



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
CURSO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

YOHANA LIMA JARDIM

**CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES FONTES DE CÁLCIO OBTIDAS DO
PROCESSAMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS DO MOLUSCO
BIVALVE *Crassostrea* spp**

São Luís- MA

2018

YOHANA LIMA JARDIM

**CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES FONTES DE CÁLCIO OBTIDAS DO
PROCESSAMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS DO MOLUSCO
BIVALVE *Crassostrea spp***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Ciências Biológicas da Universidade
Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção
do grau de Bacharel em Ciências Biológicas.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Talita da Silva Espósito.

São Luís- MA

2018

Jardim, Yohana Lima.

Caracterização de diferentes fontes de cálcio obtidas de resíduos do molusco bivalve *Crassostrea* spp / Yohana Lima Jardim. - 2018.

43 f.

Orientador(a): Talita da Silva Espósito.

Monografia (Graduação) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Aproveitamento. 2. Composição. 3. Descarte. 4. Recurso pesqueiro. I. Espósito, Talita da Silva. II. Título.

YOHANA LIMA JARDIM

**CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES FONTES DE CÁLCIO OBTIDAS DO
PROCESSAMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS DO MOLUSCO
BIVALVE *Crassostrea spp***

Aprovada em _____/_____/_____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dr^a. Talita da Silva Espósito (Orientadora)
Departamento de Oceanografia e Limnologia – UFMA

Prof^o. Dr. Harvey Alexander Villa Vélez
Coordenação de Engenharia Química – UFMA

Prof^o. Dr Victor Elias Mouchrek Filho
Departamento de Tecnologia Química-UFMA

Dedico esse trabalho a Deus, por ser essencial na minha vida.

Aos meus familiares e principalmente meus pais Silvia e Cesar Jardim, que com simplicidade e amor sempre me apoiaram e acreditaram em mim dando todo suporte ao longo dessa jornada.

E ao meu amado companheiro Luís Baldez que sempre esteve comigo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar, pois sem ele essa jornada não seria cumprida.

A minha orientadora, prof. Dra. Talita da Silva Espósito, pela oportunidade em fazer parte do grupo de pesquisa, pela orientação e pelos ensinamentos ao longo do trabalho.

Aos professores Drs. Harvey Alexander Villa Vélez e Victor Elias Mouchrek Filho que sempre se mostraram disponíveis a esclarecerem dúvidas, acrescentando informações relevantes a este trabalho.

Ao professor Dr. Nestor Everton Mendes Filho, pelo apoio e pela disponibilidade sempre demonstrada. Sua colaboração foi imprescindível.

Aos amigos de laboratório, Alysson, Jessica, Suelma, Fernanda, Marcelo, Marllen e Monica, agradeço o apoio e o bom convívio no ambiente de trabalho.

As minhas amigas da graduação e da vida, Lara, Suelma, Jessica e Luana que sempre estiveram comigo nos momentos bons e ruins, vencendo cada obstáculo, não foi fácil, agradeço o companheirismo e amizade ao longo dessa jornada, sentirei saudade até das noites mal dormidas.

Aos estagiários do Pavilhão Tecnológico, Rodrigo, Rayone, Yuri e Charbel por toda contribuição com as técnicas e realização dos experimentos.

A minha afetuosa tia do coração, Claudiná Baldez por me incentivar e preocupar-se com mais esse passo na minha vida.

Ao meu companheiro Luís Felipe Baldez, agradeço por estar sempre ao meu lado me motivando, dando conselhos quando mais se faziam necessários. Agradeço ainda pela paciência e amor.

A toda minha família Jardim, aos meus avós Maria e Patrício e principalmente aos meus queridos pais, Carlos Cesar e Silvia pela determinação e luta na minha formação e das minhas irmãs ,pelo amor incondicional, incentivo e apoio a cada dia. Vocês sempre foram sustento e suporte na minha vida.

A todos meus sinceros agradecimentos.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Pontos de coleta ao longo da região litorânea da cidade de São Luís-MA..... | 17 |
| Figura 2. Fluxograma das etapas de obtenção dos produtos que foram elaborados a partir das cascas de ostras | 18 |
| Figura 3. Sequência de cores observadas do pó da concha de ostra exposto a temperaturas : A 500°C, B 800°C, C 900°C,D1000°C | 24 |
| Figura 4. Teor de óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO ₃) nas amostras de pó da casca de ostras calcinadas a diferentes temperaturas..... | 26 |
| Figura 5. Espectro de absorção no infravermelho sobreposto das amostras calcinadas na faixa de 4.500 a 500 cm ⁻¹ | 27 |
| Figura 6. Dados experimentais e calculados das isotermas de adsorção do carbonato de cálcio com o melhor modelo de ajuste..... | 30 |
| Figura 7. Entalpia diferencial de sorção de água do carbonato de cálcio..... | 30 |
| Figura 8. Entropia diferencial de sorção de água do carbonato de cálcio. | 31 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Atividade de água do ácido sulfúrico em função da concentração e temperatura | 20 |
| Tabela 2 -Distribuição granulométrica do pó da casca de ostra <i>Crassostrea</i> spp submetida a diferentes temperaturas. | 25 |
| Tabela 3 - Resultados experimentais das isotermas de adsorção do carbonato de cálcio* em função da temperatura (T) e atividade de água (a_w). * Resultados da média e do desvio padrão da triplicata, T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), a_w é a atividade de água (adimensional) e X_e é a umidade de equilíbrio (kg/kg, b.s)..... | 28 |
| Tabela 4 - Resultados dos parâmetros dos modelos e validação estatística na simulação das isotermas de adsorção do carbonato de cálcio. | 29 |

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

B.O.D –Demanda bioquímica de oxignio

CaCO₃ - Carbonato de cálcio

CaO - xido de cálcio

CO₂ – Dióxido de carbono

EDTA-Na₂- cido etilenodiamino tetra-acético

HCl - cido clorídrico

NaClO - Hipoclorito de sódio

NaOH –Hidróxido de sódio

PCO- P da casca de ostra

TEA - Trietanolamina

KBr-Brometo de potássio

KCN – Cianeto de potássio

**Artigo: Caracterização de diferentes fontes de cálcio obtidas de resíduos do molusco
bivalve *Crassostrea* spp**

A ser submetido ao periódico Química Nova

**CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES FONTES DE CÁLCIO OBTIDAS DO
PROCESSAMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS DO MOLUSCO
BIVALVE *Crassostrea* spp**

Yohana L. Jardim^a, Talita da S. Espósito^b, Harvey A. V. Vélez^c, Victor E. M. Filho^d

aDepartamento de Biologia - DEBIO, Universidade Federal do Maranhão, 65065-545 São Luís
– MA, Brasil

bDepartamento de Oceanografia e Limnologia - DEOLI, Universidade Federal do Maranhão,
65065-545 São Luís – MA, Brasil

cCoordenação de Engenharia Química – COEQ, Universidade Federal do Maranhão, 65065-
545 São Luís – MA, Brasil

dDepartamento de Tecnologia Química- DETQI, Universidade Federal do Maranhão, 65065-
545 São Luís – MA, Brasil

**CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES FONTES DE CÁLCIO OBTIDAS DO
PROCESSAMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS DO MOLUSCO
BIVALVE *Crassostrea* spp**

RESUMO

A ostra *Crassostrea* spp encontra-se ao longo do litoral nordestino. É um importante recurso pesqueiro do estado do Maranhão, todavia a utilização para consumo humano vem levantando a questão da quantidade de resíduos gerados, esses quando acumulados ocasionam contaminação ambiental em decorrência da degradação. As conchas de ostras constituem uma fonte rica em cálcio que serve como matéria prima para diversos produtos, contudo, para o aproveitamento é de suma importância conhecer os constituintes. Diante disso o presente trabalho tem por objetivo a utilização desses bioresíduos do molusco bivalve *Crassostrea* spp, afim de obter fontes distintas de cálcio e caracterizá-las mediante métodos físico-químicos. Para isto o pó bruto das cascas de ostras coletadas foi exposto à diferentes temperaturas para a calcinação, em seguida realizadas análises de caracterização físico-química. A análise da espectroscopia no infravermelho confirmou a presença de grupos funcionais característicos referentes CaCO_3 na forma calcita na amostra calcinada a 500°C e CaO nas amostras calcinadas a 800 , 900 e 1000°C entretanto, outras bandas de absorção foram observadas, indicando a presença de outros minerais. O teste quantitativo volumétrico complexométrico corroborou com os resultados anteriores, demonstrando que o pó da concha de ostra natural exposto a 500°C são predominantemente compostas por CaCO_3 e quando expostas a temperaturas mais elevadas são ricas em óxido de cálcio CaO . Os resultados da sorção forneceram propriedades termodinâmicas encontrando sítios ativos em função da umidade de equilíbrio. Esses resultados sugerem que as conchas do molusco bivalve *Crassostrea* spp é um resíduo com potencial para aproveitamento de biomoléculas.

Keywords: Recurso pesqueiro, Descarte, Aproveitamento, Composição.

CHARACTERIZATION OF DIFFERENT CALCIUM SOURCES OBTAINED FROM THE PROCESSING AND THERMAL TREATMENT OF WASTE FROM MOLUSCO BIVALVE *Crassostrea spp*

ABSTRACT

The oyster *Crassostrea spp* is found along the northeastern coast. It is an important fishery resource in the state of Maranhão, although its use for human consumption has been raising a discussion about wastes. When accumulated, the wastes generates environmental contamination resulting from degradation, however, it is an important step to know the shells components so it can be utilized. This assignment proposes the use of oyster bio-waste in order to obtain different sources of calcium and characterize them by physicochemical methods. To achieve this, the oyster's raw powder collected was exposed to different temperatures for calcination, then physical-chemical characterization analyzes were carried out. The analysis in infrared spectroscopy confirmed the presence of characteristic functional groups referring to calcite CaCO_3 in the sample calcined at 500°C and CaO in samples calcined at 800, 900 and 1000°C . However, other absorption bands were observed, revealing the presence of other minerals. The quantitative volumetric complexometric test contributed with previous results, showing that the powder of the natural oyster shell exposed to 500°C are predominantly composed of CaCO_3 and when exposed to higher temperatures are rich in calcium oxide CaO . The sorption results provided thermodynamic properties finding active stations related to equilibrium moisture. These results shows that the shells of the bivalve mollusk *Crassostrea spp* is a waste with potencial biomolecules usage.

