

BENEFICIAMENTO DE CONCHAS DE OSTRAS RESULTANTES DA MARICULTURA DO MUNICÍPIO DE AUGUSTO CORRÊA-PA.

Roberta da Silva Brito¹
Dionisio de Souza Sampaio²
Carmen Gilda Barroso Tavares Dias³
Luiz Felipe Pereira⁴

RESUMO: Conchas de moluscos bivalves são fontes biológicas de carbonato de cálcio, que é utilizado como matéria-prima em diversos setores como agricultura, construção civil, farmacêutico, produção de plástico e biomateriais. A maricultura, em especial a malacocultura, vem se expandido mundialmente e em 2018 a produção de moluscos, principalmente os bivalves, foi de 17,7 milhões de toneladas em peso vivo. Apesar de ser uma forma de produção relativamente nova no norte do Brasil, no Pará, a malacocultura vem acompanhando esse ritmo de crescimento, produzindo 39.850Kg em 2018. Associada a essa expansão, existe a preocupação quanto ao descarte dos resíduos sólidos, por tanto o presente trabalho visa oferecer uma solução baseada na utilização de conchas descartadas no município de Augusto Corrêa - PA, para extração de CaCO_3 . O processo de obtenção iniciou a partir da higienização das amostras com hipoclorito de sódio para remoção de resíduos superficiais, e posterior secagem por 30h a 60°C. Para obter o pó das conchas de ostras (PCO), as amostras foram prensadas e depois moídas no moinho de bolas, de onde saíram com a granulometria de até 74 μm . O material obtido passou por tratamento químico com NaOH e HCl. A concha e o PCO foram caracterizados por DR-X, onde o polimorfo calcita foi apresentado de forma majoritária, e por MEV/EDS para o mapeamento dos seus constituintes químicos. Após o beneficiamento das conchas, o material obtido foi incorporado a matrizes poliméricas para produção de filmes, placas e recipientes, comprovando a viabilidade do uso das conchas como matéria prima.

PALAVRAS-CHAVE: Ostreicultura, Calcita, Bivalves.

PROCESSING OF OYSTER SHELLS RESULTING FROM MARICULTURE IN THE MUNICIPALITY OF AUGUSTO CORRÊA-PA.

ABSTRACT: Shells of bivalve molluscs are biological sources of calcium carbonate, which is used as a raw material in various sectors such as agriculture, construction, pharmaceuticals, plastic production and biomaterials. Mariculture, especially

¹ Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Pará. roberta.britoc@hotmail.com

² Mestrado em Biologia Ambiental. Universidade Federal do Pará. sampaio.ds@gmail.com

³ Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal do Pará. cgbtd@ufpa.br

⁴ Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Pará. lfelipepereira@live.com

malacoculture, has been expanding worldwide and in 2018 the production of molluscs, mainly bivalves, was 17.7 million tonnes in live weight. Despite being a relatively new form of production in the north of Brazil, in Pará, malacoculture has been following this growth rate, producing 39,850Kg in 2018. Associated with this expansion, there is concern about the disposal of solid waste, therefore the This work aims to offer a solution based on the use of discarded shells in the municipality of Augusto Corrêa - PA, for the extraction of CaCO₃. The obtaining process started with the samples sanitizing with sodium hypochlorite to remove surface residues, and later drying for 30 hours at 60°C. To obtain the powder from the oyster shells (PCO), the samples were pressed and then ground in a ball mill, from where they came out with a particle size of up to 74 µm. The material obtained underwent chemical treatment with NaOH and HCl. The shell and PCO were characterized by XRD, where the polymorph calcite was presented in the majority, and by SEM/EDS for the mapping of its chemical constituents. After processing the shells, the material obtained was incorporated into polymeric matrices for the production of films, plates and containers, proving the viability of using shells as a raw material.

KEYWORDS: Oyster farming, Calcite, Bivalves.

TRATAMIENTO DE CONCHAS DE OSTRAS RESULTANTES DE LA MARICULTURA EN EL MUNICIPIO DE AUGUSTO CORRÊA-PA.

RESUMEN: Las conchas de los moluscos bivalvos son fuentes biológicas de carbonato cálcico, que se utiliza como materia prima en diversos sectores como la agricultura, construcción, farmacéutica, producción de plásticos y biomateriales. La maricultura, especialmente la malacocultura, se ha expandido a nivel mundial y en 2018 la producción de moluscos, principalmente bivalvos, fue de 17,7 millones de toneladas en peso vivo. A pesar de ser una forma de producción relativamente nueva en el norte de Brasil, en Pará, la malacocultura ha estado siguiendo esta tasa de crecimiento, produciendo 39,850Kg en 2018. Asociado a esta expansión, existe preocupación por la disposición de residuos sólidos, por lo que el Este trabajo tiene como objetivo ofrecer una solución basada en el uso de conchas descartadas en el municipio de Augusto Corrêa - PA, para la extracción de CaCO₃. El proceso de obtención se inició con la desinfección de las muestras con hipoclorito de sodio para eliminar los residuos superficiales, y posteriormente secando durante 30 horas a 60°C. Para obtener el polvo de las conchas de ostra (PCO), las muestras se prensaron y luego se molieron en un molino de bolas, de donde salieron con un tamaño de partícula de hasta 74 µm. El material obtenido se sometió a un tratamiento químico con NaOH y HCl. La cáscara y el PCO se caracterizaron por DR-X, donde el polimorfo calcita se presentó mayoritariamente, y por MEV / EDS para el mapeo de sus constituyentes químicos. Una vez procesadas las conchas, el material obtenido se incorporó a matrices poliméricas para la producción de películas, placas y envases, comprobando la viabilidad de utilizar las conchas como materia prima.

PALABRAS CLAVES: Crianza de ostras, Calcita, Bivalvos.

INTRODUÇÃO

Aquicultura é a atividade que estuda, produz e cultiva organismos aquáticos em geral. A maricultura é um ramo específico da aquicultura que engloba a produção de organismos aquáticos marinhos e estuarinos, dentre os quais pode se considerar a criação de moluscos. A ostreicultura é uma das formas mais antigas de maricultura, tendo sua existência documentada desde o período do Império Romano. Atualmente, é uma atividade econômica em expansão a nível mundial, principalmente pelo seu baixo custo de produção e por requerer materiais simples e de fácil instalação, utilizando baías e estuários para o cultivo de ostras e outras espécies de moluscos. A produção mundial de animais aquáticos tem sido dominada pela Ásia, ao passo que a África e as Américas melhoraram suas participações nas últimas décadas. (FAO, 2020; GUO et al., 2012; SMAAL et al., 2019).

