



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



Máster Interuniversitario
en Investigación Química
y Química Industrial
USC – UDC – UVigo

Memoria del Trabajo de Fin de Máster

Utilización de derivados de residuos de la pesca para la fabricación de nuevos materiales

Ignacio Delgado Ferreiro

*Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA), Departamento de Química,
Universidade da Coruña*

Tutores: Socorro Castro García

Juan M. Bermúdez García

Alumno: Ignacio
Delgado Ferreiro

Firmado por DELGADO
FERREIRO, IGNACIO
(FIRMA) el día 05/07/2020
con un certificado emitido
por AC DNE 001

Tutora: Socorro Castro
García

CASTRO
GARCIA
SOCORRO
-

32781945E

Firmado digitalmente
por CASTRO GARCIA
SOCORRO - 32781945E
Nombre de
reconocimiento (DN):
c=ES,
serialNumber=IDCES-32
781945E,
givenName=SOCORRO,
sn=CASTRO GARCIA,
cn=CASTRO GARCIA
SOCORRO - 32781945E
Fecha: 2020.07.06
10:48:35 +02'00'

Tutor: Juan Manuel
Bermúdez García

Firmado
digitalmente por
BERMUDEZ
GARCIA JUAN
MANUEL -
26044251V
Fecha: 2020.07.06
10:01:03 +01'00'

Índice

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. El sector pesquero en España y en Galicia: contexto socioeconómico.....	3
1.2. Acuicultura del mejillón en Galicia: importancia y problemática	5
2. OBJETIVOS	6
3. METODOLOGÍA.....	7
3.1 Búsqueda sistemática de bibliografía.....	7
3.2 Caracterización composicional de la concha de mejillón mediante difracción de rayos-X (DRX) y análisis termogravimétrico (ATG).....	7
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	8
4.1 Análisis morfológico, composicional y estructural de la concha de mejillón.....	8
4.1.1. Estructura macroscópica y microscópica de la concha de mejillón	8
4.1.2. Análisis de composición y estructura por difracción de rayos X.....	10
4.1.3. Análisis termogravimétrico	10
4.1.4. Composición de la parte orgánica de la concha de mejillón.....	11
4.2. Métodos de preparación y utilización de la concha de mejillón.....	12
4.2.1. Preparación para el uso de la concha en bruto.....	12
4.2.2. Obtención de carbonato de calcio por calcinación.	13
4.2.3. Obtención de carbonato de calcio por digestión enzimática de la fracción orgánica.	13
4.2.4. Obtención de polisacáridos y de proteínas.	14
4.3. Evaluación de los usos de los materiales derivados.....	14
4.3.1. Diferentes usos de la concha de mejillón.....	14
4.3.2. Usos en materiales arcillosos	15
4.3.3. Usos en cementos y hormigones	17
4.3.4. Usos de la parte orgánica de la concha de mejillón	20
5. CONCLUSIONES.....	21
6. BIBLIOGRAFÍA	23

RESUMEN

La concha de mejillón es un importante subproducto de la industria de la acuicultura, que tiene una enorme importancia en Galicia y en España. Este residuo supone un problema de gestión y tratamiento para los productores de este molusco.

El presente trabajo se centra en la exploración de la concha de mejillón como fuente de nuevos materiales. Se ha realizado una revisión de su composición, empleando información publicada en bibliografía y caracterización experimental por difracción de rayos X y análisis termodiferencial. Asimismo, se han revisado los métodos de preparación para su aprovechamiento, para su uso en bruto y como fuente de materias primas.

También se han detallado diferentes iniciativas y líneas de investigación abiertas para hallar usos para este subproducto pesquero, así como las perspectivas de aplicación futura. De entre estas, destaca su uso en materiales de naturaleza cerámica, principalmente en materiales arcillosos y cementos y hormigones. Su uso en cementos y hormigones supone una posible aplicación sencilla, inmediata y viable de este residuo.

Debido a las circunstancias especiales derivadas de la epidemia de COVID-19, parte de este trabajo se ha realizado de forma bibliográfica.

Mussel shell is an important by-product of aquaculture industry, which has enormous importance in Galicia and Spain. This residue represents a management and treatment problem for the producers of this mollusk.

This work focuses on the exploration of the mussel shell as a source of new materials. A review of its composition has been carried out, using information published in the literature and experimental characterization by X-ray diffraction and thermodifferential analysis. The preparation methods for its exploitation were also reviewed, both for its use as a raw material and as a source of new materials.

Different initiatives and open lines of research to find uses for this fishery by-product have also been detailed, as well as the prospects for future application. Among these, its use in ceramic nature materials stands out, mainly in clay materials, cements and concretes. Its use in cements and concretes appears to be a simple, immediate and viable application of this residue.

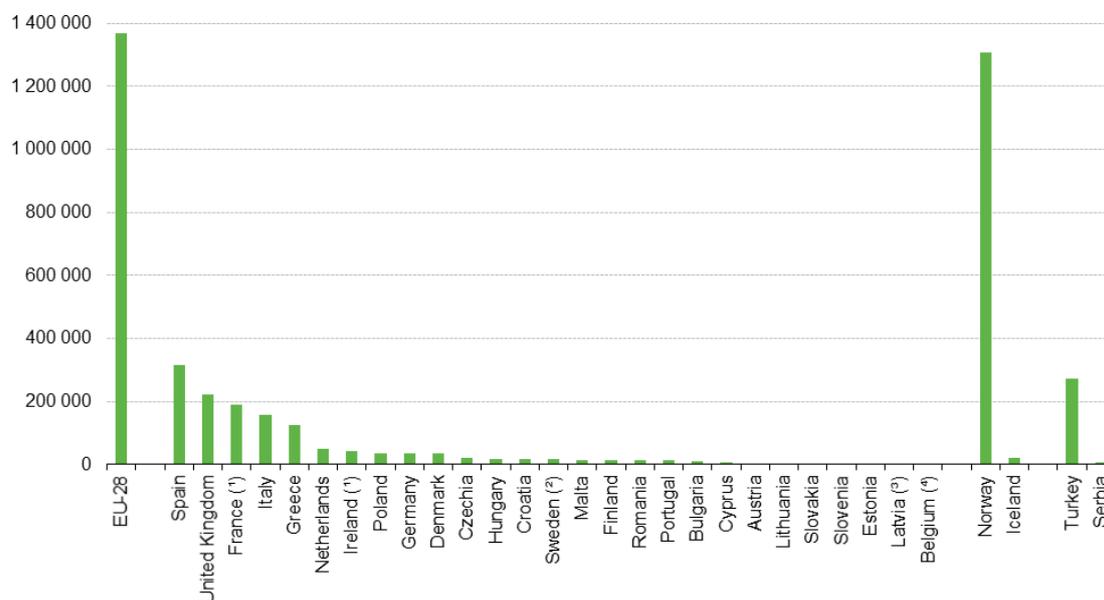
Due to the special circumstances derived from the COVID-19 epidemic, part of this work has been done in bibliographically.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El sector pesquero en España y en Galicia: contexto socioeconómico

El sector pesquero es uno de los principales motores económicos de la economía española. España es la mayor potencia pesquera de la Unión Europea (UE). Su producción por extracción y acuicultura supuso un 18,2 % del total de la UE en 2017, registrándose además un importante crecimiento (6,1 %) desde 2016. España posee un 21,4 % de la flota europea (por capacidad de captura) y es el mayor productor de pescado y marisco fresco por captura, con más de 900.000 toneladas en 2017. Es, además, el mayor productor de organismos marinos por acuicultura. La producción española supone más de un 23 % de la producción de la UE, y tiene un valor superior a los 578 millones de euros, que suponen un 11 % del mercado y el tercer puesto entre de las economías de la eurozona (Figura 1).¹

Aquaculture production, 2017
(tonnes of live weight)



Note: Luxembourg does not produce aquaculture statistics.

