UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Cinza da Concha do Mexilhão:

Um novo olhar sobre o descarte de resíduo

Greice Conrad Rodrigues Sedrez

Pelotas, 2010

Greice Conrad Rodrigues Sedrez

Cinza da Concha do Mexilhão:
Um novo olhar sobre o descarte de resíduo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do Título de **Mestre em Química** (Área de concentração: **Química**)

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Martins

Pelotas, 2010

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. Jorge Luiz Martins (Orientador)

.....
Prof. Dr. Ricardo Pires dos Santos (Co orientador) - Eng.Computação - UFC – Sobral

.....
Prof. Dr. Edson Holanda Teixeira - FAMED - UFC - Sobral

Aos meus Pais, Carlos e Sirlei, por todo esforço que sempre fizeram para que eu realizasse meus estudos, pelos diversos conselhos que recebi pra que eu não desistisse, pela eterna dedicação e presença na minha vida. Meus velhos, vocês são os melhores.

E, sobretudo, aos amores da minha vida, a minha família, meu marido Márcio e minhas filhas, Manoela e Rafaela, minhas fontes de incentivo e inspiração. Obrigado pela compreensão de muitos minutos de ausência para a realização da dissertação, pelo apoio que me foi oferecido e por serem de fundamental importância na minha vida, saibam que sem vocês essa conquista não teria fundamento. Essa conquista é nossa meus amores!

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao professor Jorge por toda ajuda, orientação e dedicação, para que fosse possível a minha obtenção do título de Mestre.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Material e Catálise, da UFPel, coordenado pelo professor Neftali.

Agradeço a professora Márcia que se dispôs a levar a amostra para Santa Maria pra ser feita a análise através de ICP-OES.

Agradeço ao pessoal de Fortaleza pelo auxiliou e entendimento de algumas questões e desenvolvimento do artigo.

Sem esquecer de agradecer a todos os colegas da segunda turma do Mestrado em Química da UFPEL, pela companhia e pelas amizades feitas (Tuane, Marcinha, Marcelo's, Bia, André... e por ai vai) e também aos professores do PPGQ, pelo aprendizado transferido e claro a secretária Djanira por toda paciência que comigo, sempre teve.

Agradeço a colega Daiane, pelos momentos de conversa, alguns momentos de desabafo e na ajuda pela realização de alguns gráficos.

“Educação gera conhecimento,
conhecimento gera sabedoria e só
um povo pode mudar seu destino.”

Samuel Lima

Resumo

Com a crescente demanda da produção de moluscos marinhos a atividade tem gerado mais de 4000 toneladas anuais de casca (concha) residual, que se caracteriza por ser uma rica fonte de cálcio, mas que não tem sido apropriadamente utilizada. Essa sobra, hoje conhecida como lixo, tem se constituído um problema de âmbito ambiental, pela disposição, geralmente inadequada. Na concepção de propostas de emissão zero, sustentabilidade e responsabilidade sócio-ambiental, é de fundamental importância o desenvolvimento de novas estratégias que possibilitem o uso adequado desse resíduo, pois eles possuem um grande potencial para serem utilizados como parte de matéria prima de vários outros novos produtos, além de gerar contribuição social de destaque pela qualidade dos produtos e com baixo custo. Com a caracterização da cinza da concha do mexilhão é possível perceber a sua equivalência com o óxido de cálcio, presentes em corretivos de acidez, utilizados no solo, porém com uma menor agressão ao meio ambiente. Com base nessas informações podemos nos engajar na política dos “3R”, ou seja, reduzir a emissão de lixo ao meio ambiente, fazendo uma limpeza biológica, reciclar a sobra que por hora não será utilizada, diminuindo o impacto ambiental e com isso reutilizar o resíduo que será transformado em um produto comercializado.

Palavras chave: caracterização, cinza da concha do mexilhão *Perna perna*, análise térmica.

Abstract

By the big growing production of marine molluscs and because their request, this farming activity have been generated more than 4000 shell tones, characterized for been a rich calcium source, but it isn't have been used appropriately. This remainder, known todays like rubbish, have been constituting an environmental problem, usually by inadequate provision. It's primordial importance new development strategies that enable the correct use of this residue, by the zero emission concepcion, sustainability and socio-environmental responsibility because their have a big potencial to be used like part of raw material by other new products, beyond generate social contribution by the quality of products and with a low cost. Cinder featuring by mussel shell it's possible understand the calcium oxide equivalence, present at acidity corrective, used at land, however with a low environment attack. Based on this information, it possible be grounded on the "3R" politic, in other words, reduce the trash emission on the environment, making a biological cleaner, recycles the rest that now aren't been used, decreasing environmental impact, and by this way reusing draff that's going be transformed on a mercantile product.