No Brasil, a maricultura apresenta maior destaque no Estado de Santa Catarina. De acordo com a Produção Pecuária Municipal (PPM) do IBGE, em 2016, foram produzidas 20.828 toneladas, o que corresponde a 97,9% da produção nacional. Entretanto, apesar de ser uma forma de produção relativamente nova no norte do Brasil, o local se mostra propício para o cultivo. No Pará, a ostreicultura é crescente como uma alternativa de geração de renda para famílias de regiões litorâneas, sendo também considerada, pela Fundação das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO), como uma das estratégias para frear a pressão sobre os recursos pesqueiros (FAO, 2019; IBGE, 2020).

Existem diferentes espécies de ostras cultivadas em todo o mundo, porém, o número exato do total de espécies é desconhecido, pois há relatos de uma mesma espécie em locais diferentes e com denominações diferentes. Melo e colaboradores (2013) identificaram a presença de quatro espécies de *Crassostrea* na costa brasileira, entre elas a *Crassostrea gasar*, também conhecida como *Crassostrea brasiliiana*, espécie nativa predominante do norte e nordeste do Brasil e a qual será utilizada nesta pesquisa (MELO et al., 2010).

No estudo realizado por Sampaio et al. (2019) é mostrado que existem sete associações de cultura de ostras no Pará, situadas em cinco municípios diferentes, um exemplo delas são as populações ribeirinhas de Nova Olinda – Augusto Corrêa, de onde são provenientes as conchas de ostras cedidas para a realização deste estudo.

A produção de ostra aumentou nos últimos anos de 8.250kg em 2013 para 39.850kg, em 2018, nos municípios de Augusto Corrêa, Salinópolis, Curuçá e São Caetano de Odivelas, movimentando cerca de R\$ 217.000,00 (SAMPAIO et al., 2019; IBGE, 2020).

Moluscos bivalves como a ostra, são animais que possuem um corpo mole, protegidos por um exoesqueleto não comestível. Esse exoesqueleto são as suas duas válvulas articuladas, também conhecidas como conchas (SMAAL et al., 2019). Essas conchas provenientes da ostricultura têm como principal componente químico o carbonato de cálcio (CaCO_3) que é um sal inorgânico com diversas aplicações comerciais, seja na agricultura, na siderurgia, na indústria farmacêutica e como elemento de carga nas indústrias de papel, plásticos e tintas (SRIVABUT; RATANAWILAI; HIZIROGLU, 2018). Na fig. 1 são apresentadas algumas áreas de aplicação do CaCO_3 , como na indústria de reciclagem de polímeros onde, em quantidades moderadas, é comum utilizá-lo como carga não reforçante ou também chamada de carga de enchimento, para produzir compósitos de menor custo não causando grande influência sobre as propriedades mecânicas do mesmo. As partículas finas de CaCO_3 também apresentam resultados satisfatórios quando usadas em estratégias de mitigação em solos com presença de sulfato ácido (HÖGFORS-RÖNNHOLM *et al.*, 2018).

Figura 1 - Aplicações do carbonato de cálcio.



Fonte: Autoria própria (2021).

As conchas de crustáceos bivalves que são constituídas, majoritariamente, por carbonato de cálcio (CaCO_3), geralmente, não têm um descarte adequado no pós-consumo. Do ponto de vista socioambiental é benéfica a logística de coleta das conchas e o aproveitamento deste resíduo ao invés da sua disposição irregular em margens de

rios e lagos ou em lixões e aterros. Por tanto, o material proveniente do processamento dessas conchas vem sendo estudado e se mostrado eficiente como alternativa ao CaCO_3 de origem mineral. Dai *et al.* (2017) mostram em seus estudos que o produto da pirolise de conchas de crustáceos é eficiente na recuperação de águas residuais quanto à remoção de fósforo. O carbonato de cálcio também é aplicado em produtos médicos, testados como mineralização enzimática de hidrogéis para regeneração óssea com o uso do carbonato de cálcio (LOPEZ-HEREDIA *et al.*, 2017).

Associada a expansão da maricultura no Brasil, existe a preocupação quanto ao descarte dos resíduos sólidos de conchas de ostras, por esse motivo e diante do exposto anteriormente, este estudo tem por objetivo utilizar conchas residuais de ostras da espécie *Crassostrea brasiliana*, provenientes do cultivo de Nova Olinda, Augusto Corrêa - Pará, para realizar a extração e a caracterização do carbonato de cálcio presente na sua composição, caracterizar e apresentar utilizações deste material como matéria prima.

MARICULTURA

A produção alimentar é a principal função do abastecimento dos ambientes marinhos, no entanto, a aquicultura costeira também desempenha um papel importante na subsistência, no emprego e no desenvolvimento econômico local entre as comunidades da região, em muitos países em desenvolvimento. A maricultura é um ramo específico da aquicultura que trabalha a produção de organismos aquáticos, marinhos e estuarinos, dentre os quais pode se considerar a criação de moluscos bivalves como as ostras. A maricultura surgiu como uma importante solução para satisfazer a crescente exigência de proteína da população mundial. O cultivo de ostra, seja por suas pérolas, tecidos de órgãos internos ou conchas, é denominado ostreicultura, e representa uma atividade econômica em expansão a nível mundial, principalmente pelo seu baixo custo de produção e por requerer materiais simples e de fácil instalação, sendo praticada em estruturas total ou parcialmente artificiais em áreas adjacentes ao mar (COSTANZA *et al.*, 1997; FAO, 2020; NAYLOR *et al.*, 2000).

Embora a maior parte da produção aquícola esteja concentrada em países asiáticos, países latino-americanos, europeus e norte-americanos têm desenvolvido experiências e instituições de apoio à aquicultura marinha e costeira (FAO, 2020).

Na América do Sul, a produção de ostra, assim como na Ásia, surgiu a partir do aumento da demanda por moluscos, o que levou a introdução intencional de espécies

nativas. No Brasil, as tentativas de aumentar a ostreicultura começaram na década de 1970 com a introdução da ostra japonesa não nativa, a *Crassostrea gigas*, na costa sudeste, com ostras trazidas da Grã-Bretanha pelo Instituto de Pesquisa Marinha de Cabo Frio, no estado do Rio de Janeiro (MUNIZ *et al.* 1986).

O estado de Santa Catarina é responsável por mais de 90% do total da produção nacional de moluscos (IBGE, 2020). Em 2017 foram comercializados 13.596 toneladas, sendo 2.529t apenas de ostras *Crassostrea gigas* (SANTOS; COSTA; GIUSTINA, 2018).

No banco de dados de Estatísticas Globais de Pesca e Aquicultura da FAO (2017), a produção global de bivalves, entre os anos de 2010 e 2015, foi superior a 15 milhões de toneladas por ano. Neste banco de dados estão listados um total de 79 espécies de bivalves marinhos sendo cultivados e 93 como sendo espécies capturadas, essas espécies podem ser divididas em quatro grupos principais: amêijoas, ostras, mexilhões e berbigões, sendo as ostras umas das principais espécies, contribuindo com 33% da produção total.