Keywords: Fishing resource, Discard, Utilization, Composition.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUÇÃO | 15 |
| MATERIAL E MÉTODOS | 16 |
| Aquisição das cascas de ostras | 16 |
| Limpeza e retirada da umidade | 17 |
| Processamento das cascas | 17 |
| Obtenção das diferentes fontes de cálcio e caracterização física | 17 |
| Análise do teor de Carbonato de cálcio e Óxido de cálcio por Complexometria | 18 |
| Espectroscopia de transformada de Fourier de Infravermelho..... | 19 |
| Determinação das Isotermas de adsorção..... | 19 |
| Modelagem matemática | 20 |
| Propriedades termodinâmicas | 21 |
| Validação estatística | 22 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 23 |
| Obtenção das fontes de cálcio | 23 |
| Determinação do teor de óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO ₃) | 25 |
| Análise por Espectroscopia de absorção no infravermelho..... | 26 |
| Determinação da isotermas de sorção | 28 |
| Modelagem das isotermas de adsorção | 29 |
| Propriedades termodinâmicas | 30 |
| CONCLUSÃO..... | 32 |
| REFERÊNCIAS | 33 |
| ANEXO..... | 37 |

INTRODUÇÃO

A produção de pescado no cenário mundial estima-se que atingiu equivalente a 168 milhões de toneladas em 2010, em relação ao ano anterior apresentou uma taxa de crescimento de 3%. O país em destaque como maior produtor é a China, com aproximadamente 63,5 milhões de toneladas, seguidos de Indonésia, Índia e Japão ²⁷.

No cenário nacional correlacionando apenas os países da América do Sul, o Brasil ocupa o 3º lugar com cerca de 1,2 milhões de toneladas de pescado. Dados de 2011, ainda revelam um aumento na produção de pescado em relação a 2010, registrando um incremento de 13,2%. A região nordeste lidera com a maior produção de pescado do país por algum tempo, cerca de 454.216,9 t, respondendo por 31,7% da produção nacional proporcionada pelas condições favoráveis, dado a grande extensão do litoral nordestino que corresponde a aproximadamente 3.000 km ^{47,27}.

Em relação aos moluscos bivalves do litoral maranhense, a produção de ostras ocorre majoritariamente a partir do extrativismo, entretanto dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística aponta que foram cultivadas no Maranhão cerca de seis toneladas de ostras no ano de 2014. O gênero *Crassostrea* agrega as ostras de maior interesse econômico em função do valor proteico da “carne”, o consumo humano desse recurso pesqueiro gera uma grande quantidade de resíduos. Segundo Epagri, ¹¹ de toda quantidade desse marisco produzida, apenas 20% da sua constituição é consumido na forma alimentar, o restante 80% é composto pela concha que são descartadas de forma inadequada ^{22, 4, 29}.

Esses resíduos quando acumulados provocam desequilíbrio ambiental, pois com o tempo ocorre a degradação microbiana da matéria orgânica ainda presente, produzindo gases tóxicos que são liberados sob a forma de NH₃ e H₂S ^{26, 50}.

Esse cenário de descarte inapropriado integra a região litorânea da cidade de São Luís-MA, fator relevante já que possui um dos maiores litorais do Brasil e detém de um contingente populacional habitando nessas áreas de descarte inapropriado, que utilizam a praia para o lazer, pesca, turismo e empreendimentos imobiliários, além de danos a paisagem ^{26, 41, 49}.

Os organismos aquáticos representam uma importante fonte de biomoléculas, como carotenoides ¹³, quitina e quitosana ³⁸ e minerais ³⁷. As conchas de ostras são compostas essencialmente por carbonato de cálcio, com cerca de 96 % de sua composição, a não utilização dessa matéria prima configura um desperdício, pois além de oferecer baixo custo para propiciar novas aplicações biotecnológicas, torna a atividade sustentável evitando o descarte indevido ^{20, 49}.

Na indústria farmacêutica, o cálcio obtido de processamentos das cascas contendo carbonato de cálcio, vem sendo utilizado como suplemento alimentar para reposição de cálcio no organismo. Um estudo realizado no Japão com pessoas senescentes que utilizaram carbonato de cálcio extraído das conchas de ostras, demonstrou que este mineral é melhor absorvido pelo intestino e aumenta a densidade mineral dos ossos principalmente na região lombar ¹². Na Coreia do Sul, Kwon et al., ²⁴ revelaram que resíduos das ostras pirolizadas em condições pré-estabelecidas sob atmosfera de nitrogênio, transformam-se em um produto viável para e altamente eficiente para remoção de fosfatos orgânicos de águas residuais, funcionando como um produto para controle da eutrofização. Também foi demonstrado que o subproduto da concha de ostras é eficiente para correção de acidez do solo, pois são ricos em cálcio conferindo potencial de neutralização ²⁵.

Com base nesse cenário é possível identificar que os resíduos de ostras *Crassostrea* spp possuem elevado potencial para serem reaproveitados. O presente estudo tem como objetivo obter a partir dos resíduos das ostras diferentes fontes de cálcio, bem como caracterizá-las com a finalidade de conhecer os constituintes e melhorar o emprego de técnicas que venham agregar valor e por consequência ajudem a eliminar ou minimizar os impactos gerados pelo descarte inapropriado.

MATERIAL E MÉTODOS

Aquisição das cascas de ostras

Foram coletadas 10kg de concha de ostras do molusco bivalve do gênero *Crassostrea* spp ao longo da região litorânea da cidade de São Luís-MA, no período entre janeiro a fevereiro de 2017, nos pontos com maior número de descarte. Após a coleta as cascas foram encaminhadas em caixas de isopor para o Laboratório de de Biotecnologia de Organismos Aquáticos (BioAqua) do Departamento de Oceanografia da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

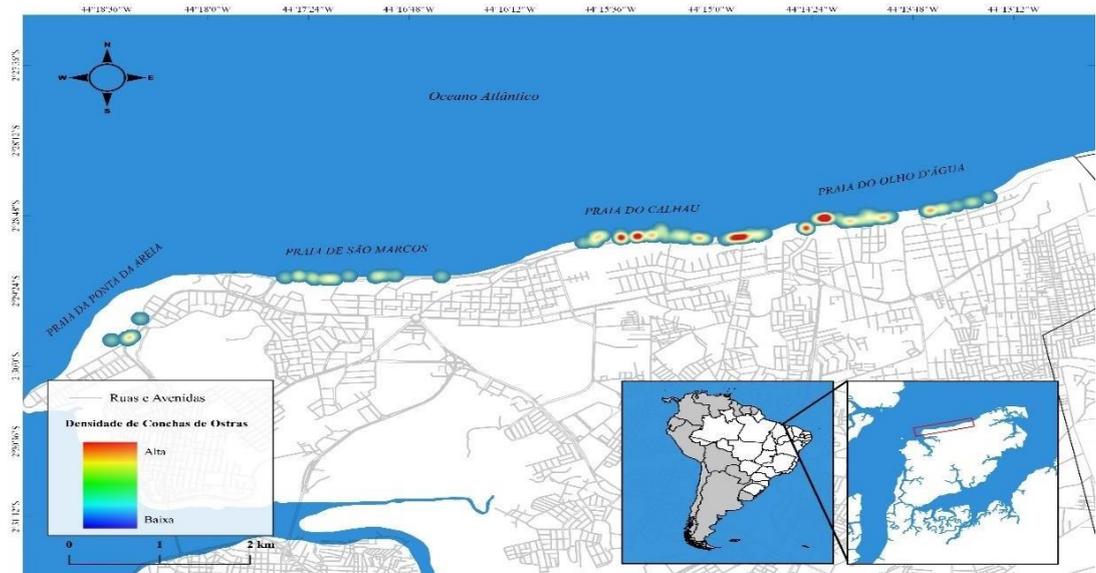


Figura 1. Pontos de coleta ao longo da região litorânea da cidade de São Luís-MA. (Fonte: autor).

Limpeza e retirada da umidade

As cascas de ostras coletadas foram inicialmente submetidas por uma lavagem com jato de água para uma limpeza preliminar, com o objetivo de separar materiais estranhos, procedendo-se a remoção mecânica da matéria orgânica incrustada na superfície. Após a lavagem, as conchas foram imersas em um recipiente plástico contendo solução de NaClO a 1% por 24 horas e para a remoção dos resíduos de cloro as cascas foram novamente lavadas com água corrente e posteriormente secas em estufa a 100°C por 2h³⁰.

Processo biotecnológico

Processamento das cascas

As cascas das ostras foram aquecidas em forno mufla a 200 °C por 1 hora com o objetivo de tornar as cascas mais frágeis para serem submetidas à primeira moagem em moinho de martelo. Em seguida foram submetidas a uma moagem via seco no moinho de bolas de alumina por 5 minutos para uma melhor micronização do produto. A coleta do pó foi realizada de forma seletiva, retomando a trituração o pó mais grosseiro.

