais e colaboradores (2019), onde as principais estruturas de carbonato de cálcio encontradas foram de calcita e aragonita. Os picos utilizados para a comparação dos espectros foram os do banco de dados COD2021. Nas amostras calcinadas a 500°C são mais acentuados os picos correspondentes à calcita.

Figura 1 – DRX das amostras L1-H4

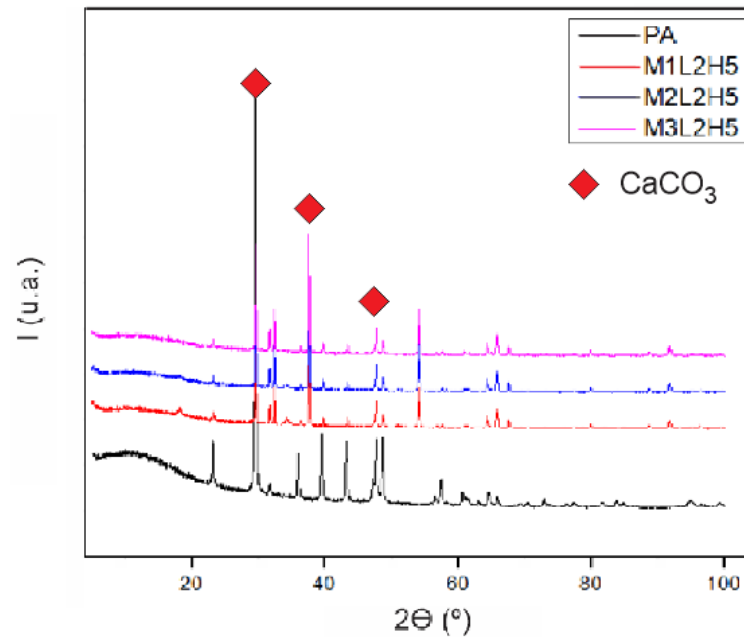
Fonte: Autor, 2022.

Figura 2 – DRX das amostras L1-H5

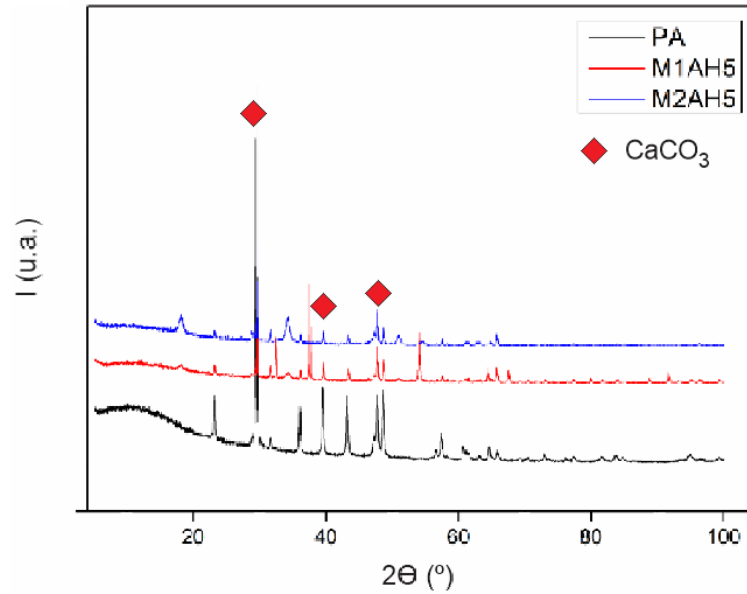
Fonte: Autor, 2022.

Figura 3 – DRX das amostras L2-H4

Fonte: Autor, 2022.

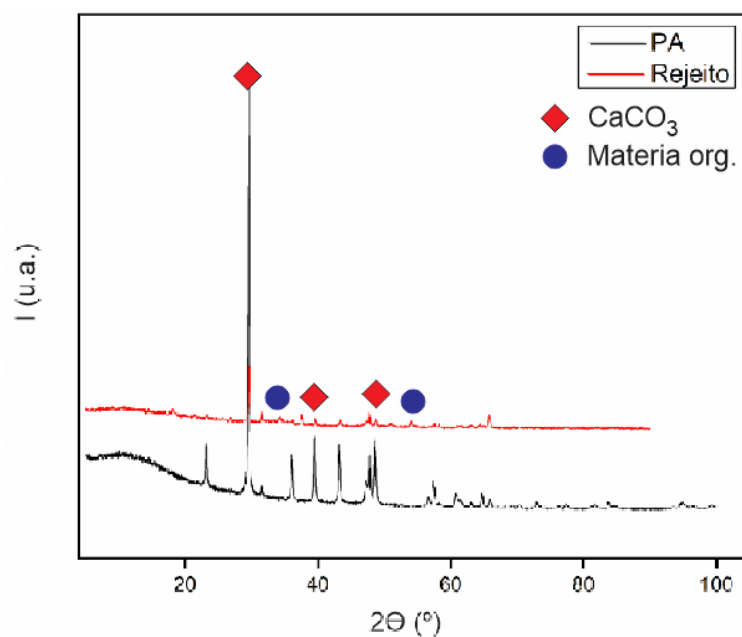
Figura 4 – DRX das amostras L2-H5

Fonte: Autor, 2022.