OSTREICULTURA NO NORTE DO BRASIL

Ao norte do Brasil, o litoral amazônico é formado pelos estados do Amapá, Pará e Maranhão, dentre eles, apenas o Amapá não apresenta empreendimentos de criação de moluscos, os outros dois estados contam com ostreiculturas comerciais baseadas na criação de ostra nativa, *Crassostrea gasar* (LEGAT *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Estudos mostram que no Pará a criação de ostras está distribuída em sete empreendimentos comunitários localizados em cinco municípios diferentes ao longo da costa nordeste, que dependem da captação de sementes no ambiente natural e comercialização das ostras no mercado local. Essas associações são: Associação das Mulheres na Pesca e Agricultura de Pereru (AMPAP) e Associação dos Ostreicultores de Pereru de Fátima (ASSOPEF) em São Caetano de Odivelas, a Associação dos Aquicultores da Vila de Lauro Sodré (AQUAVILA) e Associação Agropesqueira de Nazaré do Mocajuba (AGRONAM) em Curuçá, Associação dos Aquicultores, Produtores Rurais e Pescadores de Nazaré do Seco (AAPPNS) em Maracanã, a Associação dos Agricultores, Pescadores e Aquicultores do Rio Urindeua (ASAPAQ) em Salinópolis e a Associação dos Agricultores e Aquicultores de Nova Olinda (AGROMAR) em Augusto Corrêa. (OSTRENSKY; BOEGER, 2008; SAMPAIO *et al.*, 2017)

A associação com produção mais significativa no Pará é a AGROMAR, localizada em Augusto Corrêa. Por meio de entrevista para coletas de dados em visita in loco, realizadas em 2018 para este estudo, foi constatado que neste empreendimento a infraestrutura de manejo é coletiva, a aquisição de insumos e vigilância da criação acontece de forma conjunta, onde as sementes das ostras são levadas de Lauro Sodré e há uma equipe que se divide em turnos de 24h, com um vigia, disposta a fazer aumentar a segurança da ostreicultura do local. Dentre as estruturas utilizadas no cultivo, 90% representa o sistema de mesas fixas, que é o sistema estático, com travesseiros, utilizados em áreas com vasta variação de marés, mostrado na fig. 6, e 10% é de flutuante também chamado de *long-line*, que é o sistema suspenso, em águas mais profundas, com a utilização de lanternas, apresentado na fig. 2. As mesas flutuantes são adaptadas do sistema tipo *long-line*, umas das vantagens do sistema flutuante é que as ostras recebem mais sol, até 12h de sol dependendo do dia, e elas ficam mais longe dos seus predadores, que são a sapequara e o poliqueto. O cultivo tem início após a obtenção das sementes de Lauro Sodré, seja de laboratório ou por coletores colocados no ambiente natural. Os coletores de larvas podem ter diferentes formas e materiais, os mais comuns são os confeccionados como colares de conchas e os de garrafa PET, pela facilidade de separar as sementes do substrato depois que atingem o tamanho esperado.

De acordo com estudos realizados, a produção de bivalves em incubadoras é uma alternativa válida pois essa técnica também pode induzir um crescimento mais rápido e levar ao abastecimento o ano todo (KRAUSE *et al.*, 2017).

Figura 2 - Sistemas de cultivos: A) Sistema de mesas fixas. B) Sistema de mesa flutuante, ou *long-line*.



Fonte: Autoria própria (2019).

Dada a produção mundial de ostras, apenas da espécie *Crassostrea gigas*, sendo de aproximadamente 643 mil toneladas em 2018 e assumindo que, em geral, 80% da massa total de moluscos bivalves é concha, essas representariam um resíduo de aproximadamente 514 mil toneladas, das quais, a maior parte é carbonato de cálcio. A maricultura possui um problema quanto ao descarte das conchas de bivalves como as ostras, entretanto, estudos mostram que elas são fontes de carbonato de cálcio ou óxido de cálcio, dois compostos químicos altamente versáteis e com amplas aplicações industriais. Outras utilizações das conchas incluem a sua transformação em cosméticos e medicamentos tradicionais (pó de pérola), suplemento de cálcio na alimentação animal (pó de concha), artesanato e joalheria (FAO, 2014; YOON et al., 2003).

CONCHAS DE OSTRAS

Ostras são animais do grupo dos moluscos bivalves, pertencentes à família Ostreidae, que habitam águas costeiras rasas desde a faixa equatorial até locais de frio moderado. Machos e fêmeas desovam na água, os ovos flutuam e deles saem larvas. Quando as ostras procriam livremente na natureza, as larvas são levadas pela correnteza e pelas marés e, enquanto crescem, vão mudando de forma e de tamanho, cada formato diferente é considerado uma fase larval, quando adultas, já em formato de ostras, elas permanecem aderidas à rochas ou troncos, formando densos bancos naturais. As ostras se alimentam basicamente de pequenas algas microscópicas, chamadas de fitoplâncton; micro-organismos em geral: bactérias e fungos; e detritos que são pedaços muito pequenos de vegetais e de animais em decomposição, presentes na água (OSTRENSKY et al., 2015).

As conchas de crustáceos bivalves são ricas fontes do mineral calcita, possuem 96% de carbonato de cálcio (CaCO_3). O mecanismo de formação das conchas de ostras pode ser dividido em três partes principais: 1) transporte de íons através das membranas plasmáticas, 2) secreção de proteínas da matriz da concha e 3) produção de inibidores da enzima protease. O aumento da liberação de íons de cálcio no espaço epitelial resulta no estado elevado de saturação de aragonita, que é outro polimorfo do CaCO_3 . As proteínas motoras de dineína transportam proteínas da matriz da concha para o espaço externo, facilitando e controlando a taxa de deposição e organização de cristais de aragonita na concha (RAMAKRISHNA et al., 2018; WIT et al., 2018; YOON et al., 2003).

Foi mostrado em estudos realizados com conchas de ostras que partículas de carbonato de cálcio (CaCO_3) são inicialmente formadas nos compartimentos intracelulares de células especializadas que transportam o mineral para locais de formação de conchas em moluscos adultos e possivelmente em larvas. A composição e estrutura de uma matriz protéica, que também se mostrou ser depositada por células especializadas, determina como os cristais de CaCO_3 se organizam, formando diferentes isoformas com propriedades físicas e químicas distintas. As mais comuns dessas isoformas em moluscos marinhos são calcita e aragonita. As conchas das ostras adultas são compostas principalmente de calcita, mas a concha da ostra larval é composta de aragonita (MARIN et al., 2007). Quando comparada com o calcário, partículas calcinadas de conchas de ostra, que são compostas majoritariamente por CaCO_3 , apresentam pequenos prismas em sua estrutura, revestimento foliado e estruturas de calcita de formato irregular com textura frouxa, enquanto o calcário calcinado é composto de calcita com uma textura cristalina compacta (HA et al., 2019).