Obtenção das diferentes fontes de cálcio e caracterização física

Para obtenção do CaCO₃, o pó com menor granulometria obtido das cascas de ostras, passou por um tratamento térmico na mufla a 500°C por 2 horas²⁰. Após esse processo, essa

amostra obtida foi exposta a uma temperatura entre 800, 900 e 1000°C em forno mufla por 1h para analisar o melhor tratamento para se obter óxido de cálcio³⁷. A classificação granulométrica dessas amostras foi realizada após a calcinação através do método de peneiração. As amostras foram passadas pelas peneiras de 53 µm, 125 µm, 250 µm e fundo (<38 µm) com o auxílio de um agitador de peneiras durante 15 minutos. Os produtos utilizados nos ensaios experimentais foram produzidos seguindo o fluxograma abaixo (Figura 2):

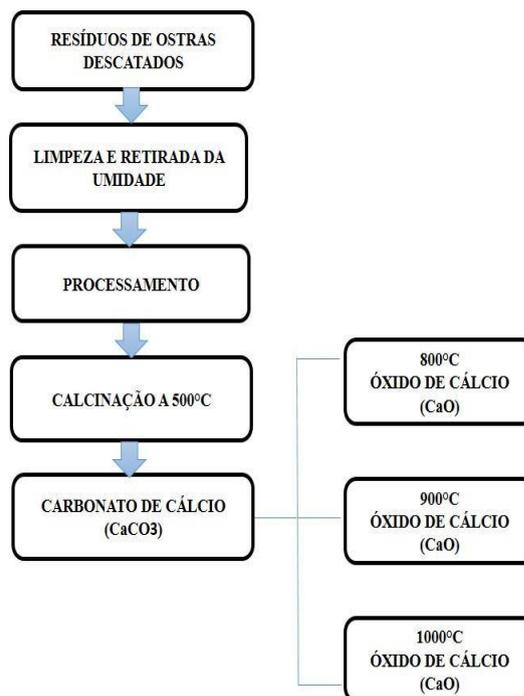


Figura 2. Fluxograma das etapas de obtenção dos produtos que foram elaborados a partir das cascas de ostras (Fonte: adaptado Petrielli³²).

Análise do teor de Carbonato de cálcio e Óxido de cálcio por Complexometria

As determinações do teor de CaCO₃ e CaO presente nas amostras foram feitas através de titulação por método complexométrico²³.

Preparação da solução iniciante (Solução Matriz)

Pesou-se 0,300g das amostras, transferiu-se para uma cápsula de porcelana, adicionando-se em seguida 20 mL de HCl na proporção de (1:1). Após cada amostra com HCl, foi posta na chapa elétrica para evaporação a secura. Em seguida adicionou-se uma pequena quantidade de água destilada em cada cápsula somente para ajudar na dissolução da amostra

incrustada na superfície. Em seguida filtrou-se recebendo o filtrado em um balão volumétrico de 100 mL e completando o volume com água destilada.

Dosagem de Cálcio

Da solução matriz retirou-se uma alíquota de 10 mL onde foi adicionado 5mL de TEA a 20%, 5 mL de solução KCN 0,1N, 5 mL de solução de NaOH 4N, 30 mL de água destilada 6 gotas do indicador ácido calcon carboxílico. Em seguida titulou-se com solução 0,01M de EDTA- Na_2 até a viragem de coloração vermelho arroxeadado para azul límpido. Os percentuais de CaO das amostras foram calculados segundo a Equação (1):

$$m/\text{Peq} = V \cdot M \cdot f \quad (1)$$

onde Peq é a massa em gramas do CaO, V é o volume de EDTA gasto na titulação, M é a concentração do EDTA e f o fator de padronização do EDTA.

Os percentuais de CaCO_3 foram calculados multiplicando-se os valores de CaO por um fator gravimétrico (mol CaCO_3 /mol CaO). O gráfico do teor de CaCO_3 e CaO foi obtido utilizando-se do programa OriginLab 8.

Espectroscopia de transformada de Fourier de Infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com transformada de Fourier, na resolução de 4 cm^{-1} empregando-se uma pastilha de KBr. As pastilhas foram confeccionadas usando uma prensa, diluindo as amostras sólidas em KBr, na proporção de 1:100.

Inicialmente foi realizado no equipamento um “background” com a pastilha de KBr, e posteriormente realizou-se a leitura das pastilhas de KBr contendo amostra ¹⁰.

Determinação das Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas pelo método estático gravimétrico ^{18,2} usando diferentes soluções de ácido sulfúrico para obter a atividade de água em função da temperatura (Tabela 1). Para isto, aproximadamente 1 g de carbonato de cálcio em pó foi colocado em um copo plástico e posicionado em um suporte dentro um frasco de vidro hermético que contém a solução de ácido sulfúrico previamente estabilizada. Uma vez

completadas todas as amostras nos frascos contendo as diferentes soluções de ácido sulfúrico, estas foram levadas a uma estufa B.O.D (modelo NT 703, Novatécnica, Brasil) e mantidas a temperatura constante de 30°C, 45°C e 60°C até obter o equilíbrio. O ponto de equilíbrio foi determinado por meio de pesagens periódicas utilizando uma balança semi-analítica (modelo UX 200, Shimadzu, Japão) sendo observada que a variação do peso final não superasse o 0,001%. Os resultados da umidade de equilíbrio foram expressos kg/kg, em base seca “b.s.”. A umidade inicial do material foi determinada por estufa através do método AOAC 934.06³.

Tabela 1. Atividade de água do ácido sulfúrico em função da concentração e temperatura.

| H ₂ SO ₄ % (v/v) | Atividade de água (a _w) | | |
|---|-------------------------------------|--------|--------|
| | 30 °C | 45 °C | 60 °C |
| 5 | 0,9808 | 0,9812 | 0,9818 |
| 20 | 0,8814 | 0,8839 | 0,8882 |
| 30 | 0,7549 | 0,7629 | 0,7711 |
| 40 | 0,5711 | 0,5866 | 0,5989 |
| 50 | 0,3574 | 0,3765 | 0,3936 |
| 60 | 0,1677 | 0,1834 | 0,1988 |
| 70 | 0,0470 | 0,0548 | 0,0611 |
| 80 | 0,0059 | 0,0077 | 0,0103 |

Fonte: Rizvi³⁴ Peng et al.,³⁵

Modelagem matemática

Para os ajustes das isotermas de adsorção, utilizaram-se os modelos teóricos de GAB Equação (2) e os modelos empíricos de Oswin Equação (3) e Henderson Equação (4)^{34, 47}.

$$X_e = (1 - K a_w) \left[\frac{X_w}{(C - K a_w)} + K a_w \right] \quad (2)$$

$$X_e = a \left(\frac{1 - a_w}{a} \right)^b \quad (3)$$

$$X = \frac{(-\ln(1-a_w))^{b-1}}{e \left(\begin{array}{c} | \\ a \\ | \end{array} \right)} \quad (4)$$

onde X_e é a umidade de equilíbrio (kg/kg, b.s.), X_m é a umidade de equilíbrio da monocamada (kg/kg, b.s.), C e K parâmetros dos modelos de GAB e BET (adimensionais), a e b parâmetros dos modelos empíricos (adimensionais) ³⁴.

Propriedades termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas de sorção da água do carbonato de cálcio foram determinadas com base na equação de Clausius-Clapeyron Equação (5), a um teor de umidade constante:

$$\frac{\partial (\ln a_w)}{\partial (1/T)} = - \frac{q_s}{R} \quad (5)$$

onde q_s é o calor líquido isostérico de sorção (kJ/kmol). O calor isostérico de sorção (Q_{st}) Equação (6) é a soma do calor líquido isostérico de sorção e a energia de vaporização da água pura (λ) ⁷.

$$Q_{st} = q_s + \lambda \quad (6)$$

O calor de sorção calcula o excesso de energia para a remoção da água e não existem na literatura dados sobre esta propriedade para este tipo de resíduos. Portanto, para prever a a_w de um alimento a qualquer temperatura, a umidade de equilíbrio das isotermas de sorção devem ser determinadas pelo menos em duas temperaturas. Assim, quando se analisa graficamente o $\log a_w$ vs. $1/T$, pode-se observar uma linha reta a um teor de umidade constante e a a_w , para qualquer temperatura a um conteúdo de umidade, pode ser encontrada ¹⁶.

A variação da entropia também pode ser associada com as forças de ligação ou de repulsão no sistema. A energia livre de Gibbs pode ser um indicativo da afinidade dos absorventes com a água, ou seja se a sorção de água ocorre em um processo espontâneo ($\Delta G < 0$) ou em um processo não-espontâneo ($\Delta G > 0$). Por meio da equação de Gibbs-Helmholtz Equação (7), a variação na entropia diferencial molar pode ser calculada ⁴³:

$$\Delta S = \frac{q_s - \Delta G}{T} \quad (7)$$

onde ΔS é a entropia diferencial (kJ/kmol K) e ΔG é a energia livre de Gibbs (kJ/kmol). ΔG é derivada da seguinte Equação 8:

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (8)$$

Em termodinâmica, a energia livre de Gibbs é conhecida como um potencial termodinâmico que mede o trabalho "útil" ou o trabalho inicial obtido através de um processo isotérmico, em um sistema isobárico. Assim como em mecânica, onde a energia potencial é definida como a capacidade para realizar um trabalho, a similaridade entre diferentes potenciais têm significados diferentes. Mudanças na energia livre é resultado da absorção de água, as quais são geralmente acompanhadas de alterações na entalpia e entropia 14. Substituindo a Equação (7) na Equação (8) e rearranjando, obtém-se a equação:

$$\ln a_w = \frac{q_s}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

Assim, na Equação (9) pode obter a entalpia ΔH ou q_s por meio de uma linearização dos dados através do melhor modelo de ajuste ⁹.

Validação estatística

Nesta pesquisa, todas as abordagens matemáticas e estatísticas empregadas no desenvolvimento dos melhores modelos foram realizadas através das funções do programa Excel 2016® (Microsoft, Redmond, USA). Na validação estatística da modelagem e simulação foi empregado o coeficiente de determinação (R^2) Equação (10) e a raiz quadrada do erro médio quadrático ($RMSE$) Eq. (11). O R^2 determina a eficiência dos modelos propostos frente à variação dos dados. Já o parâmetro estatístico $RMSE$ é um critério que avalia a precisão das estimativas ³⁶.