(*) Estimate.

(*) Eurostat estimate.

(*) Aquaculture, 2016.

(*) Not significant.

Source: Eurostat (online data code: fish_aq2a)

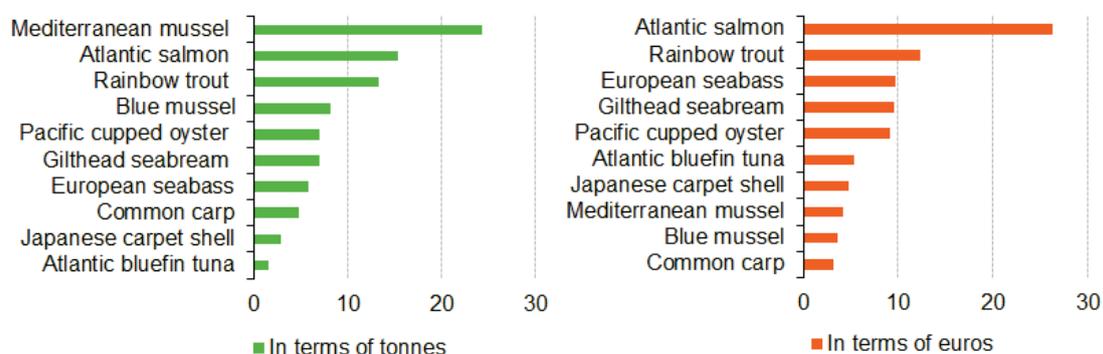
eurostat 

Figura 1. Producción de acuicultura en miembros de la UE y países vecinos en 2017¹

Las especies obtenidas por pesca extractiva en la UE son muy variadas, predominando los peces. Sin embargo, entre las especies cultivadas destacan los moluscos, y entre ellos

el mejillón (*Mytilus sp.*), con dos especies relevantes: *Mytilus galloprovincialis* y *Mytilus edulis*. Dentro de este sector, los mejillones se colocan como la primera especie en importancia en peso. Su producción supera el 23 % del total de la acuicultura (Figura 2). Sin embargo, es la octava en valor comercial, debido a la enorme diferencia de precio con otras especies comerciales. Mientras que el salmón o la dorada tienen un precio medio de 6 €/kg o 5 €/kg, respectivamente, el mejillón puede llegar a alcanzar solamente 1 €/kg.¹

Main species in aquaculture production, EU-28, 2017 (% of total aquaculture production)



Source: Eurostat (online data code: fish_aq2a)

eurostat

Figura 2. Principales especies producidas por acuicultura en la Unión Europea en 2017

La producción española de mejillón supone el 70 % de la total de la UE.¹ De esta, más del 95 % proviene de Galicia (Tabla 1), lo que contribuye enormemente a que esta comunidad autónoma sea líder en el sector de la acuicultura estatal, con más del 80 % del volumen de producción.² En los últimos años, el volumen de producción aumenta paulatinamente, alcanzando las 255.514 t en 2019

Tabla 1. Producción de mejillón de Galicia sobre el total de España en 2017²

Comunidad autónoma	Producción (t)	% sobre el total
Galicia	239.256,72	97,4
Cataluña	3.671,47	1,5
Andalucía	1.585,61	0,6
Comunidad valenciana	959,68	0,4
Baleares	73,87	0,0
Total	245.547,35	100,0

1.2. Acuicultura del mejillón en Galicia: importancia y problemática

En Galicia hay más de 3400 instalaciones de acuicultura dedicadas al mejillón. Esta comunidad autónoma es, de largo, la que mayores instalaciones de estas características tiene.³ Habitualmente, los mejillones se cultivan en bateas, grandes estructuras flotantes de las que se suspenden hasta 500 cuerdas de hasta 12 metros⁴ sobre las que se produce el engorde de los juveniles de mejillón, conocidos en gallego como “mexilla”.⁵ Las bateas se distribuyen en grandes polígonos, con una alta densidad sobre todo en las Rías Baixas (Figura 3).³



Figura 3. Distribución territorial de las instalaciones de cultivo de mejillón en el territorio español³

La concha del mejillón supone entre un 31 y un 33 % de su peso bruto.⁶ En Galicia se generan cada año más de más de 90.000 t de residuos de mejillón.

Hay diferentes factores responsables de que la concha de mejillón se perciba actualmente como un residuo de poca utilidad en la industria de la acuicultura, entre los que se cuentan el fracaso de diferentes iniciativas empresariales para el tratamiento de concha de mejillón,⁷⁻⁹ el cierre de vertederos de concha,¹⁰ o las dificultades legislativas derivadas de su categoría como residuo,^{11,12} que dificultan su manejo por parte de empresas no especializadas,. Actualmente supone un perjuicio económico para los

productores, que pagan a las empresas autorizadas para la recogida de residuos entre 30 y 35 euros por tonelada de concha retirada.¹³

Existen empresas de procesamiento de conchas que han conseguido generar productos válidos para el sector avícola a partir de residuo de concha blanca (de almeja, vieira, berberecho...).¹⁴ Pero la concha de mejillón presenta inconvenientes para tal uso ya que sus bordes afilados hieren a las aves.

Actualmente, el principal destino de las conchas de mejillón es su uso "en bruto" como componente de abonos, o su depósito en vertederos controlados.¹⁵

Dada la importancia del sector mejillonero en Galicia y en España, y la problemática que genera la gestión de las conchas, es necesaria la investigación de sus posibles usos, como material en bruto o como fuente de nuevos materiales. La investigación para la revaloración de la concha de mejillón ha cobrado importancia en los últimos años.

El presente trabajo se centrará en la exploración de la concha de mejillón como fuente de nuevos materiales, las diferentes iniciativas y líneas de investigación abiertas para su uso y las perspectivas de este subproducto pesquero. Debido a las circunstancias especiales derivadas de la epidemia de COVID-19, parte de este trabajo se ha realizado de forma bibliográfica.

2. OBJETIVOS

- Caracterización composicional y estructural de la concha de mejillón.
- Evaluación de los métodos de preparación de la concha de mejillón para su aprovechamiento como material en bruto o como fuente de materias primas.
- Evaluación de los posibles usos de las conchas de mejillón y sus derivados, centrándose en los materiales cerámicos.

3. METODOLOGÍA

3.1 Búsqueda sistemática de bibliografía

La búsqueda de bibliografía se realizó en diferentes bases de datos científicas, a través de la búsqueda de palabras clave, conexión entre autores y referencias de artículos ya conocidos; libros de texto e investigación; páginas web, preferentemente de organismos oficiales o instituciones de prestigio públicas o privadas; legislación de ámbito europeo, estatal y autonómico y artículos de prensa.

3.2 Caracterización composicional de la concha de mejillón mediante difracción de rayos-X (DRX) y análisis termogravimétrico (ATG)

A pesar de que la mayor parte de este trabajo se realizó de forma bibliográfica, se pudieron realizar experimentos preliminares de caracterización de la concha de mejillón antes de la declaración del estado de alarma derivado de la epidemia de COVID-19.

Se utilizó concha de mejillón proveniente de Abonomar S.L., empresa gallega dedicada al reciclaje de conchas marinas situada en la Isla de Arousa (Pontevedra). Este material se obtuvo en la empresa mencionada a partir de conchas recicladas a través de un proceso industrial patentado. Se empleó el material etiquetado como “arena de mejillón fina”, con una granulometría media de 2 mm.

Los experimentos realizados incluyeron la molienda y caracterización del material de partida por análisis por difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (ATG).