As ostras são uma espécie essencial nos ecossistemas marinhos, elas são depuradores que limpam a água circundante e criam habitat para as outras espécies. Possuem uma concha dividida em duas partes, chamadas de valvas, unidas por um ligamento. A abertura das valvas é controlada por um músculo bastante forte, o músculo adutor. A água contendo seu alimento entra pelas valvas abertas e passa pelas brânquias, que funcionam como uma peneira. As partículas maiores de alimento ficam aderidas ao muco, que é transparente e gelatinoso, produzido pela própria ostra, depois, pequenos cílios localizados nas brânquias levam esse muco até os palpos labiais, apenas as partículas menores conseguem passar por eles e são levadas até a boca. As partículas maiores ficam grudadas no muco e depois são jogadas para fora da concha. Essas partículas maiores não são, portanto, ingeridas. Já os restos de alimento que passam pelo estômago e pelo intestino das ostras são eliminados pelo ânus e são chamados de fezes (OSTRENSKY, 2015; SADRIFARIDPOUR, et al. 2021).

A maricultura, embora seja considerada muito vantajosa para o desenvolvimento de tecnologia e economia, ainda possui um sério problema sobre o descarte de resíduos. O mineral CaCO_3 de estrutura calcita o componente dominante das conchas. Varhen e colaboradores (2017) constataram a eficácia das partículas de conchas de moluscos como substitutas de agregado fino em concretos convencionais. Outra aplicabilidade da concha de ostra na construção civil, como materiais alternativos a areia, também foi

constata em estudos realizados por Yooh et al. (2003). Conchas de ostras da espécie *C. gigas* quando particuladas, incorporada homogeneamente e bem dispersas em resina poliéster, formam um material com propriedades favoráveis para fabricação de tampos de mesa ou corpo de bancadas, sendo considerados como pedras artificiais (H SILVA et al., 2019).

Quando passam pelo processo de calcinação, as conchas produzem cal puro (CaO) que tem boa propriedade antimicrobiana para o tratamento de águas residuais (RAMAKRISHNA et al., 2018), além de serem usadas na formulação de medicamentos, em construção civil e como aditivo ou carga em materiais poliméricos para a indústria automobilística, afim de melhorar a estabilidade térmica e retardar o fogo nesses materiais, controlando a sua taxa de queima (SHAH et al., 2017). Essas conchas são compostas majoritariamente por carbonato de cálcio na estrutura de calcita, portanto, o pó de concha de ostra pode usado como um bioenchimento barato e eficaz para produzir revestimento para isolamento, quando usado com um tamanho médio de partícula de 2,81µm apresentando maior refletância solar e melhor desempenho de isolamento térmico do que os revestimentos de CaCO₃ comerciais (ZHANG et al., 2019).

As conchas de ostras trabalhadas em escala nanométrica e incorporadas em uma matriz polimérica de poli (L-ácido láctico) (PLLA), por meio de ultrassom para fabricação de *scaffold*, formam um biocompósito que dá suporte a adesão de células-tronco, bem como a sua proliferação, comprovando assim seu potencial promissor para aplicação em engenharia de tecido em regeneração óssea (DIDEKHANI et al., 2018).

Diaz-Rodriguez e colaboradores (2018) mostraram, em seu estudo, a utilização do CaCO₃ a partir de conchas das ostras em hidrogéis mineralizados com partículas de carbonato de cálcio para aplicações em engenharia de tecidos. Segundo o autor, a obtenção de CaCO₃ ocorreu através da lavagem, pulverização das conchas para reduzir as partículas a um tamanho abaixo de 10 µm e posterior calcinação a 550 °C para a remoção de componentes orgânicos.

Outra aplicação de pó de concha de ostra (PCO) em biomateriais foi comprovada com o seu uso na forma nanoparticulada, contendo CaCO₃ no polimorfo aragonita, que por conta da sua biocompatibilidade e porosidade apresentou bom desempenho na fabricação de *scaffold* biocompósitos com possibilidade de uso em regeneração óssea (MAHMOOD et al., 2017).

Tsou e colaboradores (2019), apresentaram em seu estudo a confecção de biocompósitos de pó de concha de ostra (PCO) em matriz de polipropileno (PP), PCO/PP a partir de PCO tratado termicamente nas temperaturas de 300, 600 e 900°C. Após análises realizadas nas amostras de PCO para determinar qual apresentava maior eficácia como agente bactericida, foi determinada que a amostra tratada à 900°C é a mais apta a ser incorporada ao PP para a fabricação do biocompósito, haja vista que à temperatura de 900°C levou à transformação do CaCO_3 do PCO para óxido de cálcio (CaO) e depois para hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dois compostos antibacterianos, comprovando assim que PCO tratado termicamente é um potencial aditivo e um agente antibacteriano para indústrias de polímeros.

O PCO apresenta desempenho satisfatório quando usado como precursor na síntese de hidroxiapatita (HA). Partículas nanométricas de CaCO_3 derivadas de conchas de moluscos bivalves, apresentam boas propriedades de nanomaterial para aplicações biomédicas (KIRANDA *et al.*, 2018), quando misturado ao fosfato dicálcico diidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e, posteriormente, calcinado segundo os parâmetros: temperatura de 1000 °C por 10 h, ou temperatura de 1200°C por 1h, essa mistura forma HA monofásica com alta cristalinidade (95,5%) (WU *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2017). Em experimento com resíduos de conchas, Xie e colaboradores (2019) mostraram que uma tecnologia baseada em biocompósito suscitaria o uso de pó de concha de forma simples, limpa e eficiente em uma nova área, aplicando-o ao poli(álcool vinílico) PVA. Os autores testaram o cisalhamento em estado sólido na estrutura e propriedades do composto de poli (álcool vinílico) com o PCO preparado por processamento térmico e obtiveram a pulverização ultrafina e a ativação dos grupos polares do mesmo, o que melhorou a adesão interfacial ao PVA e promoveu sua dispersão, além de preencher o conteúdo na matriz de PVA.

Apesar de as conchas de ostras serem compostas, majoritariamente, por CaCO_3 , Ivanina e colaboradores (2017) mostram em seu estudo sobre a formação de conchas de moluscos, uma relação que pode ser aplicada à síntese de quitina entre o papel cooperativo do tecido epitelial do manto e dos hemócitos.

CARBONATO DE CÁLCIO

O carbonato de cálcio é um mineral muito abundante na crosta terrestre, na natureza é encontrado como o principal constituinte de rochas calcárias e de esqueletos e conchas de vários organismos marinhos, tem uma estrutura molecular tetraédrica, é inorgânico e

com fórmula CaCO_3 . Esse mineral pode ser encontrado em duas formas: o carbonato de cálcio natural, podendo ser obtido a partir da exploração de jazidas como as de calcita, calcário e mármore, e o carbonato de cálcio precipitado.