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^n (y_k^* - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (10)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (y_k - y_k^*)^2} \quad (11)$$

Nas Equações (10) – (11), y representa os valores experimentais, y^* representa os valores calculados, \bar{y} é a média dos valores experimentais e n é o número de valores experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Obtenção das fontes de cálcio

Alteração de cor

As amostras obtidas a partir do processamento e tratamento térmico a diferentes temperaturas apresentaram características macroscópicas distintas, como pode ser observado na Figura 3.

A mudança de cor é um indicativo que ocorreu alterações nas propriedades de um determinado produto quando exposto a altas temperaturas. Não existem pesquisas relacionadas com alterações de cor em compostos obtidos do processamento e tratamento térmico a partir de cascas de ostras, existem dados na literatura demonstrando as mudanças de coloração de agregados utilizados em concretos. Bessey,⁷ avaliou o comportamento de alguns agregados quando expostos a altas temperaturas, dentre eles o calcário que é originalmente branco alterando o tom para rosa e avermelhado quando submetido a temperatura entre 250 e 500°C, já Yavuz., et al⁴⁸ demonstrou que Finike Lymra uma rocha essencialmente composta por calcita alterou sua cor de creme para cinza claro quando submetida a 400°C.

As conchas de ostras são essencialmente compostas por CaCO_3 bem como as rochas carbonáticas supracitadas, todavia os resultados encontrados nesse estudo exibem padrões diferentes de alterações de cor após as amostras serem submetidas a temperaturas elevadas. O pó das cascas de ostras bruto (somente processado), apresentou tonalidade branco-sujo, quando submetido a temperatura a 500°C exibiu coloração acinzentado escuro. Apesar de serem compostas predominantemente por CaCO_3 , os resultados são diferentes devido a elementos traços que possivelmente são diferentes nas rochas carbonáticas, quanto no pó de ostra e interferem diretamente na mudança de cor^{52, 39}.

As amostras resultantes do processo de calcinação a 800, 900 e 1000°C, alterou a cor de cinza-escuro para branco-alvo, um indicativo que houve o processo de decomposição do carbonato, mediante a exposição ao calor com eliminação do dióxido de carbono e obtenção de óxido de cálcio^{45, 19}. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Petrielli.,³² que submeteu o pó da concha de ostra ao mesmo tratamento térmico.

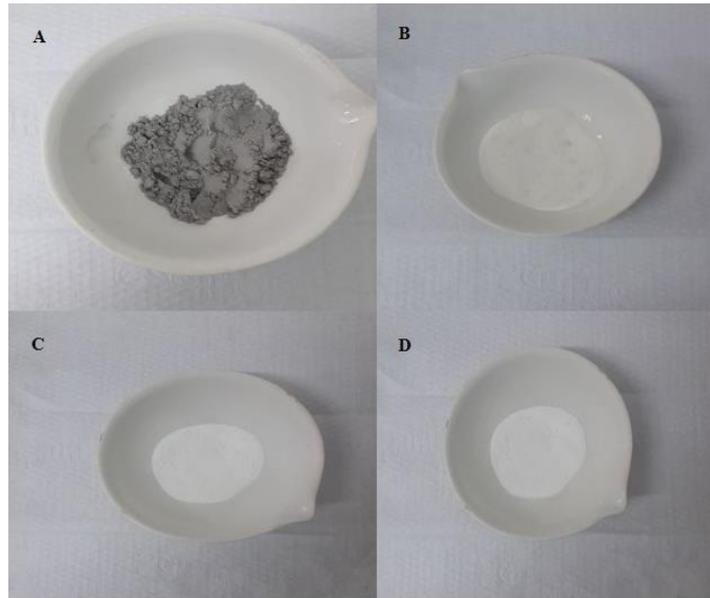


Figura 3. Sequência de cores observadas do pó da concha de ostra exposto a temperaturas : A 500°C, B 800°C, C 900°C, D 1000°C.

Tamanho médio das partículas

A Tabela 2 apresenta a seleção das partículas do pó da concha de ostras e os resultados referentes ao tamanho médio das partículas das amostras após a calcinação nas temperaturas de 500,800, 900 e 1000° C.

Vários fatores influenciam na qualidade da obtenção de CaCO_3 e CaO , onde um deles é o tamanho das partículas utilizadas para calcinação. Na indústria de processamento de materiais, a redução da partícula tem como objetivo aumentar a área de superfície afim de aumentar a taxa de reação. Assim, a taxa de combustão de partículas sólidas é proporcional à área apresentada ao gás, embora vários fatores secundários também possam estar envolvidos, como a porosidade, densidade e forma dos grânulos. Amostras com granulometria diferentes também interferem na calcinação, pois, tende a segregar-se dificultando o contato do ar quente de maneira uniforme com a amostra. As partículas menores concentram-se na parte inferior do forno, logo encontra-se menos exposto ao contato térmico, influenciando diretamente na qualidade do produto final ^{45,44,15}.

O tamanho médio das partículas selecionadas do pó da casca de ostra foi de 250 e 125 μm , da amostra calcinada a 500°C foi de 125 e 53 μm , as amostras calcinadas a 800, 900 e 1000°C tiveram um diâmetro médio de 53 μm . O CaCO_3 comercial apresenta 98% de pureza, com tamanho médio de partícula ≤ 50 μm , tendo como referência esse diâmetro, as partículas da amostra calcinada a 500°C aproximaram-se desse resultado, entretanto a heterogeneidade

das partículas do pó da concha de ostra, bem como da amostra calcinada a 500°C podem influenciar no teor dos compostos que pretende-se obter.

Tabela 2. Distribuição granulométrica do pó da casca de ostra *Crassostrea* spp submetida a diferentes temperaturas

| Amostras | Tamanho médio das partículas |
|--------------------|------------------------------|
| Pó da concha | 250µm/125µm |
| Calcinada a 500°C | 125µm/53µm |
| Calcinada a 800°C | 53µm |
| Calcinada a 900°C | 53µm |
| Calcinada a 1000°C | 53µm |

Determinação do teor de óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO₃)

A determinação do teor de carbonato de cálcio e óxido de cálcio nas amostras foi obtido através do método titulométrico complexométrico, tendo seus resultados apresentados na Figura 4.

O teor de CaCO₃ foi determinado somente na amostra calcinada a 500°C, pois segundo a literatura é a temperatura ideal para obtenção desse composto, temperaturas acima de 500°C podem comprometer o material com possível formação de óxido de cálcio²². Nessa amostra determinou-se 94,59% de CaCO₃. Hamester et al.,²⁰, Yoon et al.,⁵⁰ e Gim-Lim et al.,¹⁷ encontraram na composição da casca da ostra aproximadamente 96%, uma porcentagem maior, embora não significativa.

A amostra calcinada a 500°C e após aquecida a temperaturas mais elevadas demonstraram valores diferentes de CaO. A temperatura utilizada na obtenção dos produtos e o valor de CaO são diretamente proporcionais, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a quantidade desse composto nas amostras, assim, pode-se inferir que os valores ficam maiores com o aumento da temperatura, sugerindo que o cálcio nas cascas de ostras existe sob a forma de CaO após o aquecimento; isso ocorre devido a decomposição química do carbonato de cálcio da concha. Esse fenômeno é conhecido como calcinação, que resulta na formação de dois produtos, óxido de cálcio e dióxido de carbono CO₂³⁸.

O tratamento térmico a 1000°C obteve melhor teor de CaO com 88,33%. Hamester et al.,²⁰ determinou 98,2% no pó da concha de ostra submetido ao mesmo tratamento térmico. O

remanescente 9,87%, pode ter sido liberado sob a forma de CO_2 , bem como outros minerais podem estar contido na amostra, considerados impurezas do próprio material, corroborando com os dados da literatura ^{31, 50, 17}, que relatam elementos traços na composição. O teor desses compostos está relacionado diretamente com a temperatura, pH e salinidade variando a concentração de acordo com o meio em que habitam ^{1, 46}.

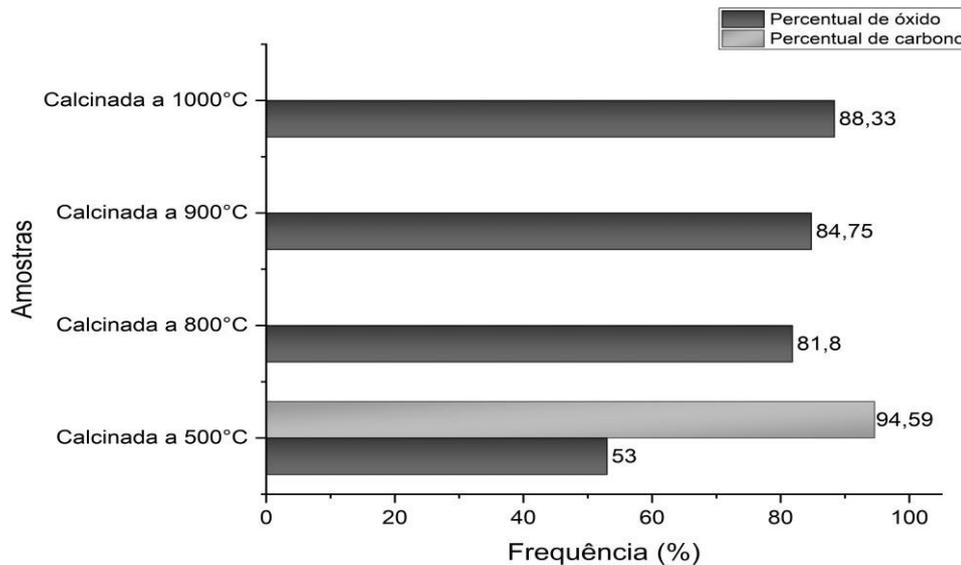


Figura 4. Teor de óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO_3) nas amostras do pó da casca de ostras calcinadas a diferentes temperaturas.