Figura 5 – DRX das amostras A-H5

Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 6 é apresentado o difratograma do resíduo da calcinação a 500°C e duas lavagens. Comparando com o espectro para o CaCO_3 P.A., tendo em consideração os níveis de intensidade para os picos característicos referentes ao carbonato, é observado que estes possuem uma pouca presença no resíduo, com isso, existe a possibilidade de que os processos de lavagem e calcinação não promovam uma perda muito acentuada do carbonato, e por consequência, tendo um rendimento considerável na obtenção do produto.

Figura 6 – DRX do rejeito.

Fonte: Autor, 2022

Na Tabela 4 apresentam-se os dados da composição média do CaCO_3 em cada uma das amostras analisadas, obtidas a partir do DRX utilizando o software HighScore Plus e a comparativa com a base de dados COD2021.

Tabela 4 – Composição média do carbonato de cálcio

Amostra	CaCO_3 (%)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
L1-H4	78,33	6,35	0,081
L1-H5	91,67	5,51	0,060
L2-H4	79,67	2,08	0,026
L2-H5	80,67	0,58	0,007
A-H5	73,50	0,71	0,010

Fonte: Autor, 2022.

Observa-se na tabela 4, que o procedimento de que consiste em uma etapa de lavagem e calcinação na temperatura de 500°C (amostra L1-H5) foi o que apresentou o melhor rendimento para a obtenção do carbonato de cálcio, superior a 90%, estando este na forma de calcita. Segundo Ferreira e Pereira (2019), a calcita é a forma de carbonato mais estável à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Tendo também o segundo maior desvio padrão, os resultados indicam que o teor de carbonato pode alcançar 97,18%.

Comparando os resultados obtidos por Novais e colaboradores (2019), foram detectados os principais picos cristalinos da calcita, de 2θ em $22,939^\circ$; $29,395^\circ$; $39,093^\circ$, assim como o evidenciado no trabalho destes investigadores.

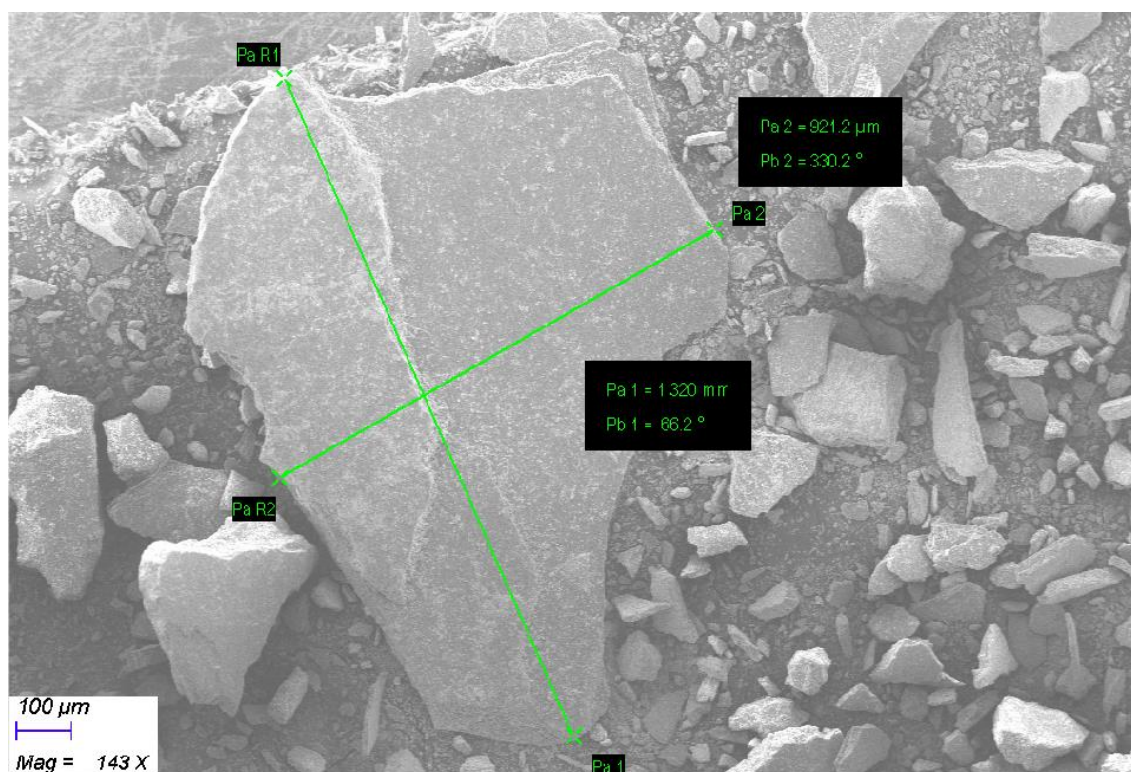
Também é possível verificar, a partir dos resultados da Tabela 4, que a amostra L1-H4 contém teores de CaCO_3 que podem alcançar 84,68%, de acordo com o desvio padrão calculado. Esse resultado indica que maiores teores de carbonato podem ser obtidos em temperaturas de calcinação mais elevadas, graças à eliminação dos compostos voláteis presentes na matéria-prima. Assim, dependendo do uso a ser dado para o produto, a calcinação em temperaturas menores é um resultado considerável, levando-se em consideração o menor gasto energético no processo de síntese. Com relação à quantidade de lavagens no tratamento do material, observa-se um pouco impacto no teor de carbonato, mas significativa na amostra calcinada na temperatura de 500°C .

