

PRECIPITAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO INDUZIDO POR ENZIMAS E MICROORGANISMOS NA ENGENHARIA CIVIL: UMA REVISÃO

LUIZA BEATRIZ GAMBOA ARAÚJO MORSELLI¹; LARA ALVES GULLO DO CARMO²; AKLI YOUNSI³; PIERRE-YVES MAHIEUX⁴; MAURÍZIO SILVEIRA QUADRO⁵; ROBSON ANDREAZZA⁶

¹Universidade Federal de Pelotas - luiza_morselli@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas - lara.gullo@outlook.com

³La Rochelle Université - akli.younsi@univ-lr.fr

⁴La Rochelle Université - pierre-yves.mahieux@univ-lr.fr

⁵Universidade Federal de Pelotas - mausq@hotmail.com

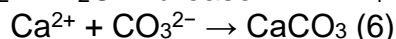
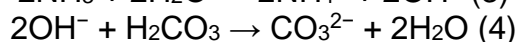
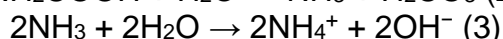
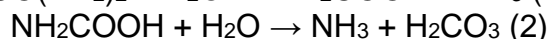
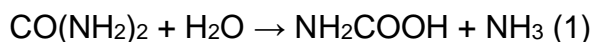
⁶Universidade Federal de Pelotas - robsonandrezza@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

A busca de novas técnicas para a fabricação de materiais sustentáveis de construção civil tem sido intensificada nas últimas décadas. Além da necessidade da redução do impacto ambiental causado pela construção, o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis e econômicos precisam suprir a demanda do crescimento populacional e crescimento da infraestrutura urbana.

Uma dessas técnicas é a biocimentação através de processos biológicos da precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3), que pode ser induzida microbiologicamente pela ação de bactérias como *Bacillus pasteurii*, *Sporosarcina pasteurii* (*Microbially induced calcium carbonate precipitation – MICP*) ou pela ação de enzimas urease derivadas de uma fonte vegetal (*Enzyme induced calcium carbonate precipitation - EICP*). A MICP e a EICP são dois caminhos para a mesma finalidade. No entanto são métodos diferentes no que se trata de cristalização do CaCO_3 e do mecanismo de precipitação (ARAB et al., 2021).

As reações químicas de urease ou *Ureolytic-Induced Carbonate Precipitation* (UICP) que levam à precipitação de carbonato de cálcio em ambos os processos (MICP e EICP) são as seguintes: a enzima urease hidrolisa um mol de ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) em um mol de amônia (NH_3) e um mol de ácido carbâmico (NH_2COOH) (Eq. 1), que é então hidrolisado em outro mol de amônia mais um mol de ácido carbônico (H_2CO_3) (Eq. 2). Íons carbonato (CO_3^{2-}), íons amônio (NH_4^+) e íons hidróxido (OH^-) se equilibram em água, como resultado das reações anteriores (Eq. 3 e 4). Os íons hidróxido aumentam a alcalinidade da solução. A equação 5 resume as quatro equações anteriores e indica que a hidrólise de um mol de ureia produz dois mols de amônio e um mol de íons carbonato. Na presença saturada de íons cálcio (Ca^{2+}), um mol de íon carbonato se precipita em um mol de carbonato de cálcio (Eq. 6) (IAMCHATURAPATR et al. 2022; SAIF et al., 2022).



O CaCO_3 produzido por hidrólise de ureia age como ligante das partículas do solo ou areia para estabilização geotécnica (AHENKORAH et al., 2021) ou ainda, influenciando algumas propriedades dos materiais como resistência à água,

resistência mecânica de tijolos (ARAB et al., 2021) e em autocura de fissuras em materiais cimentícios (BAFFOE; GHAHREMANINEZHAD, 2022). O processo da UICP é um método verde, sustentável e ecológico, que coopera na redução da toxicidade do solo (KULANTHAIVEL et al., 2022). A biocimentação pode ser utilizada isoladamente de forma eficiente, sem mistura de cimento, reduzindo os efeitos nocivos associados à produção do cimento (ALMAJED et al., 2020).

Considerando as diversas possibilidades do emprego da UICP na engenharia civil, essa pesquisa teve como objetivo descrever brevemente os trabalhos mais atuais sobre o tema e os principais parâmetros dos processos de MICP e EICP.

2. METODOLOGIA

Utilizou-se o portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e o Portal *Science Direct* da *Elsevier*, com as seguintes palavras-chave: “*induced calcium carbonate precipitation*”; “*EICP*”; “*MICP*”; “*cement*”; “*concrete*”. Sendo assim, selecionou-se artigos científicos mais relevantes com data de publicação para os últimos cinco anos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com Saif et al. (2022), a eficiência das reações de urease dependem de diversos fatores, inclusive com o modo de aplicação da enzima urease, da concentração de ureia, da fonte e da concentração dos íons de cálcio, da temperatura, do pH, do tempo de cura e da composição química da água.