Para la caracterización estructural de la concha de mejillón se partió de concha de mejillón comercial triturada, que se sometió a molienda.

Para estudiar diferentes posibilidades dentro de los métodos de preparación se realizó una molienda controlada en un molino de bolas planetario RETSCH PM 400. El polvo obtenido en la molienda se caracterizó mediante dispersión de luz láser en un equipo Saturn DigiSizer II.

El análisis por difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D-5000 a partir de polvo obtenido por molienda del triturado. Los difractogramas obtenidos se compararon la base de datos de referencia del Joint Committee on Powder Diffraction

Standards (JCPDS). Se emplearon los diagramas de referencia del aragonito (ficha JCPDS nº 76-0606) y la calcita (ficha JCPDS nº 03-0596),

Para evaluar la cantidad de materia orgánica, así como el comportamiento del material ante las altas temperaturas se llevó a cabo un análisis termogravimétrico en un analizador simultáneo ATG-ATD modelo TA Instruments SDT 2960.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se ofrece un análisis pormenorizado de la información disponible sobre la concha de mejillón como residuo, su morfología, composición y estructura; los métodos de preparación para su aprovechamiento y los posibles usos de este residuo.

La información proveniente de bibliografía especializada se complementó con experimentos de caracterización que incluyeron la molienda de la concha de mejillón, análisis por difracción de rayos X y análisis termogravimétrico.

4.1 Análisis morfológico, composicional y estructural de la concha de mejillón

4.1.1. Estructura macroscópica y microscópica de la concha de mejillón

El mejillón es un molusco bivalvo, que posee dos conchas negro azuladas con firma de lágrima, unidas por una bisagra por su parte dorsal, y un cuerpo blando, de color anaranjado. La talla comercial de este molusco es de 70 a 95 mm.⁵ Es habitual que en la cara interna del mejillón se observen las imprimaciones de los músculos aductores anterior y, especialmente, posterior.¹⁶



Figura 4. Concha de mejillón: parte interna (izquierda) y parte externa (derecha)¹⁷

En la concha de mejillón se diferencian varias capas. A simple vista, se puede observar que la parte interna, denominada periostraco, es muy diferente a la capa más interna, denominada nácar o capa nacarada (Figura 4). Desde un punto de vista microscópico, la concha de mejillón tiene tres capas más o menos diferenciadas (Figura 5).

El periostraco es la capa más externa, de aspecto córneo y de composición orgánica. Está formada por conquiolina, nombre genérico para un conjunto de proteínas estructurales unidas por quinonas. Protege la concha de ataques de otros organismos. Es segregado por el borde del manto únicamente, por lo que en las partes más antiguas aparece desgastado.

El ostraco es la capa inorgánica interna de la concha, y presenta dos regiones. La más interna es la capa prismática. Esta capa es de naturaleza calcárea, y está formada por prismas compactados de calcita y aragonito. También se genera en el borde del manto. La capa más interna es el nácar o capa nacarada. Es aquella a la que se adhiere el manto por la cara interna de la concha. Al contrario que las otras dos capas, esta se genera en toda la superficie corporal, y aumenta de grosor durante la vida del animal. Está formada por deposiciones finas y onduladas de naturaleza calcárea con una delgada matriz orgánica, que producen iridiscencia.^{18,19}

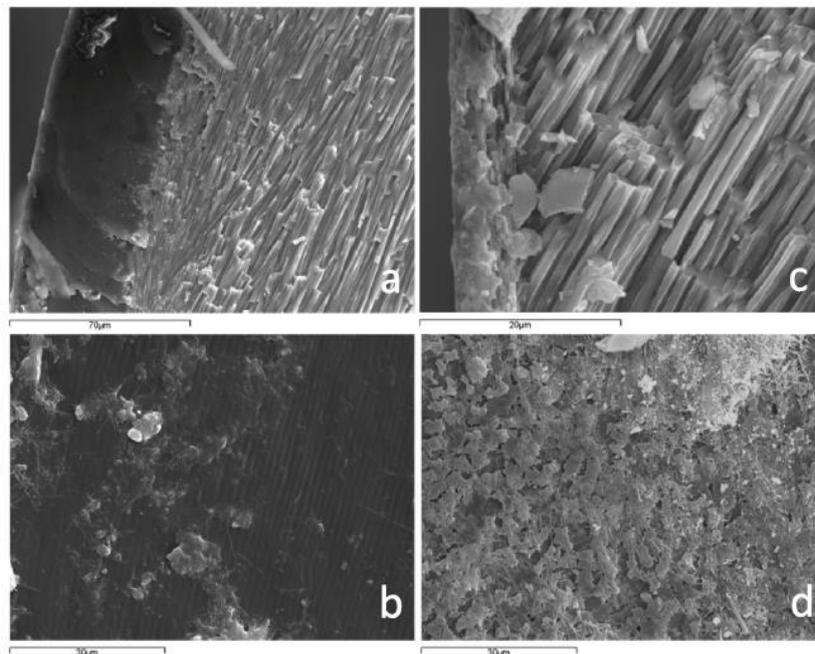


Figura 5. Capas de la concha de mejillón: a) periostraco (izquierda) y capa prismática. b) vista superficial del periostraco. c) capa prismática y capa nacarada (izquierda). d) vista superficial de la capa nacarada. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM)²⁰

4.1.2. Análisis de composición y estructura por difracción de rayos X

Los análisis por difracción de rayos X disponibles en la bibliografía indican que la concha de mejillón está compuesta principalmente por carbonato de calcio en sus dos formas más habituales: el aragonito y la calcita.^{19,21}

Como complemento a la información bibliográfica, se obtuvo experimentalmente un difractograma de la concha de mejillón estudiada en este trabajo. Al compararlo con la información disponible en la base de datos JCPDS, se confirma lo esperado según la bibliografía: el principal constituyente de la concha de mejillón es el carbonato de calcio muy cristalino, en forma de aragonito y calcita (Figura 6). La presencia de una "banda ancha" en zona del diagrama a ángulos 2θ inferiores a 20° , debida a difracciones muy solapadas y de baja intensidad, indica que hay además una cierta parte de materia amorfa.

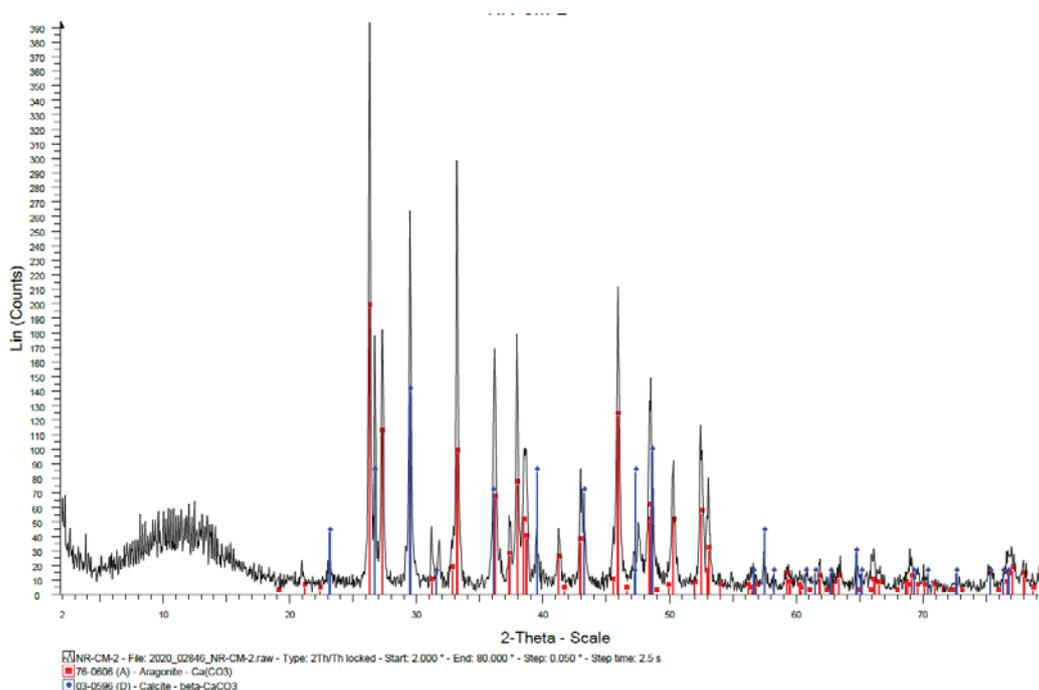


Figura 6. Difractograma de rayos X de polvo de concha de mejillón. En negro figuran los datos experimentales, en rojo los máximos de difracción de la referencia aragonito (ficha JCPDS nº 76-0606) y en azul los máximos de la referencia calcita (ficha JCPDS nº 03-0596).