É comum a utilização do CaCO_3 como carga não reforçante ou também chamada de carga de enchimento para produzir compósitos de menor custo não causando grande influência sobre as propriedades mecânicas. O mineral é usado, também, atuando como um agente de nucleação para melhorar as propriedades térmicas, aumentando sua estabilidade devido ao alto ponto de fusão, e as propriedades retardadoras de fogo, controlando assim, a taxa de queima do polímero (SHAH et al., 2017).

Esse mineral é encontrado em três polimorfos diferentes, dependendo das condições ambientais: calcita, aragonita e vaterita, das quais a calcita é a mais estável termodinamicamente, seguida pela aragonita e vaterita (LAKSHMINARAYANAN et al., 2005, 2006). Esses três polimorfos aparecem como cubos monocristalinos, cristais em forma de agulha e esferulitos policristalinos, respectivamente (WANG; SONDI; MATIJEVIĆ, 1999). A calcita e a aragonita são comumente encontradas na natureza, enquanto a vaterita requer condições extremas com uma combinação específica de pH, temperatura e pressão para se formar, ela também pode ser preparada em laboratório com o uso de aditivos orgânicos ou moldes (NAN et al., 2008; VECHE; IRELAND, 2000).

A calcita (CaCO_3) representa uma estrutura de compostos no qual estão presentes dois tipos de íons, Ca^{2+} e CO_3^{2-} . Os quatro átomos do carbonato estão tão rigidamente associados que atuam como uma unidade. O cristal de calcita resultante apresenta os íons Ca^{2+} com um modelo cúbico compacto, com os CO_3^{2-} nas posições, ou interstícios, de número de coordenação 6 (VAN VLACK, 1970).

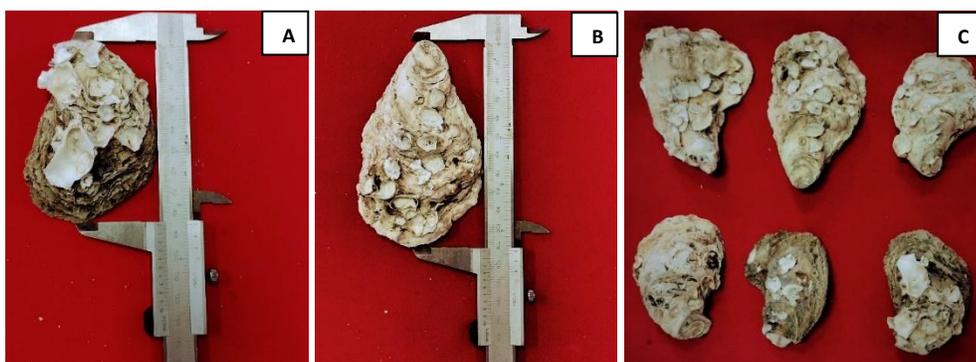
Aliotta et al. (2019) mostram em seus estudos que a utilização de CaCO_3 nanoparticulado e bem disperso em matriz de PLA, possibilita a dissipação de energia no compósito obtido, pela formação de vazios significativos. As nanopartículas de CaCO_3 (60nm), após tratamento superficial para melhorar a adesão, quando adicionadas em uma quantidade de 5% de massa em uma matriz polimérica de polietileno de baixa densidade (PEBD), desenvolvem um compósito ecológico e sustentável com fotodegeneração mais acelerada que a do polímero puro, sem causar alterações significativas nas demais propriedades, podendo ser usado como filme plástico na agricultura (ZAPATA et al., 2019).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho foram utilizadas conchas de ostras *Crassostrea gasar* provenientes do município de Augusto Corrêa, as quais foram separadas entre classes médias e master. Foram 12 conchas de ostra médias, as quais possuem tamanho entre 80 e 100 mm, e 12 conchas de ostras masters, que possuem tamanho acima de 100 mm, segundo a padronização de classificação da Rede Nossa Pérola (TROMBETA; SAMPAIO, 2021). Na fig. 3 é possível visualizar amostras de conchas média (A) e *master* (B), coletadas no rio Emboraí Velho, através da associação AGROMAR, na comunidade de Nova Olinda em Augusto Corrêa.

O trabalho se iniciou com a lavagem das conchas recém-coletadas com hipoclorito de Sódio (NaClO) e uma escova para remover as impurezas de suas superfícies. Foram separadas 12 conchas de ostras médias e 12 conchas de ostras *masters*, um total de 24 válvulas de cada tipo. As válvulas foram pesadas ainda úmidas apresentando um valor em massa de 1,125Kg para as médias e 1,800Kg para as *masters*. Após a lavagem, as conchas foram secas por 30h fracionadas, a uma temperatura média 60°C, passando a apresentar o valor em massa de 1,00Kg para as médias e 1,655Kg para as *masters*. Na fig. 3 C) são apresentadas as conchas após a secagem.

Figura 3 - Conchas de ostras coletadas in loco em Nova Olinda -PA. A) Concha média, B) Concha *master*, C) Conchas após 30h de secagem



Fonte: Autoria própria (2019).

Obtenção do Pó da concha de ostra (PCO)

Para obter o pó das conchas de ostra (PCO), diminuição do tamanho das partículas e aumento da superfície específica dos carbonatos, as amostras foram prensadas em

prensa hidráulica do tipo TILMARCON MPH-10. Os grãos obtidos foram moídos em moinho de bolas de bancada Quimis q298-1, preenchido com bolas cerâmicas.

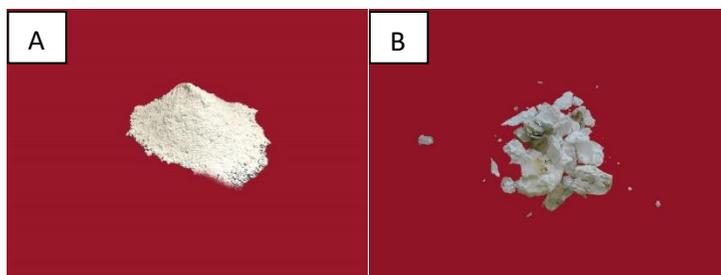
Após o peneiramento, o material passou por processos químicos de desproteinização com hidróxido de sódio (NaOH) à 10% à temperatura ambiente, para a retirada de proteínas remanescentes e outros materiais orgânicos. Após lavagem do material com água destilada até atingir a neutralidade, o mesmo foi filtrado e seco à 60°C por 12h.