Para o resíduo da calcinação, observou-se que apesar de ter carbonato de forma majoritária, também foram identificados picos correspondentes a compostos orgânicos de 2θ em $18,127^\circ$; $37,522^\circ$ e $54,523^\circ$, além da presença de cobre, de 2θ em $16,930^\circ$ e $29,739^\circ$, o que poderia explicar a coloração do rejeito.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

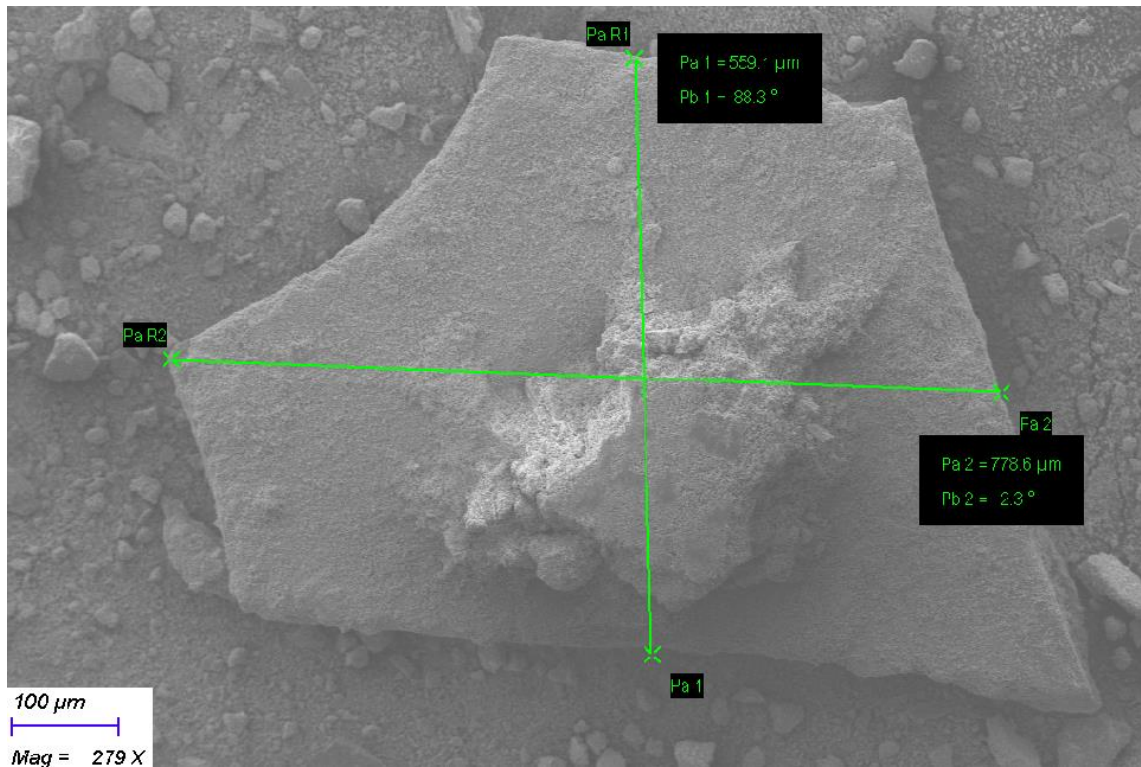
O MEV foi realizado para identificar a maior granulometria encontrada em cada amostra. No processo de maceração manual, empregado na trituração das conchas após a calcinação, não há um controle adequado das granulometrias obtidas. Nas Figuras 7 a 11 observam-se as partículas com granulometria mais elevada para cada uma das amostras analisadas.