4.1.3. Análisis termogravimétrico

Se obtuvo experimentalmente el diagrama ATG y su derivada. De este, se puede deducir que el material pierde aproximadamente un 1 % de su peso entre 100 y 200°C , lo que indica una pérdida de agua adsorbida y/o de hidratación. Entre 200 y 600°C se produce

la calcinación de la materia orgánica, que supone cerca de un 3 % en peso. A partir de 600 °C se produce la reacción de descomposición del CaCO_3 , con una importante pérdida de masa debida al desprendimiento de CO_2 (Figura 7).

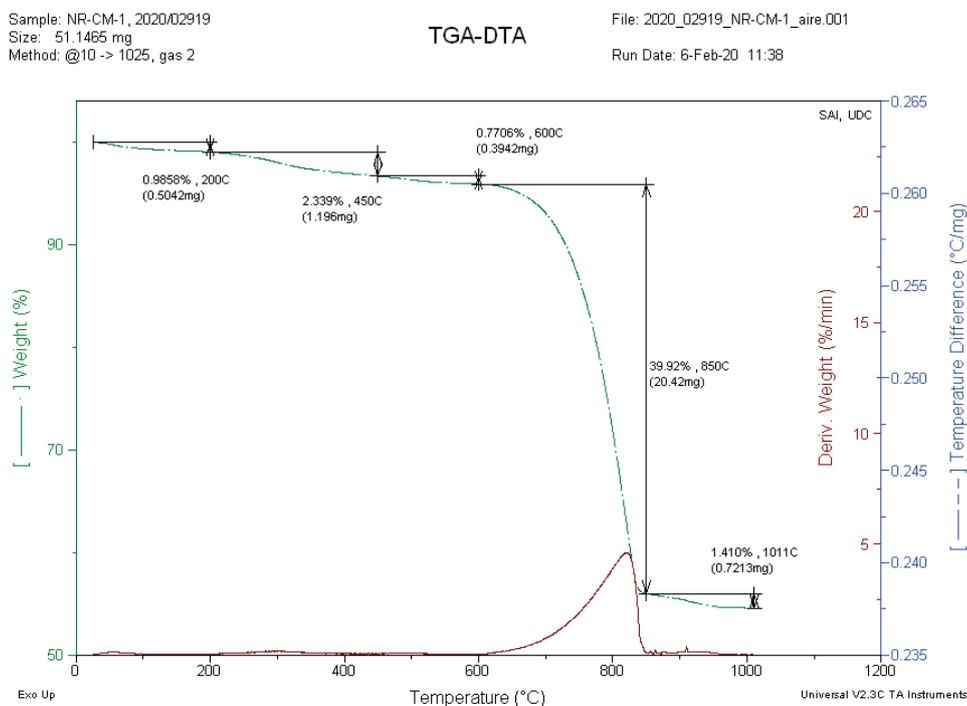


Figura 7. Diagrama ATG (en verde, eje izquierdo) y derivada de la curva ATG (en rojo, eje derecho-interior)

Los resultados experimentales confirman la presencia de aproximadamente un 3 % de materia orgánica y son consistentes con la información disponible en la bibliografía.¹⁹

4.1.4. Composición de la parte orgánica de la concha de mejillón

La parte orgánica representa entre un 3 y un 5 % del peso total de la concha de mejillón limpia, formando parte del periostraco y de las capas internas. El periostraco está compuesto principalmente por polisacáridos (quitina y quitosano).²² La matriz orgánica presente en el ostraco contiene una parte soluble que supone entre un 0,3 y un 0,5 % en peso, mientras que la matriz insoluble alcanza entre un 2 y un 5 %.²³ En la concha, ambas fracciones están íntimamente asociadas, y su separación requiere el tratamiento con diferentes agentes químicos. La parte insoluble se conoce comúnmente como conquiolina, y es de naturaleza proteica. Está formada por proteínas ricas en glicina y alanina.^{6,23} La parte soluble está compuesta principalmente por polisacáridos y en menor medida, proteínas.^{6,22,23}

4.2. Métodos de preparación y utilización de la concha de mejillón

Se han sugerido muchos usos para la concha de mejillón. Alguno de ellos permite o requiere su uso en bruto,^{20,21} sin ningún tratamiento más que la limpieza de los restos de carne del bivalvo. En muchos casos es necesario eliminar alguna de las partes de la concha: la matriz orgánica,^{24,25} los componentes inorgánicos, la parte proteica,²² etc.

4.2.1. Preparación para el uso de la concha en bruto.

Uno de los modos más sostenibles de aprovechar este material es su uso en bruto o con el mínimo procesamiento posible. Muchas aplicaciones solo requieren la limpieza de la concha, o el triturado de la misma. En estos casos, se suele partir de concha lavada o bien proveniente de cocederos, es decir, que ha sido sumergida en agua a 100 °C. En algunos casos se realiza una limpieza adicional con agua para eliminar restos de carne y de organismos adheridos a la superficie externa de la concha.¹⁹ Para algunas aplicaciones conviene un tratamiento térmico adicional, a unos 135 °C con volteo mecánico para lograr una limpieza homogénea.²⁶



Figura 8. Diferentes etapas para la preparación del mejillón para su uso en bruto: concha lavada, concha tras tratamiento térmico y concha triturada a diferentes granulometrías²¹

La concha puede después ser triturada a diferentes granulometrías, o bien molida para obtener polvos con diferente tamaño de partícula (Figura 8).^{15,27}

Todos estos tratamientos implican el uso de temperaturas relativamente altas o de equipamiento motorizado, con su consiguiente coste económico.

4.2.2. Obtención de carbonato de calcio por calcinación.

El carbonato de calcio es el principal componente de la concha de mejillón, que tiene más de un 95 % en peso de este compuesto orgánico. Esto convierte a este residuo en una potencial fuente de esta materia prima. El carbonato de calcio se emplea en la industria del papel, de las pinturas, de los plásticos, farmacéutica y otras como vidrio, cerámica, agricultura, cementos etc.²⁸ por lo que tiene una enorme importancia como materia prima. Actualmente, la mayor parte de este compuesto se obtiene a partir de rocas calcáreas por extracción minera.²⁹

Los tratamientos más habituales para obtener carbonato de calcio como materia prima se basan en la eliminación de la matriz orgánica, mediante calcinación a temperaturas superiores a 450 °C,^{24,30} lo que supone un gasto energético enorme, además de problemas de contaminación ambiental por olores.