São fatores que afetam em específico a eficácia do processo EICP: a fonte e a atividade da enzima urease, a concentração dos constituintes químicos como ureia, cloreto de cálcio e enzima urease na solução, além do pH, da temperatura e a química do ambiente hospedeiro (AHENKORAH et al., 2021).

Conforme Ahenkorah et al. (2021) a EICP possui algumas vantagens com relação à MICP, tais como a simplicidade de aplicação, a independência de oxigênio no processo e o menor tamanho das enzimas (aproximadamente 0,012 μm ou 120 Å) comparado ao das bactérias (na ordem de microns) normalmente utilizadas, e por isso, a EICP é mais aplicável à vários tipos de solos. Porém, a ausência de bactérias pode resultar na falta de sítios de nucleação na EICP, afetando a morfologia e resistência do CaCO_3 precipitado e do solo tratado.

Kulanthavel et al. (2022) verificaram que o processo de MICP é influenciado pelo tipo e concentração de bactérias e pelo meio de cimentação utilizado, sendo os meios mais confiáveis e adequados: fibras, pó de casca de ovo e calcário. No concreto, a MICP pode ser utilizada para curar futuras fissuras, melhorar a resistência à compressão, absorção de água e durabilidade. Já em solos, a MICP é utilizada para melhorar propriedades como resistência ao cisalhamento, ductilidade e redução de permeabilidade, inchamento, viscosidade e fragilidade. Sendo melhor para solos não coesos, devido à maior capacidade de permeação de bactérias através dos poros do solo.

Iamchaturapatr et al. (2022) analisaram as características de um solo arenoso tratado com EICP com reação acelerada e fibras naturais de linho, e os resultados demonstraram que a reação de biocimentação demorou dois dias para iniciar, e finalizou em seis. Os autores verificaram a relação da reação de biocimentação ao aumento do pH (superior a 7) e a redução da reação quando o mesmo retorna à pH 7, atingindo seu máximo no terceiro dia de reação.

Arab et al. (2021) investigaram o processo da EICP com biopolímero de alginato de sódio para a produção de biotijolos para a construção civil, como alternativa ao uso de cimento e argila. Os resultados mostraram que os biotijolos são comparáveis a vigas tratadas com cimento em termos mecânicos e podem ser uma alternativa ecologicamente correta comparada aos tijolos convencionais.

Baffoe e Ghahremaninezhad (2022) pesquisaram a influência de cinco proteínas com características diferentes nos processos da EICP no ambiente cimentício. São elas: concentrado proteico de soro de leite, lisozima (proteína extraída de ovo branco), leite em pó desnatado, imunoglobulina bovina derivada do soro isolado proteico e albumina. As amostras contendo albumina e whey protein obtiveram menor índice de permeabilidade de água, comparado ao controle, o que foi atribuído à baixa porosidade e à propriedade hidrofóbica da superfície interna das amostras com essas proteínas, além de melhorias na adesão interfacial dos constituintes fornecidos pelas proteínas.

Conforme Fan et al. (2022), a EICP por soja é significativamente afetada pelo pH e pela concentração de ureia. Ao submergir por 6 a 24h os corpos de prova de concreto no compósito a altas temperaturas (entre 300 e 500°C), camadas de precipitações brancas de cristais de calcita apareceram rapidamente na superfície do material, com espessura de 2mm, e proporcionaram uma redução de taxa de absorção de água de 70%. Segundo os autores, a EICP por soja melhora as propriedades de materiais cimentantes, como a durabilidade e resistência mecânica após 3 dias de tratamento. A atividade de urease foi analisada com o pH entre 5 e 11, sendo os melhores resultados com o pH entre 6 e 9. Porém, ao exceder esse patamar de pH, a atividade de urease baixou significativamente.

Kulanthaivel et al. (2022) realizaram uma revisão bibliográfica acerca do uso de MICP e perceberam que essa tecnologia é a melhor para reforçar e cicatrizar o concreto e a argamassa, além de ser um bom método para estabilização do solo através da formação de cristais de calcita.

Entretanto, na pesquisa realizada por Mi et al. (2023) através dos processos de MICP com a bactéria *Sporosarcina pasteurii* DSM 33 e EICP na performance de concretos com agregados reciclados, e os resultados com uso de microrganismos demonstraram a formação principalmente de cristais de vaterita esféricos, enquanto que o processo com enzimas apresentou vaterita, calcita e aragonita. Os autores viabilizaram um meio de cultivo livre de cloretos – que podem danificar a armadura em concretos - através da substituição do cloreto de sódio pelo acetato de sódio, resultando em um crescimento bacteriano ainda maior.