Figura 7 – Granulometria da partícula da amostra L1-H4



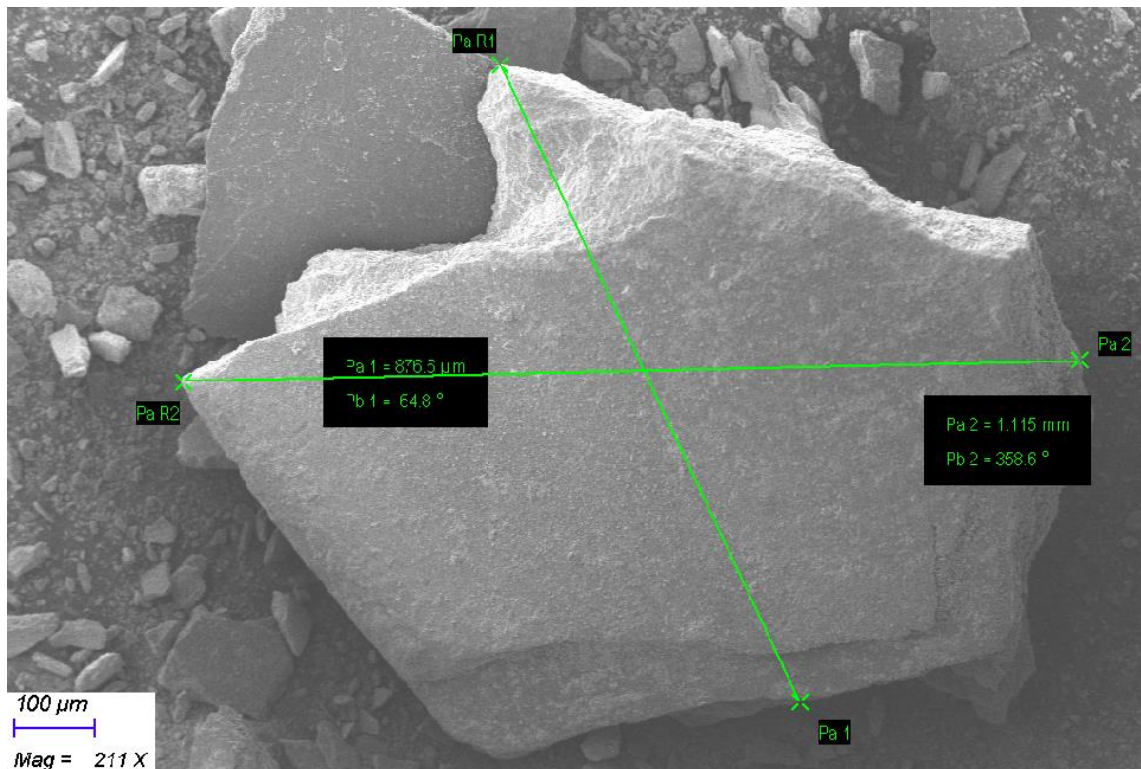
Fonte: Autor, 2022.

Figura 8 – Granulometria da partícula da amostra L1-H5



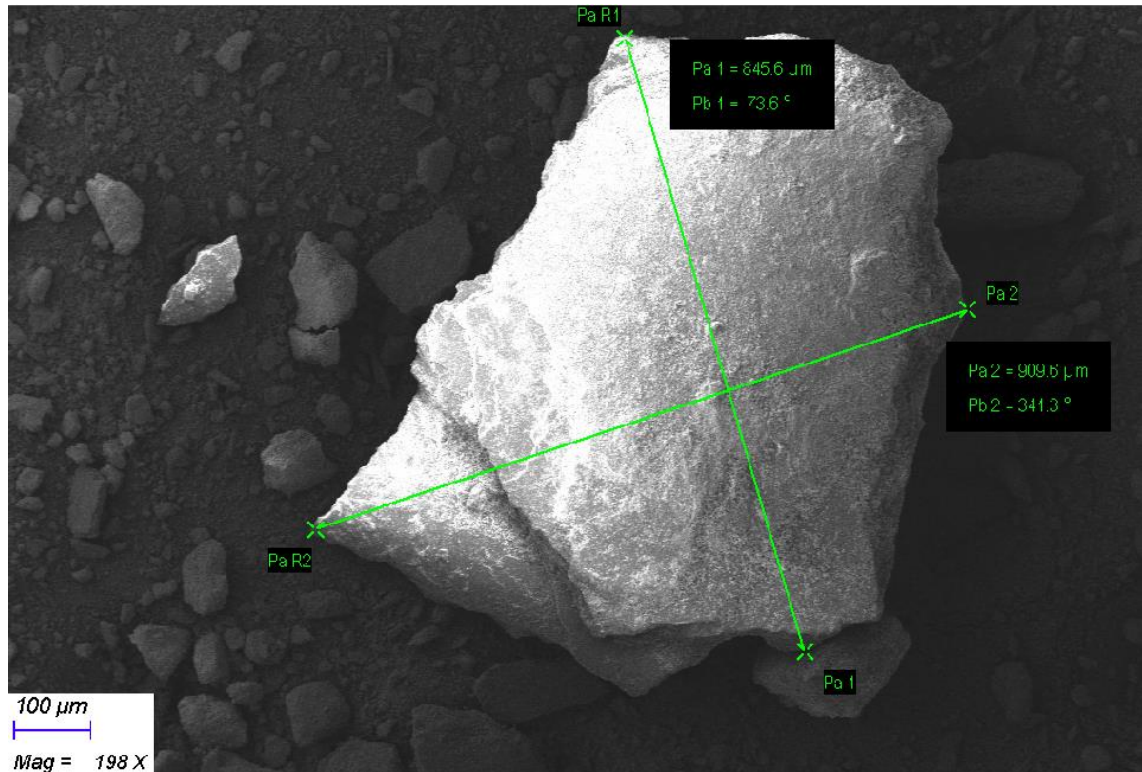
Fonte: Autor, 2022.