4.2.3. Obtención de carbonato de calcio por digestión enzimática de la fracción orgánica.

Recientemente se ha publicado una interesante alternativa a los tratamientos térmicos para la calcinación de la materia orgánica.³¹ Esta se basa en el uso de enzimas proteolíticas bacterianas (*Bacillus sp.*) para la eliminación de la parte proteica de la concha. Empleando enzimas comerciales (Multifect PR 6L and PR 7L) en condiciones suaves se puede obtener carbonato de calcio, así como un hidrolizado proteico. Este hidrolizado podría también tener aplicaciones, como la alimentación de peces ornamentales, según sugieren los autores del estudio.

Esta alternativa no parece ser económicamente viable por el momento, debido al elevado precio de las enzimas, pero supone una alternativa menos perjudicial desde un punto de vista medioambiental.

4.2.4. Obtención de polisacáridos y de proteínas.

Los polisacáridos de naturaleza quitinosa son muy interesantes debido a su potencial bioactividad y sus múltiples aplicaciones.³² Suponen una pequeña parte de la concha de mejillón,²³ pero se han publicado diferentes métodos para separar esta parte de la concha con éxito. Generalmente implican la hidrólisis básica de los componentes proteicos en disoluciones de NaOH de diferente concentración, seguida de la disolución en medio ácido de la parte inorgánica (disoluciones de ácido clorhídrico, acético u otros ácidos comerciales económicos).²² Los residuos pesqueros son una importante fuente de estos biopolímeros, pero en general se obtienen de conchas de crustáceo, con un contenido mucho más elevado en los mismos.³³

Se han descrito asimismo métodos para aislar la parte proteica de la concha de mejillón.²³ Estos implican tratamientos en medio básico para eliminar los restos de músculo y el periostraco, seguidos por la desmineralización en medio ácido (ácido acético). La matriz proteica presente en la capa prismática y nacarada carece de aplicación práctica actual y estos métodos fueron desarrollados para la investigación de la estructura y composición las proteínas propias de la concha.

4.3. Evaluación de los usos de los materiales derivados

4.3.1. Diferentes usos de la concha de mejillón

Una búsqueda bibliográfica sistemática revela que la concha de mejillón tiene actualmente multitud de usos, si bien algunos de ellos son experimentales. En la bibliografía se recoge su uso como fuente de carbonato de calcio, habitualmente por calcinación y eliminación de la materia orgánica.^{24,25,34,35} También se ha empleado en composites con polímeros termoplásticos^{25,36} y termoestables.³⁷ Se ha usado como biofiltro en plantas depuradoras³⁸ y como adsorbente para la filtración de gases.³⁹ También se ha empleado como fuente de biomateriales ecológicos⁴⁰ y en bruto, para la construcción.²⁶

Sin embargo, destaca su uso en dos tipos de materiales concretos, de naturaleza cerámica: los materiales arcillosos y los cementos y sus derivados (morteros y hormigones).

4.3.2. Usos en materiales arcillosos

Los materiales arcillosos se conocen también como cerámicas de silicatos. Los silicatos naturales son minerales de composición variada, formados por unidades silicato tetraédricas interconectadas por sus vértices. Son extremadamente variados, ya que además de existir diferentes formas de conexión (monómeros o agrupaciones discretas, cadenas, láminas y estructuras tridimensionales), son muy frecuentes las sustituciones del silicio por aluminio, y de los aniones óxido por aniones fluoruro o hidróxido. Estas sustituciones conllevan un desequilibrio de cargas (por lo que en muchas ocasiones existen en la estructura cationes sodio, magnesio, hierro, calcio etc.), así como modificaciones estructurales (formación de unidades octaédricas aluminato).⁴¹

Las arcillas agrupan algunas de las cerámicas de silicatos, en concreto el grupo de los filosilicatos. Estos poseen una estructura común en las que las unidades silicato se interconectan formando láminas bidimensionales. En las arcillas, el grado de sustitución del silicio es alto y hay una gran cantidad de octaedros aluminato, que también se disponen de forma polimérica en las láminas. Estas láminas están unidas mediante fuerzas intermoleculares, principalmente fuerzas iónicas entre las cargas presentes en las caras de las láminas y cationes presentes entre ellas, así como enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua de hidratación (Figura 9). Cuando las arcillas se humedecen, el agua penetra entre las partículas laminares y aumenta su plasticidad, en un proceso de formación y ruptura de enlaces de hidrógeno entre los grupos polares de las láminas y el agua. Por ello se dice que tienen la propiedad de la hidroplasticidad.

Cuando la arcilla se cuece, las elevadas temperaturas provocan la pérdida de agua y la formación de enlaces permanentes entre las láminas, de naturaleza iónica y covalente.⁴¹⁻⁴³

Las arcillas están compuestas normalmente de materiales naturales más o menos refinados. Las arcillas de alta calidad, como las porcelanas, contienen arcillas naturales, con predominancia de aluminosilicatos, sílice y feldespatos. Las arcillas de menor calidad, como la terracota, contienen principalmente arcillas naturales con pocos aditivos.^{43,44}

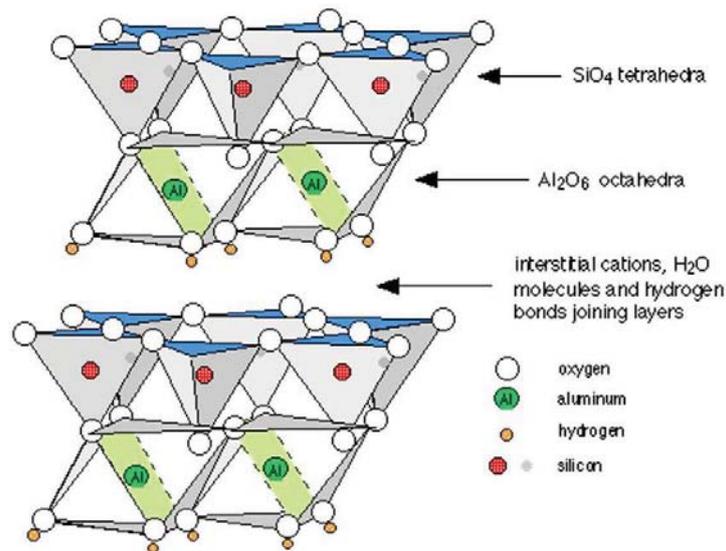


Figura 9. Estructura laminar de las arcillas⁴²

El carbonato de calcio está presente en gran número de arcillas naturales, y se emplea en diferentes mezclas para arcillas con propiedades seleccionadas. En los materiales arcillosos, habitualmente se encuentra en forma de creta, caliza o greda. Puede suponer hasta un tercio de la composición de la arcilla, pero debe estar finamente dividido. Esto es importante ya que el producto de la descomposición térmica del CaCO_3 es el óxido de calcio, un óxido básico con enorme tendencia a hidratarse que, en caso de acumularse en áreas concretas tras la cocción, su hidratación puede llegar a dañar las piezas.⁴³

La concha de mejillón, como fuente de carbonato de calcio de pureza relativamente alta, es susceptible de ser utilizada como componente de pastas cerámicas, ya que es un material químicamente compatible con las cerámicas arcillosas. La principal limitación a su uso es la temperatura de descomposición de este compuesto, que puede suponer un problema si su proporción en las mezclas de pasta cerámica es alta. Debido a esto, se ha empleado en cerámicas de baja temperatura,⁴⁵ o de forma controlada, en diferentes mezclas evitando los problemas derivados de su composición mediante trituración fina y cuidado control de la mezcla.^{46,47}

En otros casos, la reacción de descomposición y liberación de CO_2 durante la misma es interesante para producir cerámicas porosas, con espacios generados por el escape de las burbujas de este gas (Figura 10).^{48,49}