Após a secagem, o pó obtido passou por tratamento com ácido clorídrico (HCl) a 10%, na proporção de 1:10 m/v, sobre agitação magnética à temperatura ambiente por 3h. Após o processo, o material foi novamente lavado com água destilada até atingir a neutralidade, filtrado e seco à 60°C por 12h.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o aumento do tempo de moagem, o tamanho das partículas reduz gradualmente, aumentando assim a sua superfície de contato. As conchas moídas por 5h e 32h são mostradas nas fig. 4 A e B, respectivamente, indicando diferenças notáveis em tamanho e forma. Após a moagem, o material obteve granulometria de pó, suficiente para obter passantes em peneiras de 200 *mesh* (74 μm).

Figura 4 – A) Conchas moídas por 5h, tamanho de grãos. B) Conchas moídas por 32h, em tamanho de pó.

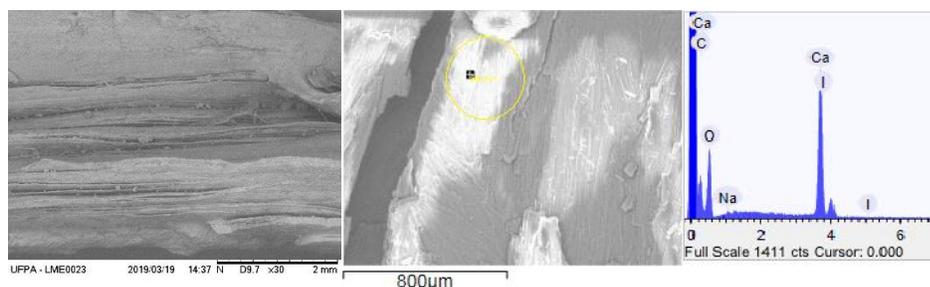


Fonte: Autoria própria (2021).

Antes de começar o processo de beneficiamento foi feita a análise de EDS nas partes interna e externa de amostras de concha. Na figura 5 pode ser observada uma estrutura foliada formada por lâminas orientada na camada interna da concha, e ao mesmo tempo descontinuidades de crescimento. Essa estrutura é característica da composição química típica de carbonato de cálcio, a morfologia sugestivamente prismática coincide com a estrutura trigonal de calcita (HA et al., 2019; MONNERON-GYURITS et al., 2018;

TONG et al., 2017; YOON et al., 2003). Na imagem é possível verificar as camadas em formas de lamela que formam a estrutura das conchas, a qual representa a estrutura cristalina da calcita. Os componentes químicos encontrados foram: oxigênio (O), carbono (C), cálcio (Ca), iodo (I) e sódio (Na).

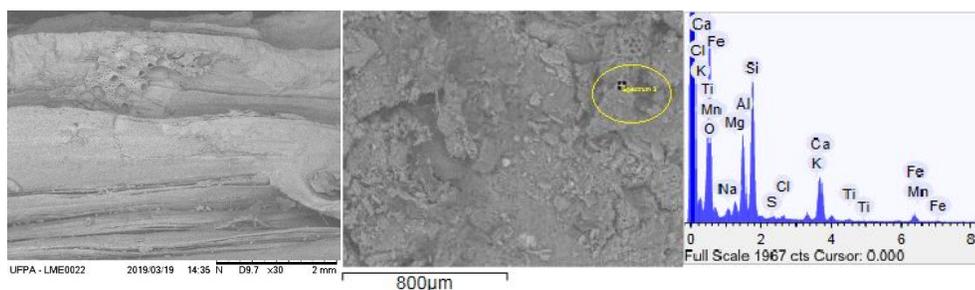
Figura 5 - MEV da parte interna da concha de ostra.



Fonte: Autoria própria (2020).

Na fig. 6, pode ser percebida a presença de incrustações na parte externa da concha da ostra, os componentes químicos encontrados na parte externa da concha da ostra foram: carbono (C), antimônio (Sb), iodo (I), manganês (Mn), titânio (Ti), cloro (Cl), potássio (K), sódio (Na), magnésio (Mg), ferro (Fe), cálcio (Ca), alumínio (Al), silício (Si) e oxigênio (O). A presença de Sb na constituição dessas amostras pode ser compreendida pelo fato de as ostras serem animais filtrantes, ou seja, se a água em que forem cultivadas, em determinado período do ano, contiver metais pesados, quanto mais ela filtrar a água, maior será a probabilidade desse material se concentrar na sua composição (SADRFARIDPOUR, 2021).

Figura 6 - MEV da parte externa da concha de ostra.

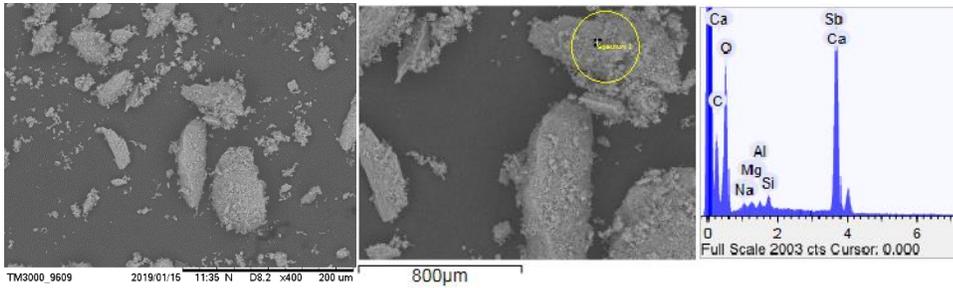


Fonte: Autoria própria (2020).

Após a etapa de beneficiamento da concha da ostra, o PCO tratado com ácido e base também foi analisado por MEV e EDS, na fig. 7 é apresentada a microscopia eletrônica

de varredura, com os elementos presentes: carbono (C), antimônio (Sb), sódio (Na), magnésio (Mg), cálcio (Ca), silício (Si), oxigênio (O).

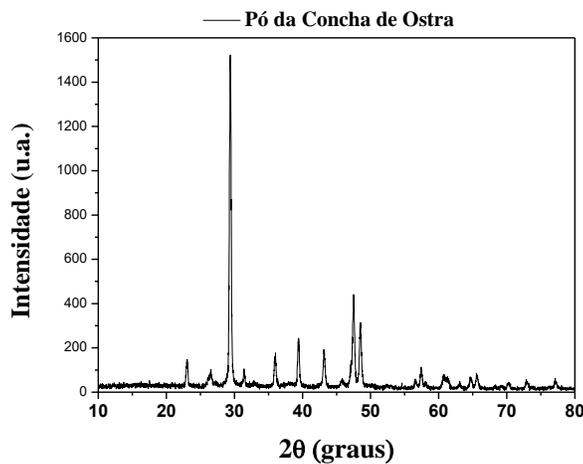
Figura 7 - MEV do PCO tratado.



Fonte: Autoria própria (2020).