Figura 9 – Granulometria da partícula da amostra L2-H4



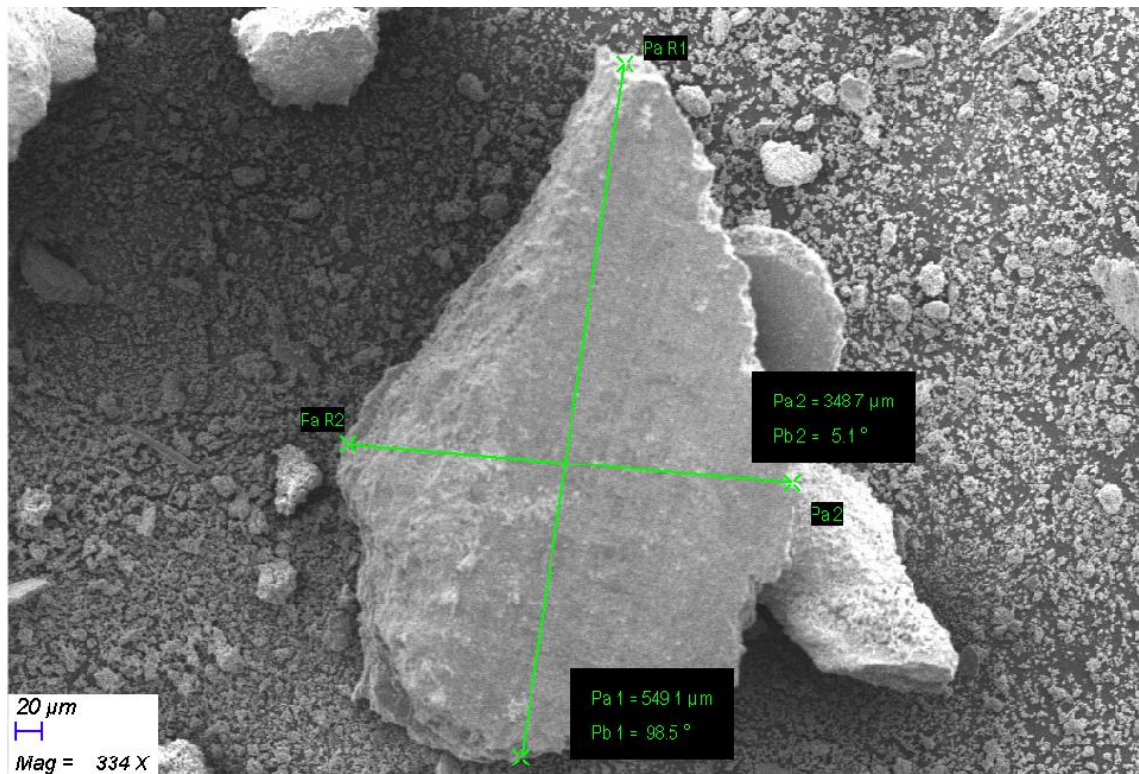
Fonte: Autor, 2022.

Figura 10 – Granulometria da partícula da amostra L2-H5



Fonte: Autor, 2022.

Figura 11 – Granulometria da partícula da amostra A-H5



Fonte: Autor, 2022.

Na Tabela 5 observa-se o tamanho médio das partículas dos produtos, com o desvio padrão e o coeficiente de variação.