Análise por Espectroscopia de absorção no infravermelho

As análises por espectrometria no infravermelho (IV) em pastilhas de KBr, foram realizadas com amostras obtidas do processo de calcinação a diferentes temperaturas. A sobreposição de bandas do espectro de infravermelho é demonstrada na figura 5.

As atribuições dos modos vibrações observadas nos espectros no infravermelho nas amostra do PCO calcinada a 500°C, foram as seguintes: 562, 708 , 875, 1812, 2125, 2500 e 2875 /3000 cm^{-1} . O padrão de carbonato de cálcio comercial encontrado por Silva e Debacher.,⁴⁰ apresentou bandas de absorção em 712, 873 e 1420 cm^{-1} , já Rujitanapanich et al.,³⁵ observou bandas de absorção em 1496, 854 e 713 cm^{-1} , todavia essa faixa de absorção encontrada na amostra a 500°C é similar aos padrões de calcita, um mineral de composição carbonática com absorção em e 712/700, 874 e 1420 cm^{-1} , além de ter absorção bem característica em comprimento de onda entre 2500-2550, um dos mesmos encontrados no PCO calcinado a 500°C. Como evidenciado pelos resultados, há CaCO_3 na amostra calcinada a

500°C. As outras áreas de absorção observadas indicam outros minerais residentes em quantidade trivial^{24,17}.

As atribuições dos modos vibrações observadas nos espectros no infravermelho nas amostras do PCO calcinada a 800°C são bem semelhantes a da amostra calcinada a 500°C e foram as seguintes: 875, 1125, 1416, 1812, 2500, 2875/3000 e 3645 cm^{-1} . Esse resultado indica que essa temperatura ainda não é ideal para a decomposição total do carbonato.

A amostra calcinada a 900°C apresentou bandas de absorção em 875, 1125, 1416 e 3645 cm^{-1} . A amostra exposta a 1000°C apresentou bandas de absorção em 1125, 1416 e 3645 cm^{-1} , observa-se nessa amostra a remoção total do carbono através do espectro de infravermelho sem a presença de bandas características de carbonato, contudo, ainda se observa a presença de grupo funcional referente a impureza. O padrão de absorção do CaO comercial encontrado por Rujitanapanich et al.,³⁶ e por Namduri e Nasrazadani,²⁸ foi de 1416 e 3645 cm^{-1} , corroborando com o padrão encontrado na amostra expostas a 1000°C.

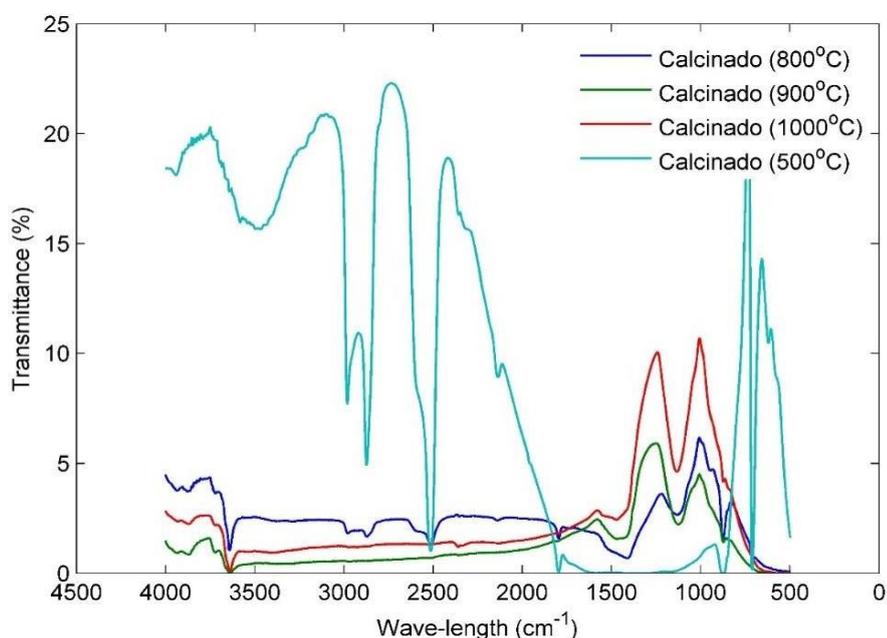


Figura 5. Espectro de absorção no infravermelho sobreposto das amostras calcinadas na faixa de 4.500 a 500 cm^{-1}

Determinação da isoterma de sorção

O conteúdo de umidade de equilíbrio do carbonato de cálcio foi obtido experimentalmente através do método estático gravimétrico a diferentes níveis de temperatura e atividade de água, sendo seus resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados experimentais das isotermas de adsorção do carbonato de cálcio* em função da temperatura (T) e atividade de água (a_w). * Resultados da média e do desvio padrão da triplicata, T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), a_w é a atividade de água (adimensional) e X_e é a umidade de equilíbrio (kg/kg, b.s.).

| T | a_w | X_e |
|-----|---------|---------|
| 30 | 0,00000 | 0,00000 |
| | 0,04700 | 0,00130 |
| | 0,16770 | 0,00230 |
| | 0,35740 | 0,00201 |
| | 0,57110 | 0,00301 |
| | 0,75490 | 0,00703 |
| 45 | 0,00000 | 0,00000 |
| | 0,05435 | 0,00170 |
| | 0,18327 | 0,00301 |
| | 0,37700 | 0,00301 |
| | 0,58480 | 0,00400 |
| | 0,76240 | 0,01940 |
| 60 | 0,00000 | 0,00000 |
| | 0,06210 | 0,00170 |
| | 0,19860 | 0,00201 |
| | 0,39560 | 0,00201 |
| | 0,59860 | 0,00301 |
| | 0,76910 | 0,00301 |

Como pode ser observado na Tabela 3, o conteúdo de umidade de equilíbrio encontra-se na faixa de 0,000 e 0,01940 kg/kg b.s., para a faixa de atividade de água considerada. Os dados das isotermas de adsorção do carbonato de cálcio indicam características de produtos com baixo conteúdo de água, em altos níveis de atividade de água (curvas tipo V)^{5, 8}. Além disso, não foi observado um incremento do conteúdo de umidade de equilíbrio quando a atividade de água aumenta e, para cada nível de atividade de água foi observado uma diminuição do conteúdo de umidade de equilíbrio quando a temperatura aumenta. Este material está composto em sua maioria por minerais e insipientes e, a baixas temperaturas, quando a

pressão de saturação é pequena no sistema, favorece que os produtos tenham melhor capacidade de absorção de água ^{2,33}.

Modelagem das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do carbonato de cálcio às temperaturas de 30, 45 e 60 °C foram simuladas empregando modelos teóricos e empíricos, conforme descrito no item ##, sendo que os resultados dos parâmetros de ajuste dos modelos e sua avaliação estatística são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados dos parâmetros dos modelos e validação estatística na simulação das isotermas de adsorção do carbonato de cálcio.

| Modelos | Parâmetros | Temperatura (°C) | | |
|-----------|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 30 | 45 | 60 |
| GAB | X_m | 4,863 | 0,803 | 0,410 |
| | C | 0,078 | 1,165 | 0,507 |
| | K | 0,205 | 0,180 | 0,022 |
| | R^2 | 0,898 | 0,813 | 0,861 |
| | $RMSE$ | $9,870 \times 10^{-4}$ | $3,830 \times 10^{-3}$ | $7,740 \times 10^{-4}$ |
| Oswin | a | $3,415 \times 10^{-3}$ | $3,210 \times 10^{-3}$ | $2,522 \times 10^{-3}$ |
| | b | 0,572 | 1,532 | 0,165 |
| | R^2 | 0,953 | 0,982 | 0,981 |
| | $RMSE$ | $6,880 \times 10^{-4}$ | $1,548 \times 10^{-3}$ | $1,950 \times 10^{-4}$ |
| Henderson | a | 1,235 | 0,370 | 1,229 |
| | b | 730,695 | 6,211 | 1216,047 |
| | R^2 | 0,933 | 0,981 | 0,840 |
| | $RMSE$ | $8,250 \times 10^{-4}$ | $1,674 \times 10^{-3}$ | $8,790 \times 10^{-4}$ |

Estes resultados estatísticos mostram um coeficiente de determinação entre 0,813 e 0,982, indicando uma concordância satisfatória entre os valores experimentais e os calculados para alguns modelos. Os intervalos de confiança para os parâmetros dos modelos foram com um nível de confiança de 95%. Entre todos os modelos, o que mostrou uma representação satisfatória das isotermas de adsorção do carbonato de cálcio foi o de Oswin. Já os modelos de GAB e Henderson mostraram uma simulação não satisfatória. Os ajustes dos modelos podem ser vistos graficamente na Figura 6. Em termos gerais, o modelo de Oswin pode ser usado para representar as isotermas de sorção e determinar as propriedades termodinâmicas de sorção na faixa de temperatura estudada.

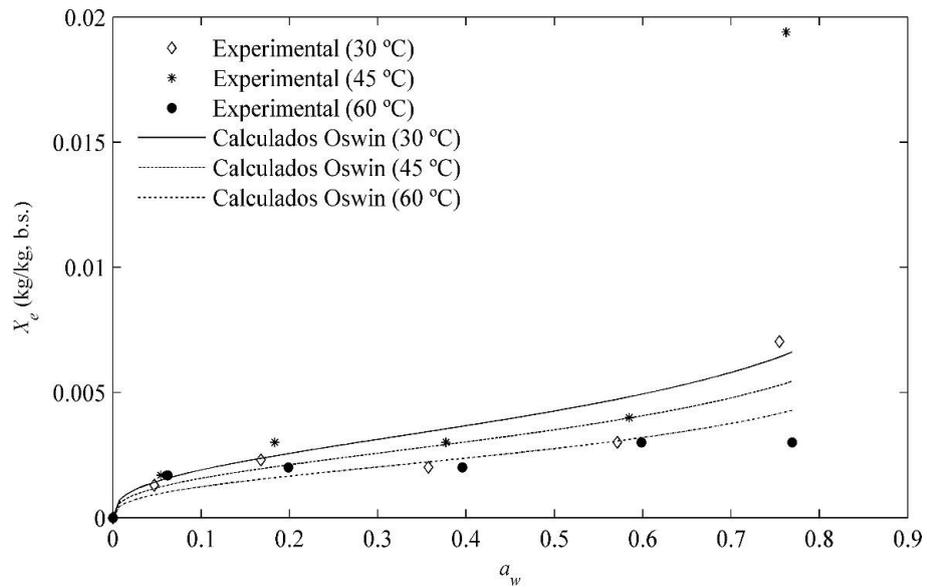


Figura 6. Dados experimentais e calculados das isotermas de adsorção do carbonato de cálcio com o melhor modelo de ajuste.