De acordo com Xie et al. (2023), a EICP tem um efeito benéfico na penetração interna mais profunda de precipitação de carbonato e na uniformidade da cobertura superficial dos agregados de concretos reciclados, em comparação com a MICP. Conforme os autores, após o tratamento por EICP, a massa dos agregados aumentou de 1 a 3,5% e houve uma redução de 20,9% de absorção de água saturada dos agregados. A deposição de CaCO_3 aumentou com o aumento de temperatura e o pH entre 7 e 10 teve pouco efeito sobre o processo.

Para Saif et al. (2022), há uma vantagem da precipitação de carbonato de cálcio por urease em relação ao uso de ligantes hidráulicos como cimento e cal, pois a dependência de diversos fatores para a estabilização da UICP facilita o controle da taxa de reação, pois torna-se possível o controle do pH, da temperatura e da concentração dos reagentes, por exemplo.

4. CONCLUSÕES

Diversos aspectos influenciam a eficiência dos tratamentos de UICP, tais como o tipo de microrganismos ou das enzimas urease utilizadas, pH, temperatura, tipos e quantidade de componentes químicos empregados e composição física e química do material hospedeiro. De acordo com as pesquisas encontradas, a EICP tem demonstrado maiores benefícios, em comparação com a MICP, desde sua simplicidade de aplicação, independência de oxigênio e capacidade de preencher menores poros. No entanto, a ausência de microrganismos pode resultar na falta de sítios de nucleação, afetando a morfologia e resistência do carbonato precipitado na EICP. Ambos os processos de biocimentação são formas sustentáveis e promissoras para a área de materiais de construção.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHENKORAH, I.; RAHMAN, M. M.; KARIM, M. R.; BEECHAM, S.. Enzyme induced calcium carbonate precipitation and its engineering application: a systematic review and meta-analysis. **Construction And Building Materials**, v. 308, p.125000, 2021.
- ALMAJED, A.; ABBAS, H.; ARAB, M.; ALSABHAN, A.; HAMID, W.; AL-SALLOUM, Y.. Enzyme-Induced Carbonate Precipitation (EICP)-Based methods for ecofriendly stabilization of different types of natural sands. **Journal Of Cleaner Production**, v. 274, p. 122627, nov. 2020.
- ARAB, M. G.; OMAR, M.; ALMAJED, A.; ELBAZ, Y.; AHMED, A. H.. Hybrid technique to produce bio-bricks using enzyme-induced carbonate precipitation (EICP) and sodium alginate biopolymer. **Construction And Building Materials**, v. 284, p. 122846, 2021.
- BAFFOE, E.; GHAHREMANINEZHAD, A.. The effect of biomolecules on enzyme-induced calcium carbonate precipitation in cementitious materials. **Construction And Building Materials**, v. 345, p. 128323, 2022.
- FAN, Y.; DU, H.; WEI, H.; ZHAO, T.. Experimental Study on Urease Activity and Cementation Characteristics of Soybean. **Journal Of Wuhan University Of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 37, n. 4, p. 636-644, 21 jul. 2022.
- IAMCHATURAPATR, J.; PIRIYAKUL, K.; PETCHERDCHOO, A.. Characteristics of sandy soil treated using EICP-based urease enzymatic acceleration method and natural hemp fibers. **Case Studies In Construction Materials**, v. 16, p. 1-13, 2022.
- KULANTHAIVEL, P.; KUMAR, M. A.; KRISHNARAJA, A.R.; KAYALVIZHI, V.s.; SARANYA, K.. Applications of BCCP technology on civil engineering – A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 65, p. 1213-1221, 2022.
- MI, T.; PENG, L.; YU, K.; ZHAO, Y.. Optimizing microbial- and enzyme-induced carbonate precipitation treatment regimes to improve the performance of recycled aggregate concrete. **Case Studies In Construction Materials**, v. 19, p. 1-16, 2023.
- SAIF, A.; CUCCURULLO, A.; GALLIPOLI, D.; PERLOT, C.; BRUNO, A.W. Advances in Enzyme Induced Carbonate Precipitation and Application to Soil Improvement: A Review. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 950, 2022.
- XIE, D.; ZHANG, R.; WANG, J.. The influence of environmental factors and precipitation precursors on enzyme-induced carbonate precipitation (EICP) process and its application on modification of recycled concrete aggregates. **Journal Of Cleaner Production**, v. 395, p. 136444, abr. 2023.