Tabela 5 – Tamanho médio das partículas

Amostra	Tamanho das partículas (μm)	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
L1-H4	1053,00	163,87	0,16
L1-H5	775,73	74,34	0,096
L2-H4	925,07	169,47	0,18
L2-H5	624,63	268,65	0,43
A-H5	488,35	85,91	0,005

Fonte: Autor, 2022.

Como pode ser observado na Tabela 5, a variação no tamanho das medidas das partículas é muito grande, o que pode indicar que a granulometria está fortemente relacionada à metodologia de síntese empregada. Todas as amostras apresentaram partículas com granulometria superior ao tamanho de partículas dos tipos de carbonatos mencionados anteriormente (Tabela 1). No entanto, cabe destacar que a metodologia de síntese empregada não garante uma homogeneidade na granulometria do carbonato, sendo necessário assim, outras análises complementares para avaliar a distribuição granulométrica do material sintetizado.

Um fator ainda mais importante é a análise granulométrica das amostras como um todo, para ter uma noção tanto da média como da distribuição dos tamanhos de partícula no produto, neste caso, foi realizada a técnica de difração a laser, cujos resultados são apresentados na sequência.

5.4 DIFRAÇÃO LASER

Na Tabela 6 são apresentados a faixa de diâmetros das amostras, bem como o diâmetro médio para cada uma das amostras analisadas.

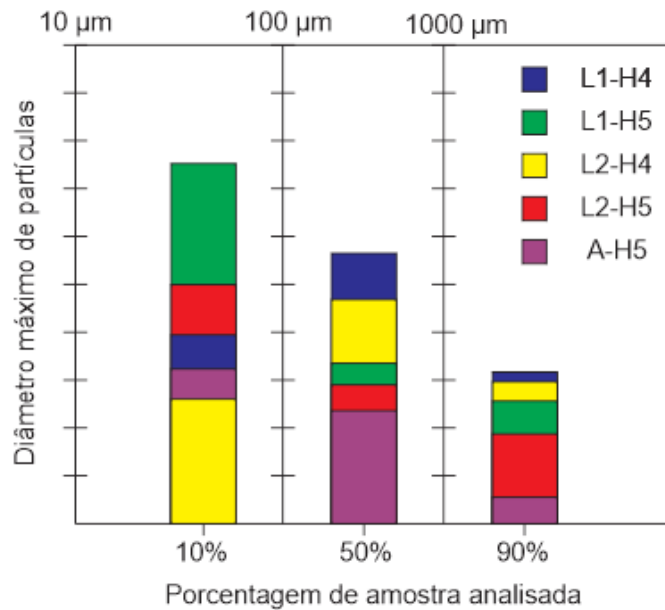
Tabela 6 – Diâmetro das amostras

Amostra	Faixa de diâmetros das partículas (μm)	Média dos diâmetros (μm)
L1-H4	3,94 - 316,68	110,14
L1-H5	7,52 - 255,92	76,43
L2-H4	2,60 - 296,30	98,99
L2-H5	4,99 - 187,57	64,18
A-H5	3,23 - 55,18	27,30

Fonte: Autor, 2023.

Na tabela observa-se que o diâmetro das partículas diminui de forma acentuada para as amostras submetidas a maior temperatura de calcinação ou nas amostras submetidas a duas etapas de lavagem, resultando em um menor diâmetro de partículas tanto em média como por percentual acumulado. Essa redução também é observada para a amostra submetida ao tratamento com hipoclorito de sódio. Visto que a metodologia de moagem foi a mesma para todas as amostras, é importante destacar que ocorre uma diminuição importante no diâmetro obtido, sendo o menor diâmetro o obtido com o tratamento com hipoclorito de sódio. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Rios e Velasquez (2016), onde todas as amostras foram submetidas a tratamento semelhante com o hipoclorito de sódio, variando apenas a temperatura e tempo de calcinação. A amostra L2-H5 apresentou os menores valores de diâmetro médio e acumulado, comparado às amostras submetidas à lavagem com sabão neutro. Esse resultado indica que, tanto a temperatura de calcinação quanto as etapas de lavagem a que as valves são submetidas, exercem influência no diâmetro das partículas de carbonato de cálcio.

No Gráfico 3 observa-se como o diâmetro varia na forma de percentual acumulado, onde, para determinada porcentagem de amostra analisada, o maior tamanho dentre as partículas analisadas é destacada.

Gráfico 3 – Diâmetro acumulado

Fonte: Autor, 2023.