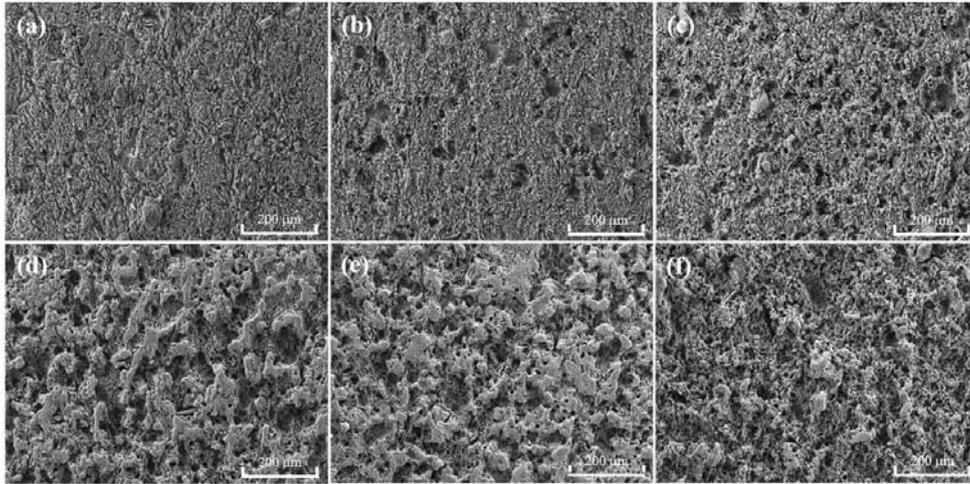


Figura 10. Imagen SEM de una cerámica arcillosa con cantidades crecientes de CaCO_3 ⁴⁹

En este sentido, la concha de molusco parece una candidata ideal para ser empleada como aditivo para producir cerámicas porosas. La presencia de materia orgánica podría no suponer un perjuicio para las propiedades de estas cerámicas, ya que su combustión durante el proceso de cocción generaría pequeñas cantidades de CO_2 que generarían poros de un modo similar al CaCO_3 .

La concha de mejillón se ha empleado, si bien de manera anecdótica, en cerámicas no arcillosas. Polvos finos producto de la molienda de este residuo se emplean mezclados con diferentes compuestos, como yeso (CaSO_4) para producir materiales cerámicos. En los estudios examinados, los materiales se emplean para la impresión 3D de cerámica, en una interesante aplicación de este tipo de material.^{50,51}

4.3.3. Usos en cementos y hormigones

El cemento es un polvo fino compuesto principalmente por hidróxido de calcio con impurezas de carbonato de calcio, diversos silicatos de calcio y aluminato de calcio; al que se agrega, habitualmente, entre un 2 y un 5 % de yeso. El cemento se obtiene por la calcinación de rocas calizas con alto contenido en carbonato de calcio, para dar lugar a óxido de calcio. Este se hidrata posteriormente para dar lugar al hidróxido.

Al mezclar el cemento con agua, se obtiene la pasta de cemento. Al agregar áridos finos a la pasta, se obtienen morteros, y al agregar áridos gruesos, hormigones (Figura 11). Tanto los morteros como los hormigones son considerados materiales composites.

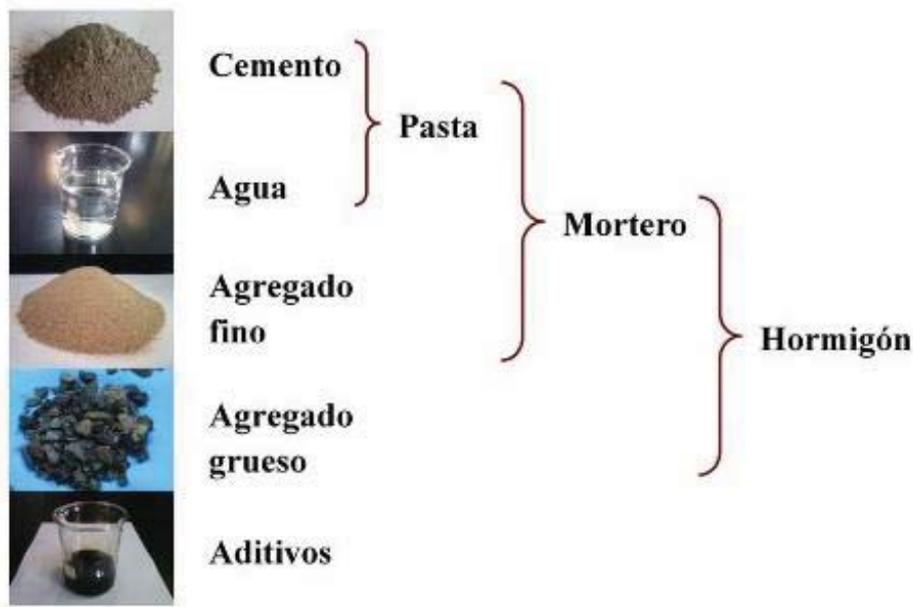


Figura 11. Nomenclatura de los componentes del hormigón⁵²⁵²

El hidróxido de calcio, principal componente del cemento, reacciona con el CO_2 del aire para formar carbonato de calcio. Esta reacción se ve facilitada por la presencia del agua, en la que se disuelve el CO_2 , mejorando el contacto entre los reactivos. Este es el principal proceso responsable del endurecimiento del cemento.

Además, ocurre una serie de reacciones de hidratación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos de calcio anhidros. Estas reacciones son imprescindibles para el fraguado, ya que forman un gel complejo de silicatos y aluminatos hidratados, que constituye la matriz sobre la que cristalizará el carbonato de calcio y se agregarán las partículas cementadas.

Los áridos finos y gruesos añadidos a la pasta de cemento para formar composites (morteros y cementos) son muy importantes a la hora de determinar las propiedades mecánicas finales del material. El cemento fraguado es, de por sí, relativamente frágil, y la adición de áridos mejora enormemente su resistencia al proporcionar soporte estructural y superficies de adhesión para las masas gelificadas y cristalinas formadas.⁴¹

El carbonato de calcio es la principal materia prima para producir el cemento. Las conchas de moluscos, con un elevado contenido en este compuesto, son candidatas ideales para ser usadas en la industria cementera. En el sur de EE.UU., durante los siglos XVIII y XIX, se empleó un hormigón denominado *tabby*, que se preparaba con hidróxido de calcio proveniente de la calcinación de concha de ostra y por áridos provenientes de

estas mismas conchas (Figura 12). Este material de construcción se empleó también en la península Ibérica y el norte de África.^{53,54} Este uso tradicional de concha de molusco sitúa la concha de mejillón como buena candidata a ser empleada como fuente de materia prima para la industria cementera moderna. Investigaciones recientes también indican que se puede incorporar como materia prima en el proceso industrial cementero.^{55,56} Sin embargo, la abundancia de roca caliza, de fácil extracción y gestión, la coloca como materia prima preferida para esta industria.



Figura 12. Ruinas de una edificación histórica construida con tabby en Jacksonville, Florida⁵⁷

La concha de mejillón, sin embargo, se ha investigado como fuente de áridos estructurales para su uso en morteros y hormigones. Se ha empleado para la preparación de morteros^{20,56} y hormigones.^{19,21,27,58-61} En los estudios publicados, se obtienen buenos resultados en la evaluación de las propiedades mecánicas de los hormigones obtenidos.



Figura 13. Módulo experimental del proyecto biovalvo, construido empleando hormigones y morteros de concha de mejillón, así como concha en bruto

Es destacable la existencia del proyecto biovalvo,¹⁵ desarrollado en Galicia y centrado en el uso de derivados de la concha de mejillón para la construcción de una vivienda piloto (Figura 13). Los resultados de este proyecto fueron positivos, lo que permite contar con una alternativa inmediata y viable para la concha de mejillón producida por la industria de la acuicultura gallega.