Propriedades termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas de sorção da água para o carbonato de cálcio foram determinadas através da linearização da atividade de água com respeito à temperatura Equação (9) usando os parâmetros de ajuste do modelo de Oswin. Os resultados obtidos das propriedades são mostrados nas Figuras (7) – (8) em função da umidade equilíbrio.

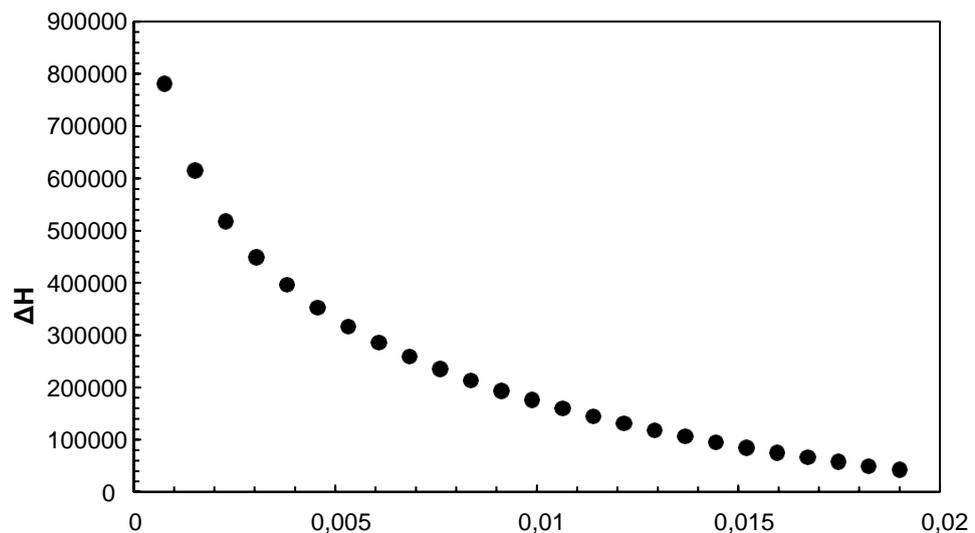


Figura 7. Entalpia diferencial de sorção de água do carbonato de cálcio.

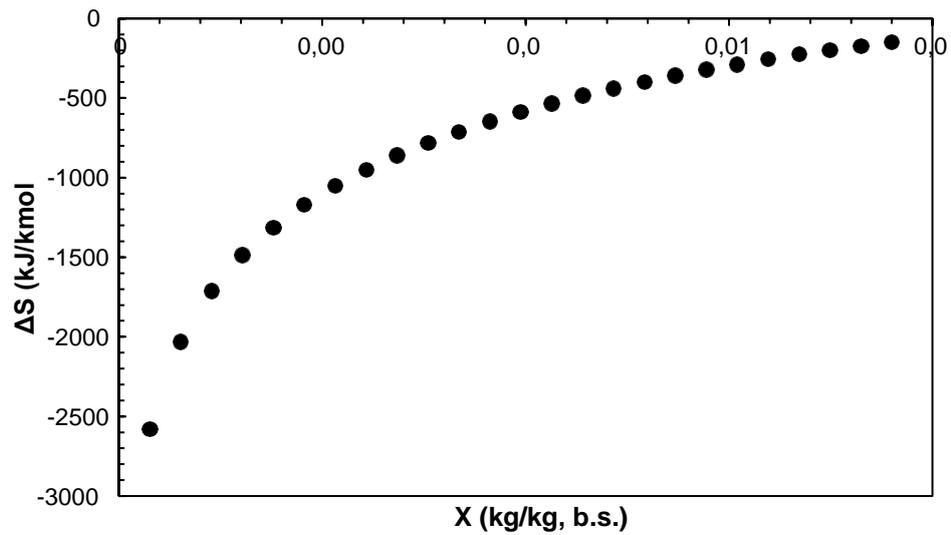


Figura 8. Entropia diferencial de sorção de água do carbonato de cálcio.

Na Figura 7, um valor máximo é encontrado nas curvas, o que indica a localização da água ligada e o grau em que a interação água-sólido é maior do que a interação das moléculas de água. Neste ponto, a entalpia diferencial (ΔH) para adsorção foi de 78000 kJ/mol corresponde à $X_e = 0,0038$. Os valores máximos de ΔH foram encontrados na faixa de teor de umidade de equilíbrio de 0,0038 a 0,0129 kg/kg, b.s., sendo estes locais os mais homogêneos em termos de energia e, portanto, mais estável para mudanças de a_w no material em um processo de desidratação

Na Figura 8, a entropia integral (ΔS , kJ/mol K) que pode ser interpretada qualitativamente em termos da desordem das moléculas adsorvidas Rizvi.,³⁴ mostrou valores na faixa de -2575 – -147 kJ/mol K. Os valores mínimos de ΔS foram encontrados no intervalo de umidade de equilíbrio de 0,0008 a 0,0190 kg/kg, b.s, sendo estes valores considerados como a faixa de maior estabilidade energética das moléculas de água no material. De acordo com Hill et al.,²¹ a entropia integral mínima pode ser interpretada como o teor de umidade requerido para formar uma monocamada, devido à monocamada corresponder a um pequeno número de configurações no sistema.

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstraram que o cálcio pode ser obtido das cascas de ostras de forma eficiente por meio da incineração em forno mufla utilizando temperaturas estabelecidas, fornecendo fontes de cálcio distintas com teor significativo, entretanto, esses resultados podem ser otimizados, tendo em vista que a seleção adequada do tamanho das partículas para a calcinação aumenta o teor dos produtos. A presença de elementos traços também podem influenciar na quantidade desses compostos, porém se faz necessário a utilização de outras técnicas analíticas para a confirmação.

O carbonato de cálcio representou através das isotermas de sorção, um produto com baixo conteúdo de água, indicando boa conservação com pequenas chances de sofrer contaminação microbológica e o modelo Oswin apresentou melhores ajustes aos dados experimentais, podendo representar satisfatoriamente as isotermas de sorção para o carbonato de cálcio.

Esses resultados permitem afirmar que os produtos obtidos apresentam qualidade satisfatória, indicando o potencial de aproveitamento de um material considerado resíduo oriundo da biodiversidade litorânea, além de refletir na diminuição do impacto ambiental gerado pela quantidade desse bioresíduo descartado de forma indevida.

REFERÊNCIAS

1. Almeida, M. J.; Moura, G.; Pinheiro, T.; Machado, J.; Coimbra, J.; *Aquat. Toxicol.* **1998**, *40*, 323.
2. Al-muhtaseb, A. H.; Mcminn, W. A. M.; Magee, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders: Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, v. 61, n. 3, p. 297-307, **2004**.
3. AOAC. Official methods of analysis Gaithersburg: AOAC International **2007**.
4. Asha, K.K.; Anandan . R.; Mathew. S., Lakshmanan, P.T. Biochemical profile of oyster *Crassostrea madrasensis* and its nutritional atributes. *Egyptian Journal of Agricultural Research*, **2014**.
5. Barbosa-Cánovas, G. V.; Fontana, J. A.; Schmidt, S. J.; Labuza, T. P. Water activity in foods: fundamentals and applications. ed. Ames: Blackwell Publishing Profesional, **2007**.
6. Basu, S.; Shivhare, U. S.; Mujumdar, A. S. Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. *Drying Technology*, v. 24, n. 8, p. 917-930, **2006**.
7. Bessey , G.E.. The visible change in concrete or mortar exposed to high temperatures. In:Investigations on building fires, Part 2.National Building Studies, Technical Paper. Lodon, **1950**.
8. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Troller, E. On the theory of van der waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723-1732, **1940**.
9. Cano-Higuita, D. M.; Villa-Vélez, H. A.; Tel-Romero, J.; Váquiro, H. A.; Telis, V. R. N. Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. *Food and Bioproducts Processing*, v. 93, n. Supplement C, p. 19-28, **2015**.
10. Chittur, K.K. FTIR/ATR for protein adsorption to bioaterial surfaces. *Biomaterials*,v.19,n.4,p.357-369,**1998**.
11. Epagri. Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural do Estado de Santa Catarina. Estudo da Viabilidade Técnica, econômica e financeira de implantação de unidade de beneficiamento de mexilhão, **2007**.
12. Fujita.T. et al. Increase of bone mineral density by calcium suplementy with oyster shell electrolysate. *Bone Miner*, v.11, p.85-91, **1990**.