Como é denotado no Gráfico 3, a diferença entre os tamanhos máximos de partículas por cada percentual de amostras analisada em questões de escala, diminui consideravelmente entre os percentuais de 10% e 50% mas aumenta consideravelmente em relação a amostra A-H5 ao atingir o 90% das amostras. A partir do 50% já é notável a diferença em questões de diâmetro de partícula para as amostras com menores diâmetros, sendo uma característica que persiste até o final do análise, que as amostras L2-H5 e A-H5 sejam as que possuíam um menor diâmetro. Apesar do aumento do diâmetro máximo de partículas ser muito grande, como no caso da amostra L1-H4, com uma diferença de aproximadamente 800 vezes entre as partículas de 10% e 90%, a variação média entre os diâmetros das partículas não apresenta uma variação tão acentuada, sendo esta variação controlável com o uso de outros mecanismos de redução de tamanho de partículas que sejam mais precisos, como o uso de moinhos.

5.5 TITULAÇÃO POR COMPLEXAÇÃO

Na Tabela 7 encontram-se as concentrações médias de CaCO_3 das amostras analisadas.

Tabela 7 – Concentração de CaCO_3 obtidas por titulação.

Amostra	Concentração de CaCO_3 (%)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
L1-H4	93,00	1,82	1,96
L1-H5	93,50	5,58	5,97
L2-H4	96,00	3,64	3,80
L2-H5	99,85	0,0611	0,06
A-H5	99,74	0,0283	0,03

Fonte: Autor, 2022.

A amostra que apresentou a maior concentração do carbonato foi a que foi submetida a duas lavagens e calcinada a 500°C . Estes resultados estão de acordo com o que foi observado por difração de raios-X, que identificaram maiores concentrações de carbonato nas amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas.

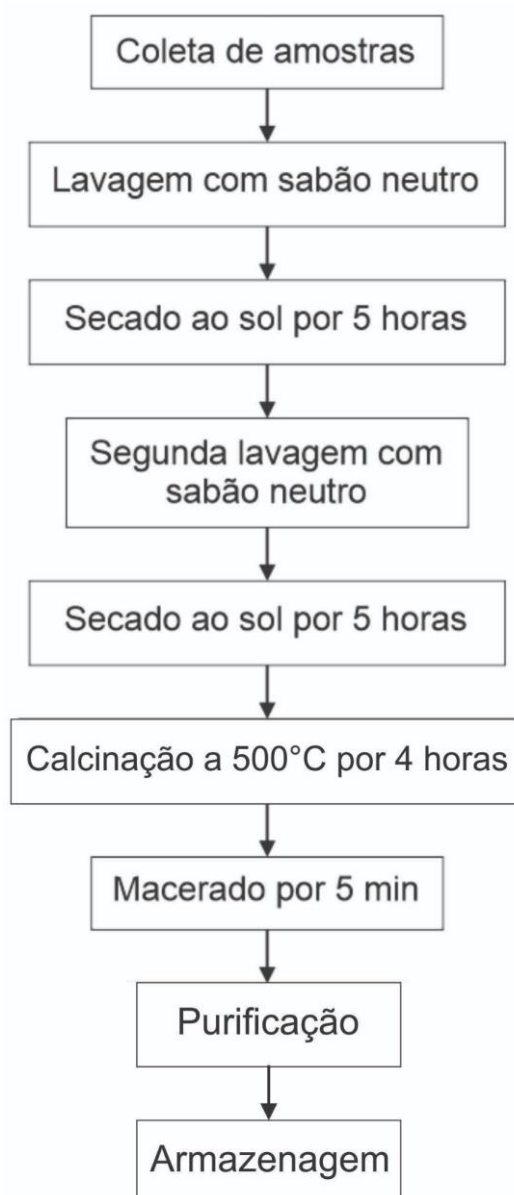
Também é possível observar que as concentrações de carbonato de cálcio nas amostras L2-H4 e A-H5 são bastante próximas à concentração da amostra L2-H5, levando em consideração os dados do desvio padrão.

No caso da amostra L1-H5, o coeficiente de variação é bastante elevado, o que diminui um pouco a confiabilidade dos resultados dessa amostra. No entanto, não é possível não destacar que a concentração de carbonato pode alcançar 99,08%, valor elevado, e que permite concluir que o processo de lavagem não afeta a concentração do carbonato de cálcio do produto, como também é observado no trabalho de Rios e Velasquez (2019).

5.6 PROPOSTA DE METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO

Tendo em consideração os resultados descritos anteriormente, foi possível propor a metodologia mais adequada para a obtenção de CaCO_3 da concha do mexilhão dourado, a qual é detalhada no fluxograma presente na Figura 12 a seguir.

Figura 12 – Metodologia de extração de carbonato de cálcio a partir do mexilhão dourado



Fonte: Autor, 2023.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados dos diferentes métodos de caracterização dos produtos, foi possível concluir que a metodologia de síntese que resultou no maior rendimento para o carbonato de cálcio foi a que a amostra foi submetida a duas etapas de lavagem e calcinação na temperatura de 500°C, a amostra L2-H5. Devido a temperatura elevada, as amostras apresentaram uma maior fragilidade, ocasionando uma redução na granulometria do sólido ao redor de 64 µm.