Keywords: characterization, *Perna perna* mussel shells ashes, thermal analyses.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Equipamento de EDX 16
Figura 2 - Difratômetro de Raio X 17
Figura 3 - Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura 18
Figura 4 – Padrão de difração para o pó da concha do mexilhão
Perna perna in natura 21
Figura 5 – Padrão de difração para o pó das cinzas da concha
do mexilhão Perna perna.....22
Figura 6 – Curvas de TGA e DTA.....23
Figura 7 – Imagem MEV da cinza da concha do mexilhão Perna perna
na magnitude de 900 vezes.....25
Figura 8 - Imagem MEV da cinza da concha do mexilhão Perna perna
na magnitude de 2000 vezes..... 25
Figura 9 - Imagem MEV da cinza da concha do mexilhão Perna perna
na magnitude de 10000 vezes.....26
Figura 10 – Isoterma de adsorção/desorção de nitrogênio das
cinzas da concha do mexilhão Perna perna.....29
Figura 11 – Distribuição do volume de poro acumulado
para o modelo DFT e simulação de Monte carlo.....29
Figura 12 – Distribuição da área superficial para o
modelo DFT e simulação de Monte carlo.....30

ÍNDICE

Agradecimentos..... v
Resumo.....vii
Abstract.....viii
Índice de Figuras.....ix

Introdução e Objetivos.....1

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....4

1. Mexilhão *Perna perna*.....5
1.1 Concha do Mexilhão.....7
1.2 Gestão de Resíduos Sólidos 9
1.2.1 Poluição do Solo.....10
1.3 Destino das Conchas e Questão Ambiental.....11
1.4 Cálcio e a Calagem para o solo.....12
1.5 Corretivos de acidez.....12

CAPÍTULO 2: METODOLOGIAS E PARTE EXPERIMENTAL.....14

2. Preparo da Farinha de Concha do Mexilhão.....15
2.1 Análises Químicas 15
2.1.1 Dispersão de Raio X.....15
2.1.2 Difração de Raio X.....16
2.1.3 Espectroscopia de Infravermelho.....17
2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....17
2.1.5 Porosidade por nitrogênio.....18
2.1.6 Análise Cristalográfica.....19
2.1.7 Análises Térmicas.....19
2.1.8 Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma com Acoplamento Indutivo (ICP-OES).....19

CAPÍTULO 3: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 20

3. Apresentação e discussão dos resultados.....20

3.1 Dispersão de Raio X.....21

3.2 Análises Térmicas.....22

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....24

3.4 Espectrometria de Emissão óptica com Fonte de Plasma com Acoplamento Indutivo (ICP-OES).....26

3.5 Medidas da Área Superficial.....28

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO.....31

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....33

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. Introdução

O mar é um importante fornecedor de alimentos no mundo e principal fonte de proteína para aproximadamente um bilhão de pessoas, daí a relevância da maricultura, especialmente a de pequeno porte, segundo Molnar (2000). Para pelo menos 150 milhões de pessoas a pesca não só é vital para nutrição, como também é uma fonte não desprezível de renda e emprego. Enquanto a aqüicultura cresce 8% ao ano, a criação de gado cresce 3% e a pesca 1,5%. (RANA 1997)

Segundo dados da Federação das Associações de Maricultores em Santa Catarina – FAMASC (2002), temos que no Brasil se cultivam quatro espécies de moluscos (malacocultura): o mexilhão(*Perna perna*), a ostra japonesa (*Crassotrea gigas*), a ostra nativa (*Crassostrea rhizophorae*) e a vieira (*Nodipecten nodosus*). Há também o cultivo de camarões.

Segundo dados da EPAGRI, citados por Vinatea (2000) no ano de 1997, o estado de Santa Catarina foi posicionado como maior produtor de ostras tipo *Crassotrea gigas* e mexilhões *Perna perna,* pois haviam 750 profissionais com uma produção de 7000 toneladas. Já no ano de 2005 a produção de mexilhões *Perna perna* passou de 190 toneladas para 12.000 toneladas. Assim num intervalo de 15 anos notou um crescimento de produção de 63 vezes para o caso de mexilhões. Segundo informações da AMESP – Associação dos Maricultores do Estado de São Paulo, a produção de mexilhões no litoral Norte é de 100t/ano (Assumpção, 1999).

Segundo Vinatea (2000), os impactos ambientais do cultivo de moluscos marinhos são relativamente inócuos, exceto quando há prática intensiva. Os tipos de impacto são: distúrbios das comunidades naturais de fitoplâncton; detoriação da qualidade de água devido à acumulação de objetos; contaminação genética dos estoques selvagens; e introdução de espécies que competem com as já existentes ou transmitem doenças aos estoques naturais. O principal impacto, porém, é a deposição orgânica no fundo dos locais de cultivo.

Em virtude da crescente demanda da ostreicultura no Estado, é necessário que se pratique uma aqüicultura sustentável, e para isso é de primordial importância uma correta destinação dos resíduos, principalmente conchas, gerados por essa atividade. Os efeitos socioambientais da disposição incorreta das conchas já vêm sendo sentidos pela população próxima aos locais de cultivo. Considerando a média de peso das conchas de aproximadamente 70% do peso total do molusco, a estimativa de produção destes resíduos na região de Florianópolis esteja na ordem de 14 mil

toneladas/ano. Se esses dados são representativos da realidade catarinense, faz-se urgente o acompanhamento e a valorização dos danos para se garantir a sustentabilidade do cultivo (MACHADO, 2002)

A busca de alternativas para a utilização das conchas é uma necessidade emergente e a sua utilização como corretivo de acidez, é uma possibilidade viável, como modelo de gestão ecologicamente correta para destinação final dos resíduos, devido ao seu principal componente químico, carbonato de cálcio, as conchas podem receber uma destinação mais nobre.