13. Galasso, C.; Corinaldesi, C.; Sansone, C. Carotenoids from Marine Organisms: Biological Functions and Industrial Applications. Pubmed, **2017**.
14. Garcia, C. F.; Moyano, P. C.; Pedreschi, F. Enthalpy-Entropy Compensation for Water Loss of Vegetable Tissues during Air Drying. *Drying Technology*, v. 26, n. 12, p. 1563-1569, **2008**.
15. Garcia-Labiano, F.; Abad, A.; De Diego, L.F.; Gayan, P.; Adanez, J. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations. *Eng. Sci*, **2002**.
16. García-Pérez, J. V.; Cárcel, J. A.; Clemente, G.; Mulet, A. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *LWT - Food Science and Technology*, v. 41, n. 1, p. 18-25, **2008**.
17. Gil-Lim Y, Byung-Tak K, Baek-Oon K, Sang-Hun H. Chemical-mechanical characteristics of crush oyster shell. *Waste Management* **2003**; 23: 825-34.
18. Goula, A. M.; Karapantsios, T. D.; Achilias, D. S.; Adamopoulos, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, v. 85, n. 1, p. 73-83, **2008**.
19. Guimarães, José Epitácio Passos. A cal - fundamentos e aplicações na engenharia civil: fundamentos e aplicações no engenharia civil. São Paulo: PINI, **1997** 285 p
20. Hamester, M.R.R.; Balzer, P.S.; Becker, D. Characterization of Calcium Carbonate Obtained from Oyster and Mussel Shells and Incorporation in Polypropylene. *Materials Research*, **2012**.
21. Hill, T. L.; Emmett, P. H.; Joyner, L. G. Calculation of thermodynamic functions of absorbed molecules from adsorption isotherms measurements: nitrogen on graphon. *Journal of Chemistry Physics*, v. 73, p. 5102-5107, **1951**.
22. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da municipal, Rio de Janeiro, v. 42, p.1-39, **2014**
23. Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo, **2008**.
24. Kwon, H.; Chan-Won, L.; Byung-Sei, J.; Jon-Do, Y.; Koopman, B.; *Resour. Conserv. Recycl.* **2004**, 41, 75.
25. Monaco. P. A. V. L. et al. Conchas de ostras e cascas de ovos moídas como corretivos da acidez do solo/oysters and egg shells ground for correction of soil acidity. *Revista Engenharia na Agricultura*, 23(6), 584. **2015**.

26. Monaco. P. A.V.L. et al. Utilização do farelo de conchas de vôngole na adsorção de fósforo e como corretivo de acidez no solo. *Engenharia Agrícola*, v. 32, n. 5, p. 866-874, **2012**.
27. MPA - Ministério da pesca e aquicultura. *Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura*, **2011**.
28. Namduri, H.; Nasrazadan, S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. *Corrosion Science*, **2008**.
29. Nishida, A. K., Nordi, N. Alves, R. R. N. Aspectos socioeconômicos dos catadores de moluscos do litoral paraibano, Nordeste do Brasil. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, 8 (1). **2008**.
30. Nunes, L.C.C.; Santana, A.K.M.; Sobrinho, J.L.S.;Roca, M.F.;Lima,E.Q.;Neto,P.J.R. Obtenção de comprimidos contendo cálcio de conchas de ostras:pré-formulação e biodisponibilidade comparativa. *Acta Sci.Health Sci*, **2006**.
31. Paula, C.D.; Barros,F.J.S.; Correia, L.M;Vieira,R.S. Avaliação de catalisador a base de conchas de ostras para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial. *Holos*, **2017**.
32. Petrielli, F.A.S. Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **2008**.
33. Prachayawarakorn, S.; Soponronnarit, S.; Wetchacama, S.; Jaisut, D. Desorption isotherms and drying characteristics of shrimp in superheated steam and hot air. *Drying Technology*, v. 20, n. 3, p. 669-684, **2002**.
34. Rizvi, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. *Engineering Properties of Foods*. Boca Raton: Taylor & Francis, **2005**. cap. 7, p.259-346.
35. Peng, G.; Chen, X.; Wu, W.; Jiang, X. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *Journal of Food Engineering*, v. 80, p. 562 – 567, 2007.
36. Rujitanapanich, S.;Kumpapan, P.;Wanjanoi, P. Synthesis of hydroxyapatite from oyster shell via precipitation. *Energy Procedia*, **2014**.
37. Sablani, S. S.; Baik, O.-D.; Marcotte, M. Neural networks for predicting thermal conductivity of bakery products. *Journal of Food Engineering*, v. 52, n. 3, p. 299-304, **2002**.
38. Sawai, J.; Shiga, H.; Kojima,H. Kinetic analysis of the bactericidal action of heated scallop-shell powder. *International Journal of Food Microbiology*,**2001**.
39. Shahidi, F.; Janakkamil, Y.V.A. Enzymes from fish and aquatic invertebrates and their application in the food industry. *Trends in Food Science e Technology*. Vol. 12, pp.

- 435-464, **2001**.
40. Short, N.R.; Purkiss, J. A.; Guise, S. E. Assessment of fire damaged concrete using colour image analysis. *Construction and Building Materials*. V 15, **2001**.
 41. Silva, D.; Debasher, N. A. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 5, **2010**.
 42. Silva, I.R.; Pereira, L.C.; Guimarães, D.O.; Trindade, W.N.; Costa, R.M. Environmental Status of Urban Beaches in São Luís (Amazon Coast, Brazil) *Journal of Coastal Research*, Special Issue 56, **2009**
 43. Simal, S.; Femenia, A.; Castell-Palou, Á.; Rosselló, C. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. *Journal of Food Engineering*, v. 80, n. 4, p. 1293-1301, **2007**.
 44. Soares, B. D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. Tese de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, **2007**.
 45. Suleiman, I.E.; Abubakar, A.; Otuoze, H.S.; Suleiman, M.A.; Momoh, R.O.; Aliyu, S.N. Effects of particle size distribution on the burn ability of limestone. *Journal of practices and technologies*, **2013**.
 46. Thorn, K.; Cerrato, R. M.; Rivers, M. L.; *Biol. Bull.* **1995**, 188, 57.
 47. Timmermann, E. O.; Chirife, J.; Iglesias, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters?. *Journal of Food*, 2001.
 48. Vidal, M. F. Panorama da piscicultura do nordeste-Caderno setorial ETENE. Banco do nordeste/nov. **2016**.
 49. Yavuz, H.; Demirdaga, S.; Caran, S. Thermal effect on the physical properties of carbonate rocks. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, **2009**.
 50. Yoon, G-L ; Kim, B.T.; Kim, B.O.; Ham, S.H. Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell. Coastal & Harbor Engineering Research Division, Korea Ocean Research & Development Institute, **2003**
 51. Yoon, G-L.; Yoon, W. Y.; Chaes, K. Shear strength and compressibility of oyster shell and mixtures. *Journal Environmental Earth Sciences*. Heidelberg, Berlin, Germany. **2009**.
 52. Yuzer, N.; Akoz, F.; Ozturk, L.D.; Compressive strength -color change relation in mortars at high temperature. *Cement and concrete Research*, **2004**.

ANEXO

NORMAS DO PERIÓDICO QUÍMICA NOVA

Organização do manuscrito

Os manuscritos deverão apresentar clareza e concisão. A seção *Introdução* deverá identificar de forma clara e breve, utilizando-se de referências relevantes, a natureza do problema sob investigação e o conhecimento prévio a respeito dele. Revisões extensas da literatura não serão aceitas.

A seção *Parte Experimental* pode preceder ou vir após a seção *Resultados e Discussão*, mas devem ser necessariamente separadas. A seção *Conclusões*, que resumirá brevemente as principais conclusões do trabalho, deverá ser disposta logo após a seção *Resultados e Discussão*.

A parte experimental do manuscrito deve descrever os experimentos de maneira suficientemente detalhada para que outros pesquisadores possam reproduzi-los. O grau de pureza dos materiais utilizados deve ser fornecido, bem como todas as quantidades utilizadas. A descrição de procedimentos já estabelecidos não é necessária. A instrumentação utilizada só deve ser descrita caso não seja padrão. Deve-se referir a instrumentos disponíveis comercialmente a partir de suas marcas e modelos.

Todos os compostos novos devem ser completamente caracterizados, incluindo dados espectroscópicos e análises elementares. Espectros de massas de alta resolução poderão substituir análises elementares caso sejam acompanhados de provas inquestionáveis da pureza da amostra (pontos de fusão, cópias dos espectros RMN, etc.). Para compostos sintetizados em formas enantiomericamente puras ou enantiomericamente enriquecidas, sua rotação específica deverá ser fornecida. Nos casos em que o excesso enantiomérico for determinado por técnicas cromatográficas e/ou espectroscópicas, as cópias dos cromatogramas e/ou espectros devem ser incluídas no Material Suplementar (ver seção *Material Suplementar*).

Muitas publicações de Química Teórica e/ou Computacional utilizam rotinas baseadas em métodos bem documentados, sejam semi-empíricos ou *ab initio*. Neste caso é suficiente citar a variante utilizada, referindo-se a publicações importantes nas quais os métodos foram desenvolvidos, e o programa de computador utilizado, indicando brevemente as modificações realizadas pelo autor.

É de responsabilidade dos autores a obtenção de permissões para reprodução de gráficos e imagens retiradas de outros periódicos. Essas permissões para reprodução devem ser enviadas

no momento da submissão, juntamente com os outros arquivos do manuscrito. A reprodução deve também ser informada nas respectivas legendas.

Os Editores poderão solicitar a revisão do idioma do manuscrito em qualquer etapa do processo de avaliação do manuscrito. Neste caso, os autores deverão apresentar um certificado de revisão por empresa/profissional especializado, que deve ser submetido pela plataforma ScholarOne no momento da submissão da versão revisada do manuscrito.

2.3 Preparo dos manuscritos

Geral

Deve-se utilizar a fonte Times New Roman, tamanho de 12 pt e cor preta. O espaçamento entre linhas deve ser de 1,5×. As páginas devem ser numeradas consecutivamente, no canto inferior direito. As linhas e os títulos e subtítulos das seções não devem ser enumerados. Os títulos das seções devem ser escritos em negrito e caixa alta, os subtítulos apenas em negrito e os subsubtítulos apenas em itálico.

O Material Suplementar deve ser o último elemento do manuscrito, e deve conter informações relevantes e complementares àquelas já apresentadas no manuscrito (ver seção Material Suplementar).