4.3.4. Usos de la parte orgánica de la concha de mejillón

Se han investigado diferentes usos para la parte orgánica de la concha de mejillón, tanto separada y aislada como formando parte de la concha sin tratar. En la concha sin tratar (lavada y/o triturada), la mera presencia de polisacáridos de naturaleza quitinosa aporta propiedades interesantes a algunos materiales elaborados con ella, como en hormigones.²¹

Por otra parte, las diferentes orgánicas fracciones aisladas de la concha tienen también interés. El hidrolizado proteico proveniente de la separación enzimática de las fracciones orgánica e inorgánica, se puede emplear como alimento para peces, en concreto se ha probado su viabilidad para alimentar peces ornamentales.³¹

La quitina, una vez separada, tiene abundantes usos, que incluyen la preparación de productos farmacéuticos, usos terapéuticos y como fuente de materiales biodegradables, como láminas para empaquetamiento que podrían sustituir las de materiales plásticos. Además, la quitina y sus derivados son susceptibles de modificación química mediante procesos sencillos, por lo que su potencial como fuente de materias primas es enorme.³² Sin embargo, su bajo porcentaje en la concha de mejillón con respecto a otras fuentes, como las conchas de crustáceos, cultivos de hongos o bacterias etc., supone que la concha de este molusco no sea una fuente prioritaria de estos polisacáridos.

5. CONCLUSIONES

La concha de mejillón es un residuo relativamente sencillo que contiene principalmente carbonato de calcio en sus formas calcita y aragonito, y pequeñas cantidades de polisacáridos (principalmente quitina), y proteínas. La concha de mejillón es susceptible de ser tratada térmicamente para eliminar la materia orgánica que contienen a temperaturas inferiores a 600 °C, obteniéndose carbonato de calcio. Asimismo, puede ser tratada a altas temperaturas, superiores a 600 °C, para obtener óxido de calcio.

La concha de mejillón se puede emplear de diferentes maneras en función de su uso final. Algunos de los usos requieren tratamientos térmicos a altas temperaturas, pero se han desarrollado alternativas como su uso en bruto o su limpieza mediante enzimas proteolíticas y tratamientos suaves.

La parte orgánica de la concha de mejillón tiene potencial para su uso, ya que tiene altos contenidos en materiales de alto valor como la quitina, y existen métodos de separación de la fracción orgánica para su aprovechamiento.

La concha de mejillón se emplea como fuente de carbonato de calcio y también como componente de nuevos materiales, como composites con polímeros, biomateriales etc.

La concha de mejillón se postula como un candidato para ser usado en cerámicas arcillosas, especialmente cuando se desea obtener productos de elevada porosidad. Asimismo, se ha demostrado su aplicabilidad en cementos, morteros y hormigones. Esta parece la aplicación con mayor potencial para el uso de este subproducto pesquero.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Eurostat; European Commission. Fishery Statistics https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Fishery_statistics#Aquaculture_statistics (consultado: 15 de junio, 2020).
- (2) Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. Gobierno de España. Datos de producción de acuicultura https://www.mapa.gob.es/app/jacumar/datos_produccion/lista_datos_produccion2.aspx?Id=es (consultado:11 de junio, 2020).
- (3) Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. Gobierno de España. Acuivisor <https://servicio.pesca.mapama.es/acuivisor/> (consultado: 25 de mayo, 2020).
- (4) Xunta de Galicia. *DECRETO 406/1996, de 7 de noviembre, por el que se aprueba el Reglamento de viveros de cultivos marinos en las aguas de Galicia.*; Xunta de Galicia: Santiago de Compostela, 1996; p 10.468.
- (5) Consello Regulador do Mexillón de Galicia. Técnicas de cultivo <https://www.mexillondegalicia.org/cultivo-2/tecnicas-de-cultivo/> (consultado:15 de junio, 2020).
- (6) Marin, F.; Luquet, G. Molluscan shell proteins. *Comptes Rendus Paleovol* **2004**, 3, 469-492.
- (7) El cierre de Calizamar puso en jaque al sector mejillonero de Barbanza. *El Correo Gallego*. Boiro, 5 de diciembre, 2009.
- (8) De planta de reciclaje de concha a fábrica de pellets. *La Voz de Galicia*. A Coruña, 1 de diciembre, 2015.
- (9) Fernández, A. La planta de Aleco realizará sus primeras pruebas con concha de mejillón en mayo. *La Voz de Galicia*. Ribeira, 16 de febrero, 2002.
- (10) Méndez, M. Garavilla afronta el sellado del vertedero de concha de mejillón de Cova da Loba. *Faro de Vigo*. O Grove, 21 de enero, 2010.
- (11) Parlamento Europeo; Consejo Europeo. *Reglamento (CE) N° 1069/2009 del parlamento europeo y del consejo de 21 de octubre de 2009 por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano y por el que se deroga*; Parlamento Europeo: Bruselas, 2009; Vol. 2009.
- (12) Ministerio de la Presidencia; Gobierno de España. *Real Decreto 894/2013, de 15 de noviembre, por el que se modifica el Real Decreto 1528/2012, de 8 de noviembre, por el que se establecen las normas aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano. El*; Gobierno de España: Madrid, 2013; pp 93528-93533.
- (13) Varela, L. Un error de traducción de la norma europea castiga la concha de mejillón. *El País*. Pontevedra, 22 de febrero 22, 2010.
- (14) Abonomar S. L. Ostragrit <http://www.abonomar.com/501/43601.html> (consultado: jun 10, 2020).
- (15) Proyecto Biovalvo. Gestión del residuo de concha de molusco <https://proyectobiovalvo.wordpress.com/antecedentes/gestion-del-residuo-de-concha-de-molusco/> (consultado: 20 de mayo, 2020).
- (16) Eggermont, M.; Cornillie, P.; Manuel, D.; Adriaens, D.; Nevejan, N.; Bossier, P.; Broeck, W. Van Den; Sorgeloos, P.; Tom, D.; Maria, A. The blue mussel inside: 3D visualization and description of the vascular-related anatomy of *Mytilus edulis* to unravel hemolymph extraction. *Sci. Rep.* **2020**, 10 (6773), 1-16
- (17) Ostria S.A. Mussels <https://ostria-mussels.eu/en/mussels/33-mussels#mussel-colors> (consultado: 30 de junio, 2020).