As amostras de PCO tratado foram avaliadas por difração de Raio-X e as reflexões de Bragg apresentadas na análise foram localizadas em 2θ de $23,060^\circ$; $29,410^\circ$; $31,451^\circ$; $35,976^\circ$; $39,5^\circ$; $43,167^\circ$; $47,126^\circ$; $48,520^\circ$ com planos basais correspondentes de (012), (104), (006), (110), (113), (202), (024), (116) como mostrado no gráfico 1. Esses picos foram atribuídos ao CaCO_3 , na forma cristalina calcita (DAI et al., 2017; TSOU et al., 2019).

Gráfico 1 - DRX do PCO



Fonte: Autoria própria (2020).

Aplicações do PCO

O PCO como obtido pode ser vendido para corretivo de solo, depurador de água e para indústria de reciclagem de plásticos. Para indústria de biomateriais precisa de purificação.

Como proposta para uso simples em artesanato, partículas de concha de ostras trituradas foram usadas em matriz de PVA para revestimento de recipientes, fig. 8A. PCO foi incorporado a policloreto de vinila (PVC) pelo método de solução com auxílio de ultrassom, usando o Metil-etil-cetona (MEC) como solvente, levado ao forno a 80°C para evaporação do solvente e formação do filme de PVC/PCO fig. 8B. O PCO também foi incorporado a solução aquosa de PVA para formação de lâmina, fig. 8C.

Figura 8 – Amostras de artesanatos: A) Recipiente de PVA/particulado B) filme de PVC/PCO C) Lâmina de PVA/PCO.



Fonte: Autoria própria (2021).

CONCLUSÃO

Foi obtido pó de conchas de ostras da espécie *C. gasar*, provenientes da região nordeste do Estado do Pará. Foi feito o mapeamento, por MEV/EDS, dos componentes químicos presentes nas partes interna e externa da concha, o resultado mostrou a presença majoritária de carbonato de cálcio (CaCO_3). O pó obtido e tratado após seu beneficiamento, foi caracterizado cristalograficamente por análise de difração de Raio-X comprovando a estrutura cristalina da calcita. Conchas são fontes biológicas alternativas ao CaCO_3 mineral. Através de procedimentos tecnologicamente viáveis, foi constatado que é possível reduzir impactos ambientais na região, apesar do processo ter sido realizado com equipamentos em laboratórios, técnicas manuais podem ser utilizadas para a obtenção do material particulado, sendo acessível à comunidade.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALIOTTA, Laura et al. Rigid filler toughening in PLA- Calcium Carbonate composites: Effect of particle surface treatment and matrix plasticization. **European Polymer**

Journal, v. 113, p. 78-88, 2019.

COSTANZA, Robert et al. The value of the world's ecosystem services and natural capital. **Nature**, v. 387, n. 6630, p. 253-260, 1997.

DAI, Lichun et al. Calcium-rich biochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal. **Journal of environmental management**, v. 198, p. 70-74, 2017.

DÍAZ-RODRÍGUEZ, Patricia et al. Mineralized alginate hydrogels using marine carbonates for bone tissue engineering applications. **Carbohydrate polymers**, v. 195, p. 235-242, 2018.

DIDEKHANI, Roghaieh et al. Electrospun composite PLLA/Oyster shell scaffold enhances proliferation and osteogenic differentiation of stem cells. **Biologicals**, v. 54, p. 33-38, 2018.

FAO. **2005-2014**. Cultured Aquatic Species Information Programme *Crassostrea gigas*. Programa de información de especies acuáticas. Texto de Helm, M. M. In: Departamento de Pesca y Acuicultura de la FAO [en línea]. Roma. Actualizado 13 April 2005. Disponível em: http://www.fao.org/fishery/culturedspecies/Crassostrea_gigas/es#tcNA00EA. Acesso em: 30 jul. 2021.

FAO. **The state of world fisheries and aquaculture 2020**. Sustainability in action. Rome: FAO, 2020. 244 p. Disponível em: <https://www.fao.org/documents/card/en/c/ca9229en/>. Acesso em: 30 jul. 2021.

FAO. World aquaculture production of fish, crustaceans, molluscs, etc., by principal species in 2014. Rome: FAO, 2014. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/docs/STAT/summary/a-6.pdf>. Acesso em: 24 ago. 2017.

GUO, Xiang et al. Genetic mapping and QTL analysis of growth-related traits in the Pacific oyster. **Marine Biotechnology**, v. 14, n. 2, p. 218-226, 2012.

HA, Suhyeon et al. Calcination characteristics of oyster shells and their comparison with limestone from the perspective of waste recycling. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 21, n. 5, p. 1075-1084, 2019.

HÖGFORS-RÖNNHOLM, Eva et al. Chemical and microbiological evaluation of novel chemical treatment methods for acid sulfate soils. **Science of The Total Environment**, v. 625, p. 39-49, 2018.

IBGE. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pa/pesquisa/18/16458>>. Acesso em: 28 ago. 2020.

IVANINA, Anna V. et al. Biomineralization-related specialization of hemocytes and mantle tissues of the Pacific oyster *Crassostrea gigas*. **Journal of Experimental Biology**, v. 220, n. 18, p. 3209-3221, 2017.

KIRANDA, Hanan Karimah et al. Fabrication, characterization and cytotoxicity of

spherical-shaped conjugated gold-cockle shell derived calcium carbonate nanoparticles for biomedical applications. **Nanoscale research letters**, v. 13, n. 1, p. 1-10, 2018.

KRAUSE, Gesche; STEAD, Selina M. Governance and offshore aquaculture in multi-resource use settings. In: **Aquaculture Perspective of Multi-Use Sites in the Open Ocean**. Cham: Springer, 2017. p. 149-162.

LAKSHMINARAYANAN, Rajamani et al. Purification and Characterization of a Vaterite-Inducing Peptide, Pelovaterin, from the Eggshells of *Pelodiscus s Inensis* (Chinese Soft-Shell Turtle). **Biomacromolecules**, v. 6, n. 3, p. 1429-1437, 2005.

LEGAT, Jefferson Francisco Alves et al. Crescimento e sobrevivência da ostra de fundo, *Crassostrea gasar*, cultivada no nordeste e sul do Brasil. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 43, n. 2, p. 172-184, 2017.

LOPEZ-HEREDIA, Marco A. et al. Bioinspired, biomimetic, double-enzymatic mineralization of hydrogels for bone regeneration with calcium carbonate. **Materials Letters**, v. 190, p. 13-16, 2017.

MAHMOOD, Saffanah Khuder et al. Preparation and characterization of cockle shell aragonite nanocomposite porous 3D scaffolds for bone repair. **Biochemistry and biophysics reports**, v. 10, p. 237-251, 2017.

MARIN, Frederic et al. Molluscan shell proteins: primary structure, origin, and evolution. **Current topics in developmental biology**, v. 80, p. 209-276, 2007.