Detalhes

A primeira página deverá conter o *graphical abstract* (ver seção *Graphical Abstract*), título do trabalho, em negrito e caixa alta, nome dos autores em negrito e endereço. Se o endereço onde o trabalho foi conduzido é diferente do endereço atual de qualquer um dos autores, uma nota de rodapé indicando a posição atual pode ser incluída. Havendo autores com diferentes endereços, estes deverão ser listados em sequência e indicados utilizando-se letras sequenciais. **Um exemplo:**

José A. Benício^a, Maria C. Cavalcante^b e João D. de Almeida^{a,*}

^aDepartamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá - PR, Brasil

^bDepartamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 05508-000 São Paulo - SP, Brasil

*e-mail: jalmeida@dq.uem.br

Como mostra o exemplo, o autor para correspondência deverá ser indicado com asterisco (*) e seu e-mail colocado logo abaixo dos endereços. A menor unidade do endereço deve ser o

departamento. Em seguida devem ser indicados a faculdade/instituto, a universidade, o CEP, a cidade, o estado e o país. Laboratórios, programas de pós-graduação e cursos não devem ser inclusos no endereço. A segunda página deverá conter o título e o resumo do trabalho, ambos em inglês, com no máximo 200 (duzentas) palavras, e a indicação de 3 a 5 palavras-chave (keywords), também em inglês. O texto deve se iniciar a partir da terceira página do manuscrito. Ao longo do texto, o autor deve se atentar às seguintes regras:

- Palavras em língua estrangeira (inglês, francês, latim, etc.) deverão ser escritas em itálico.
- Nomes científicos de espécies devem ser escritos em itálico, com a primeira letra do nome em caixa alta.

Alguns exemplos:

... os experimentos foram realizados *in situ*;
 A bactéria *Escherichia coli*...

O tratamento dos dados foi realizado a partir do *software* Origin;

- Todas as unidades devem ser separadas dos valores por um espaço simples (inclusive o grau Celsius). A mesma regra é válida para o caso de unidades em sequência.

Alguns exemplos:

10°C;

15mg L⁻¹ (evitar mg/L);

10 m s⁻² (evitar m/s²);

Atenção: Toda a nomenclatura utilizada deverá ser consistente, clara e de acordo com as regras estabelecidas por entidades apropriadas, como IUPAC, *International Union of Biochemistry*, *Abstracts Service*, *Nomenclature Committee of the American Chemical Society*, entre outras. Símbolos e unidades deverão seguir as recomendações da IUPAC. Os autores devem evitar o uso de unidades que não fazem parte do SI.

Normas para elementos gráficos e tabelas

Gráficos e Figuras: textos, nomes dos eixos e quaisquer outros elementos textuais que acompanham os elementos gráficos devem ser consistentes ao longo de todo o trabalho em relação à fonte, ao tamanho da fonte, ao espaçamento e à cor. Para elementos gerados por computador, deve-se evitar planos de fundo ou sombreamento.

Fórmulas estruturais e equações químicas: todas as estruturas químicas ou equações devem ser escritas utilizando a mesma fonte ao longo do manuscrito.

Equações: as equações devem ser escritas utilizando-se um editor de equações (MathType, Equation, entre outros) e devem ser numeradas sequencialmente ao longo do manuscrito.

Fotografias: As fotografias devem apresentar contraste e não devem ser montagens. Caso haja necessidade de uma escala, ela deve ser desenhada sobre a figura e não abaixo. Não serão aceitas fotografias de equipamentos comerciais.

Tabelas: as tabelas devem ser formatadas de modo a fornecer informações diretas ao leitor. Sombreamentos e negritos devem ser evitados. Qualquer informação extra deve vir abaixo da tabela, na forma de nota de rodapé, utilizando-se as letras a, b, c e assim por diante.

Graphical abstract (em inglês): O *graphical abstract* deve resumir o conteúdo do trabalho de forma concisa e dedicada a capturar a atenção de um público amplo. O autor deve apresentar uma figura nova, usando como parâmetro uma estrutura chave, uma reação, uma equação, um conceito, um gráfico, um teorema, entre outras possibilidades. Recomenda-se que seja de caráter artístico e possua cores diversas. Não serão aceitas fotos de equipamentos comerciais. Atenção: a imagem deve possuir alta resolução (em formato .tiff, .jpg ou qualquer outro de ampla utilização que possa ser editado) e tamanho de 4 cm de altura por 8 cm de largura [**os elementos textuais devem ser legíveis nessas dimensões**]. Junto com o *graphical abstract*, o autor deverá enviar um texto explicativo em inglês (em arquivo .txt, .rtf ou .doc) de, no máximo, 3 linhas.

Normas para citações e lista de referências

Os elementos gráficos e as tabelas devem ser numeradas e citadas no texto, utilizando-se a primeira letra em caixa alta. Não se deve abreviar as citações.

Alguns exemplos:

... como pode ser verificado na Tabela 1.
 A Figura 3 mostra o sistema utilizado...
 (Tab. 1, Fig. 1 e quaisquer outras abreviações dos títulos dos elementos não devem ser utilizadas)

As citações de referências devem ser feitas de forma consecutiva, na forma numérica sobrescrita (sem parênteses ou colchetes), sempre após a pontuação, quando houver. Citações de duas ou mais referências devem ser separadas por vírgulas. Citações de três ou mais referências consecutivas devem ser agrupadas, utilizando-se o hífen (-). Não utilizar espaços entre as citações ou entre a citação e o caractere sobre o qual está posicionada.

A Química Nova não publica notas de rodapé. Quaisquer notas do autor devem ser inclusas na lista de referências e, no texto, devem seguir o mesmo padrão das citações, mantendo inclusive a sequência numérica.

Alguns exemplos:

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura.^{3,7,8} Existe extensa literatura a respeito do sistema utilizado,⁹⁻¹² bem como das propriedades dos materiais empregados.¹³ salicilato de sódio,¹⁻³ Nishide *et al.*,⁴ ... pela redução do ácido crômico,^{4-8,12}
(Três ou mais referências consecutivas devem ser citadas utilizando-se o hífen)

Na seção Referências, as abreviações dos títulos de periódicos devem estar de acordo com as definidas no Chemical Abstracts Service Source Index (ver <http://cassi.cas.org>). Caso o periódico não esteja listado no CASSI, o título deve ser escrito por extenso.

As normas para o ano, o volume e as páginas seguem abaixo para diversos tipos de literaturas. A pontuação, os espaçamentos, os negritos e os itálicos devem ser verificados com atenção. Manuscritos com referências fora das normas da revista serão reenviados ao autor até que os erros sejam verificados e corrigidos.

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; *J. Indian Chem. Soc.* **1990**, *67*, 518.
2. No caso especial da revista citada não ser de fácil acesso, é recomendado citar o seu número de Chemical Abstract, como segue:
Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol.* **1976**, *19*, 708. (CA 85:78051s).
3. Caso o trabalho tenha doi, mas não a referência completa, citar DOI da seguinte maneira:
Vidotti, M.; Silva, M. R.; Salvador, R. P.; de Torresi, S. I. C.; Dall'Antonia, L. H.; *Electrochimica Acta* (2007), doi:10.1016/j.electacta.2007.11.029.
4. É recomendado o uso de referências compostas na medida do possível, em lugar de uma lista de referências individuais. O estilo das referências compostas é o seguinte: Varela, H.; Torresi, R. M.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 665; Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 123; Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 473.

Patentes:

Devem ser identificadas da seguinte forma (na medida do possível o número do Chemical Abstracts deve ser informado entre parênteses).

5. Hashiba, I.; Ando, Y.; Kawakami, I.; Sakota, R.; Nagano, K.; Mori, T.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 79 73,771 **1979**.(CA 91:P193174v)
6. Kadin,S.B.; *US pat.* 4,730,004 **1988**. (CA 110:P23729y)
7. Eberlin, M. N.; Mendes, M. A.; Sparrapan, R.; Kotiaho, T.; *Br PI* 9.604.468-3,**1999**.

Livros:

com _____ *editor(es):*

8. Regitz, M. Em *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1990, cap. 2.

sem _____ *editor(es):*

9. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, 1988.

Programas de computação (Softwares):

10. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-93; Program for Crystal Structure Refinement*; Universidade de Göttingen, Alemanha, 1993.

Teses:

11. Velandia, J. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

Material apresentado em Congressos:

12. Ferreira, A. B; Brito, S. L.; *Resumos da 20a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1998.

Páginas Internet:

<http://www.s bq.org.br/jbcs>, acessada em Junho 2001.

Material não publicado:

Para material aceito para publicação: Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, no prelo. Para material submetido mas ainda não aceito: Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, submetido. Para trabalho não publicado ou comunicação pessoal: Magalhães, U. H.; trabalho não publicado ou Magalhães, U. H., comunicação pessoal. Resultados não publicados só poderão ser citados com a permissão explícita das pessoas envolvidas na sua obtenção.

Manuscritos contendo RMN, IV, espectros de massas, etc.

Sempre que um composto é sintetizado ou identificado (novo ou conhecido previamente), é obrigatório o envio de todos os dados espectrais (dados e espectros) como Material Suplementar (ver seção Material Suplementar) no momento da submissão do manuscrito.

Material Suplementar

Esta modalidade foi criada para que o texto principal seja objetivo e contenha o número estritamente necessário de Figuras e Tabelas.

O conteúdo do Material Suplementar (MS) deverá ser colocado no final do trabalho, após a seção REFERÊNCIAS. Quando houver MS, deve ser criada uma seção MATERIAL SUPLEMENTAR, logo após a seção CONCLUSÃO, com a descrição de seu conteúdo. O texto deve também indicar o acesso livre ao MS a partir do website da revista Química Nova (<http://quimicanova.sbq.org.br/>).

Elementos gráficos e Tabelas do Material Suplementar devem ser numeradas sequencialmente, com a letra S após a numeração. Ex: Figura 1S, Tabela 4S, etc.

Apesar de complementar a informação do manuscrito, o MS deve ser um documento completo. Caso sejam usadas referências, elas devem ser listadas ao final do próprio MS e numeradas na forma 1S, 2S, ...

Os Editores poderão solicitar aos autores, em qualquer fase da tramitação, a separação de Material Suplementar.