A metodologia de lavagem alternativa com hipoclorito de sódio resultou em uma amostra com elevada concentração de CaCO₃ em forma de calcita, com valores próximos a 99%, valor muito próximo ao obtido para a amostra L2-H5.

Além disso, L2-H5, foi a segunda metodologia que apresentou maiores concentrações de carbonato tanto no DRX 80,67%, como nas titulações 99,85%, mas a diferença em relação à L1-H5, é muito pequena em questões de rendimento.

L1-H5 foi a terceira metodologia com partículas maiores, mas também foi a que obteve um maior rendimento em questões de massa, perdendo apenas 14% e também a primeira em questões de presença de cálcio no DRX sendo 91,67% o que poderia indicar que, a diferença principal entre uma ou duas lavagens das valves, irá influenciar principalmente na facilidade de perda de massa durante a calcinação e/ou na separação entre o produto obtido e a matéria orgânica remanescente.

O carbonato de cálcio obtido não se encaixa diretamente em nenhum dos tipos de carbonatos mencionados neste trabalho, principalmente pela falta de pureza do produto final, problema solucionável com a aplicação de processos de purificação ao final do processo. Outro problema foi a granulometria obtida, o que poderia ser facilmente corrigido com a utilização de equipamentos para a moagem, como um moinho de bolas, podendo desta forma chegar a se encaixar na classificação de "carbonato médio".

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar o tempo de calcinação das amostras, visando uma maior liberação de matéria orgânica residual
- ✓ Estudar os efeitos da moagem com moinhos mecânicos sobre o produto
- ✓ Estudar métodos de purificação do produto.

REFERÊNCIAS

- ALVES F. et al. Raios X aplicados à arqueometria. **Ciências Biológicas e da Saúde**, Recife, v. 1, n. 3, p. 59-68, jul. 2014. Disponível em: <https://periodicos.set.edu.br/facipesaude/article/view/1716/918>. Acesso em: 4 nov. 2022.
- CALCINOR. **El carbonato de calcio y sus aplicaciones**: parte 2. Disponível em: <https://www.calcinor.com/es/actualidad/corporativas/aplicaciones-carbonato-calcio>. Acesso em: 20 nov. 2022.
- KOWALSKI, S. C.; KOWALSKI, E. L. Revisão sobre métodos de controle do mexilhão dourado em tubulações. **Revista Produção On Line**, Florianópolis, v. 8, n. 2, jul. 2008.
- MÄDER NETTO, O. S. **Controle da incrustação de organismos invasores em materiais de sistemas de resfriamento de usinas hidrelétricas**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- MORDOR INTELLIGENCE. **Mercado de carbonato de cálcio**. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/calcium-carbonate-market>. Acesso em: 20 nov. 2022.
- NAKAMURA FILHO, A. et al. Polymorphism of CaCO₃ and Microstructure of the Shell of a Brazilian Invasive Mollusc (*Limnoperna fortunei*). **Materials Research**, São Carlos, n. 17, supl. 1, Aug. 2014.
- NOVAIS, A. F. et al. Caracterização estrutural e morfológica de compostos químicos para produção vítrea. **Scientia Plena**, Aracaju, v. 15, n. 7. 2019. Disponível em: <https://www.scientiaplenu.org.br/sp/article/view/4837>. Acesso em: 20 nov. 2022.
- PAZ R., H. A. et al. Obtención de carbonato de cálcio de conchas de paniagua. **Acta Agronômica**, Palmira, Colombia, v. 54, n. 3, 2005.
- RIOS ORIHUELA, W. E., VELASQUEZ VILCA, M. **Obtención de carbonato de cálcio a partir de valvas residuales de caracol (Thais Chocolate)**. 2016. Tesis (Pregrado em Ingeniería Química) - Facultad de Ingeniería de procesos, Escuela Profesional de Ingeniería Química, Arequipa, Perú, 2016.
- RUSSEL, J. **Química geral vol. 1**. São Paulo: Pearson education of Brazil, 1994.
- SILVA, A. L. da. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SOUZA, L. A. de. Carbonato de cálcio. **Brasil Escola**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/carbonato-de-calcio.htm>. Acesso em: 17 fev. 2023.

SOUZA, W. et al. **Técnicas de microscopia eletrônica aplicadas às Ciências Biológicas**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia, 2007.

SOUZA, M. N.; VIANA S. de M. Produção de biodiesel através de catálise heterogênea com óxido de cálcio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2016. Disponível em: <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/producao-de-biodiesel-atraves-de-catalise-heterogenea-com-oxido-de-calcio?lang=pt-br>. Acesso em: 20 nov. 2022