MELO, Mauro André Damasceno et al. Multiplex species-specific PCR identification of native and non-native oysters (*Crassostrea*) in **Brazil: a useful tool for application in oyster culture and stock management**. *Aquaculture International*, v. 21, n. 6, p. 1325-1332, 2013.

MELO, Aline Grasielle Costa de et al. Molecular identification, phylogeny and geographic distribution of Brazilian mangrove oysters (*Crassostrea*). **Genetics and Molecular Biology**, v. 33, n. 3, p. 564-572, 2010.

MONNERON-GYURITS, Matthias et al. Valorization of mussel and oyster shells toward metakaolin-based alkaline activated material. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 15-26, 2018.

MUNIZ, Elizabeth Costa; JACOB, Salvador Abdalla; HELM, M. M. Condition index, meat yield and biochemical composition of *Crassostrea brasiliiana* and *Crassostrea gigas* grown in Cabo Frio, Brazil. **Aquaculture**, v. 59, n. 3-4, p. 235-250, 1986.

NAN, Zhaodong et al. Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by the assistance of SDBS. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, n. 2, p. 331-336, 2008.

NAYLOR, Rosamond L. et al. Effect of aquaculture on world fish supplies. **Nature**, v. 405, n. 6790, p. 1017-1024, 2000.

OLIVEIRA, Luiz Fernando Silva et al. Influence of the proximity to the ocean and seasonality on the growth performance of farmed mangrove oysters (*Crassostrea gasar*) in tropical environments. **Aquaculture**, v. 495, p. 661-667, 2018

OSTRENSKY, A.; BOEGER, W. A. Principais problemas enfrentados atualmente pela aqüicultura brasileira. In: OSTRENSKY, A. et al. **Aqüicultura no Brasil: o desafio é crescer**. Brasília: Secretaria Especial de Aqüicultura e Pesca/FAO, 2008. p.135-158.

OSTRENSKY, A. et al. **Manual de boas práticas: qualidade e segurança para bons negócios**. Programa AqüiNordeste. Projeto de Integração e Fortalecimento da Cadeia Produtiva da Aqüicultura da Região Nordeste do Brasil. Relatório Final; Sebrae. Brasília, 2015. 54 p. il.

RAMAKRISHNA, Chilakala et al. Extraction of precipitated calcium carbonate from oyster shell waste and its applications. **Journal of Energy Engineering**, v. 27, n. 1, p. 51-58, 2018.

SADRFARIDPOUR, Behzad et al. Detecting and Counting Oysters. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ROBOTICS AND AUTOMATION (ICRA), 2021, Xi'an. **Anais [...]**. Xi'na: IEEE, 2021. p. 2156-2162.

SAMPAIO, Dioniso de Souza et al. Oyster culture on the Amazon mangrove coast: asymmetries and advances in an emerging sector. **Reviews in Aquaculture**, v. 11, n. 1, p. 88-104, 2019.

SANTOS, A. A. dos; COSTA, S. W. da; GIUSTINA, E. G. D. **Síntese informativa da maricultura 2014**. Florianópolis: EPAGRI/CEDAP, 2018.

SHAH, Atta ur Rehman et al. Development of biowaste encapsulated polypropylene composites: thermal, optical, dielectric, flame retardant, mechanical, and morphological properties. **Polymer Composites**, v. 38, n. 2, p. 236-243, 2017.

SILVA, Thamyres Hellen et al. The potential use of oyster shell waste in new value-added by-product. **Resources**, v. 8, n. 1, p. 13, 2019.

SMAAL, Aad C.; FERREIRA, Joao G.; GRANT, Jon; PETERSEN, Jens K.; STRAND, Øivind (Editores). **Goods and services of marine bivalves**. Cham: Springer Nature, 2019. 591p.

SRIVABUT, Chainarong; RATANAWILAI, Thanate; HIZIROGLU, Salim. Effect of nanoclay, talcum, and calcium carbonate as filler on properties of composites manufactured from recycled polypropylene and rubberwood fiber. **Construction and Building Materials**, v. 162, p. 450-458, 2018.

TONG, Shuang et al. Effect of oyster shell medium and organic substrate on the performance of a particulate pyrite autotrophic denitrification (PPAD) process. **Bioresource technology**, v. 244, p. 296-303, 2017.

TROMBETA, Thiago Dias; SAMPAIO, Dionisio Souza. Cap. Produção de Ostras Nativas na Amazônia: soluções em busca de sustentabilidade. MATTOS, Bruno Olivetti de; PANTOJA-LIMA, Jackson; OLIVEIRA, Adriano Teixeira de; ARIDE, Paulo Henrique Rocha (org.). **Aquicultura na Amazônia**: estudo técnico-científico e difusão de tecnologias, Atenas Editora, 2021 p.45-57.

TSOU, Chi-Hui et al. Rendering polypropylene biocomposites antibacterial through modification with oyster shell powder. **Polymer**, v. 160, p. 265-271, 2019.

VAN VLACK, Lawrence H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Editora Blucher, 1970.

VARHEN, Christian; CARRILLO, Shirley; RUIZ, Gaby. Experimental investigation of Peruvian scallop used as fine aggregate in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 533-540, 2017.

VECHT, A.; IRELAND, T. G. The role of vaterite and aragonite in the formation of pseudo-biogenic carbonate structures: implications for Martian exobiology. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 15, p. 2719-2725, 2000.

WANG, Laifeng; SONDI, Ivan; MATIJEVIĆ, Egon. Preparation of uniform needle-like aragonite particles by homogeneous precipitation. **Journal of colloid and interface science**, v. 218, n. 2, p. 545-553, 1999.

WIT, Pierre et al. Gene expression correlated with delay in shell formation in larval Pacific oysters (*Crassostrea gigas*) exposed to experimental ocean acidification provides insights into shell formation mechanisms. **BMC genomics**, v. 19, n. 1, p. 1-15, 2018.

WU, Shih-Ching et al. Effects of calcination on synthesis of hydroxyapatite derived from oyster shell powders. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 55, n. 4, p. 1051-1058, 2019.

WU, Shih-Ching et al. Preparation and characterization of hydroxyapatite synthesized from oyster shell powders. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 4, p. 1154-1158, 2017.

XIE, Yeping; HAN, Ruiqin; LI, Li. Effect of solid state shear milling on structure and properties of poly (vinyl alcohol)/shell powder composite prepared by thermal processing. **Materials Research Express**, v. 6, n. 6, p. 065318, 2019.

YOON, Gil-Lim et al. Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell. **Waste Management**, v. 23, n. 9, p. 825-834, 2003.

ZAPATA, Paula A. et al. Effect of CaCO₃ nanoparticles on the mechanical and photo-degradation properties of LDPE. **Molecules**, v. 24, n. 1, p. 126, 2019.

ZHANG, Peigen et al. Shell powder as a novel bio-filler for thermal insulation coatings. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 2, p. 452-458, 2019.