- (18) Brusca, R. C.; Brusca, G. J. *Invertebrates*, 2ª.; Sinauer Associates: Sunderland (Massachusetts), 2003.
- (19) Martínez García, C. Estudio del comportamiento de la concha de mejillón como árido para la fabricación de hormigones en masa: aplicación en la cimentación de un módulo experimental (Módulo Biovalvo), (Trabajo de Fin de Grado) Universidade da Coruña, A Coruña, 2016.
- (20) Martínez-García, C.; González-Fonteboa, B.; Carro-López, D.; Martínez-Abella, F. Impact of mussel shell aggregates on air lime mortars. Pore structure and carbonation. *J. Clean. Prod.* **2019**, *215*, 650-668
- (21) Martínez-García, C.; González-Fonteboa, B.; Martínez-Abella, F.; Carro-López, D. Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *139*, 570-583
- (22) Alabaraoye, E.; Achilonu, M.; Hester, R. Biopolymer (Chitin) from Various Marine Seashell Wastes: Isolation and Characterization. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26* (6), 2207-2218
- (23) Keith, J.; Ball, D.; Remillard, K.; Kaplan, D.; Division, B.; Facility, S. Comparative analysis of macromolecules in mollusc shells. *Comp. Biochem. Physiol.* **1993**, *105B* (3/4), 487-496
- (24) Barros, M. C.; Bello, P. M.; Bao, M.; Torrado, J. J. From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate. *J. Clean. Prod.* **2009**, *17* (3), 400-407
- (25) Hamester, M. R. R.; Balzer, P. S.; Becker, D. Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene. *Mater. Res.* **2012**, *15* (2), 204-208
- (26) Proyecto Biovalvo. Subproductos utilizados <https://proyectobiovalvo.wordpress.com/subproductos-utilizados/> (consultado: 20 de junio, 2020).
- (27) Rodríguez Álvaro, R. Morteros para revestimiento con árido procedente de concha de mejillón, (Trabajo de Fin de Grado) Universidade da Coruña, A Coruña, 2014
- (28) Instituto Geológico y Minero de España. *Panorama minero 2006*; 2006.
- (29) Instituto Geológico y Minero de España. *Panorama minero 2017*; 2018.
- (30) Fathiyah, S.; Mohamad, S.; Mohamad, S.; Jemaat, Z. Study of calcination condition on decomposition of calcium carbonate in waste cockle shell to calcium oxide using thermal gravimetric analysis. *J. Eng. Appl. Sci.* **2019**, *11* (16), 9917-9921.
- (31) Murphy, J. N.; Hawboldt, K.; Kerton, F. M. Enzymatic processing of mussel shells to produce biorenewable calcium carbonate in seawater. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2913-2920
- (32) Prashanth, K. V. H.; Tharanathan, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential - an overview. *Trends Food Sci. Technol.* **2007**, *18*
- (33) Abdou, E. S.; Nagy, K. S. A.; Elsabee, M. Z. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 1359-1367
- (34) Moustafa, H.; Youssef, A. M.; Duquesne, S.; Darwish, N. A. Characterization of bio-filler derived from seashell wastes and its effect on the mechanical, thermal, and flame retardant properties of ABS composites. *Polym. Compos.* **2017**, *38* (12), 2788-2797
- (35) Morris, J. P.; Backeljau, T.; Chapelle, G. Shells from aquaculture: a valuable biomaterial, not a nuisance waste product. *Rev. Aquac.* **2019**, *11* (1), 42-57
- (36) Medialab Prado. Seafood for thought <https://www.medialab-prado.es/proyectos/seafood-thought> (consultado: 20 de junio, 2020).
- (37) Fombuena, V.; Bernardi, L.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Balart, R. Characterization of green composites from biobased epoxy matrices and bio-fillers derived from seashell wastes. *Mater. Des.* **2014**, *57*, 168-174
- (38) Roseth, R. Shell sand: A new filter medium for constructed wetlands and wastewater treatment.

- (39) Mahidin; Gani, A.; Muslim, A.; Husin, H.; Hani, M. R.; Syukur, M.; Hamdani; Khairil; Rizal, S. Sulfur removal in bio-briquette combustion using seashell waste adsorbent at low temperature. *J. Eng. Technol. Sci.* **2016**, 48 (4), 465-481
- (40) Materiom. Mussel shell [Mytillus sp.] <https://materiom.org/ingredient/31> (consultado:3 de junio, 2020).
- (41) Tilley, R. J. D. *Understanding solids. The science of materials.*, 1.^a ed.; John Willey and Sons Ltd.: Chichester, Reino Unido, 2004.
- (42) Aboudi Mana, S. C.; Hanafiah, M. M.; Chowdhury, A. J. K. Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geol. Ecol. Landscapes* **2017**, 1 (3), 155-161
- (43) Morales Güeto, J. *Tecnología de los materiales cerámicos*; Díaz de Santos: Madrid, 2005.
- (44) Vittel, C. *Cerámica (Pastas y vidriados)*; Paraninfo: Madrid, 1986.
- (45) Mergen, A.; Aslanoğlu, V. Z. Low-temperature fabrication of anorthite ceramics from kaolinite and calcium carbonate with boron oxide addition. *Ceram. Int.* **2003**, 29 (6), 667-670
- (46) Escardino, A.; Garcia-Ten, J.; Feliu, C.; Gozalbo, A. Calcium carbonate thermal decomposition in white-body wall tile during firing. II. Influence of body thickness and calcite content. *Ceram. Int.* **2012**, 38 (4), 3141-3147
- (47) Montero, M. A.; Jordán, M. M.; Almendro-Candel, M. B.; Sanfeliu, T.; Hernández-Crespo, M. S. The use of a calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.* **2009**, 43 (2), 186-189
- (48) Simão, L.; Caldato, R. F.; Innocentini, M. D. M.; Montedo, O. R. K. Permeability of porous ceramic based on calcium carbonate as pore generating agent. *Ceram. Int.* **2015**, 41 (3), 4782-4788
- (49) Jiang, F.; Zhang, L.; Jiang, Z.; Li, C.; Cang, D.; Liu, X.; Xuan, Y.; Ding, Y. Diatomite-based porous ceramics with high apparent porosity: Pore structure modification using calcium carbonate. *Ceram. Int.* **2019**, 45 (5), 6085-6092
- (50) S, S.; MP, B.; MP, B.; M, L. G.; H, Z. Mechanism of Bonding in Seashell Powder Based Ceramic Composites Used for Binder-Jet 3D Printing. *Bioceram. Dev. Appl.* **2018**, 08 (01)
- (51) Sauerwein, M.; Doubrovski, E. L. Local and recyclable materials for additive manufacturing: 3D printing with mussel shells. *Mater. Today Commun.* **2018**, 15 (March), 214-217
- (52) Souza, E. Diseño de mezclas de Hormigón (presentación de conferencia) Instituto del Cemento Portland Argentino: Santa Fe 2013.
- (53) National Park Service; Interior, U. S. D. of. Tabby https://www.nps.gov/timu/learn/historyculture/kp_tabby.htm (consultado: 20 de junio, 2020).
- (54) James, P.; Teacher-ranger-teacher, N. P. S.; Mott, M.; Teacher-ranger-teacher, N. P. S.; Baker, D.; Teacher-ranger-teacher, N. P. S.; Grafft-weiss, A.; Miller, S.; Public, F.; Network, A.; Davidson, J. *Investigating a Tabby Slave Cabin Written by National Park Service – Kingsley Plantation*; U.S. National Park Service, 2012.
- (55) Yang, E. I.; Yi, S. T.; Leem, Y. M. Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties. *Cem. Concr. Res.* **2005**, 35 (11), 2175-2182
- (56) Ballester, P.; Mármol, I.; Morales, J.; Sánchez, L. Use of limestone obtained from waste of the mussel cannery industry for the production of mortars. *Cem. Concr. Res.* **2007**, 37, 559-564
- (57) Stevenson, B. Thomson Tabby House <https://www.tabbyruins.com/blog/thomson-tabby-house> (consultado: 24 de junio, 2020).
- (58) Nguyen, D. H.; Boutouil, M.; Sebaibi, N.; Leleyter, L.; Baraud, F. Valorization of seashell by-

- products in pervious concrete pavers. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *49*, 151-160
- (59) Eziefula, U. G.; Ezech, J. C.; Eziefula, B. I. Properties of seashell aggregate concrete: A review. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *192*, 287-300
- (60) Mo, K. H.; Alengaram, U. J.; Jumaat, M. Z.; Lee, S. C.; Goh, W. I.; Yuen, C. W. Recycling of seashell waste in concrete: A review. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *162*, 751-764
- (61) Olivia, M.; Mifshella, A. A.; Darmayanti, L. Mechanical properties of seashell concrete. *Procedia Eng.* **2015**, *125*, 760-764