Assim, as conchas residuárias do consumo de restaurantes constituem um excelente objeto de pesquisas, cujos resultados poderão posteriormente ser estendido para todo estado. Os maricultores respondendo a pesquisas informaram que 39% das conchas coletadas são lançadas ao mar. Outros 22% ou são dispostos em terrenos baldios ou enterrados diretamente na praia (Machado, 2002).

OBJETIVOS

O presente trabalho tem por finalidade apresentar um estudo detalhado com análises e resultados sobre a cinza da concha do mexilhão *Perna perna,* onde há tamanha eficiência e equivalência à corretivos de acidez para o solo e para um possível desenvolvimento de um produto inovador que traria menor agressão ao meio ambiente, produzido a partir de matérias primas que atualmente são rejeitos, transformando o que seria lixo ambiental em produto comercializado, que contribuiria de forma significativa para redução da geração de resíduos, gerando um menor impacto ambiental.

CAPÍTULO 1:

Revisão Bibliográfica

1. Mexilhão *Perna perna*

O cultivo de moluscos foi iniciado pelos Japoneses, em 2.000 a.c., e pelos Romanos em 100 a.c.(José, 1996). A produção brasileira de bivalves está centrada nos estados do Rio de Janeiro, São Paulo e Santa Catarina devido principalmente, às características ambientais propícias ao desenvolvimento desses moluscos, os quais necessitam de águas de temperaturas amenas e ricas em nutrientes (Beirão et al, 2000).

Mexilhão é o termo utilizado para denominar as diversas espécies de moluscos bivalves da família Mytilidae. Estes animais são muito abundantes no litoral Catarinense, vivendo principalmente fixos aos costões rochosos, na região de variação de marés e início do infralitorial e formando densas populações.

Os moluscos representam o segundo grupo de maior diversidade animal e, os bivalves marinhos, são os moluscos mais abundantes (RUSSEL-HUNTER, 1983). Destes, os mexilhões tem conseguido uma impressionante habilidade em dominar os costões rochosos em todos os continentes.

Os mexilhões têm sido consumidos desde os tempos pré-históricos, sendo considerados por culturas Gregas e Romanas, como alimento nobre, sendo servido apenas em ocasiões especiais.

O cultivo do mexilhão, chamado de mitilicultura, tem seu início segundo MASON (1971), atribuído ao Irlandês Patrick Walton, que naufragou na bahia de Aguillon na França. Segundo consta, com o objetivo de capturar pássaros, ele enterrou estacas (bouchots) na praia, onde estendeu uma rede. Aparentemente ele não conseguiu os pássaros, mas obteve nas estacas, grande fixação de mexilhões que passaram a garantir suas refeições.

O tráfico negreiro realizado entre os séculos XVIII e XIX pode ter sido o vetor de introdução de *Perna perna* na costa brasileira, que teria chegado incrustado no casco dos navios. Muitos navios negreiros que aportaram na Bahia e Rio de Janeiro vinham de locais da África onde se registra a presença de P. perna (Congo, Angola, Moçambique e Tanzânia). No Brasil não foram encontrados registros fósseis consistentes que atestem a existência de P. perna em tempos pré-históricos no Brasil. (Souza, 2003; Souza, et. al. 2004)

Descrição morfofisiologica:

O filo Mollusca com mais de 120.000 espécies viventes, só perde para o grupo dos insetos quanto à diversidade de animais.

O mexilhão como o restante dos moluscos bivalves, é um animal que não apresenta esqueleto interno e tem o corpo contido em uma concha, formado por duas partes iguais (valvas), unidas medianamente por uma estrutura conhecida como ligamento e contendo delicadas linhas de crescimento.

Maior mitilídeo brasileiro (KLAPPENBACK, 1965), o Perna perna é recorde em tamanho é proveniente de Garopaba, SC e possui 18,2cm de comprimento. Apresenta superfície lisa com linhas de crescimento concêntricas, margem ventral estreita e charneira com um ou dois dentes. Periostraco marrom escuro com bandas verde-amareladas próximas à margem ventral. Face interna nacarada de cor roxa

Situação Taxonômica:

Nome Científico: Perna perna
Reino: Animalia
Phyllum: Mollusca
Classe: Bivalvia
Ordem: Mytiloida
Família: Mytilidae
Perna perna (Linnaeus, 1758).

Estes animais se alimentam por filtração de água, graças ao movimento ciliar de células das brânquias.

O molusco *Perna perna*, chegam a formar densas populações, com até 20.000 animais por metro quadrado. Esses animais são considerados sésseis (fixo ao substrato), porém com capacidade de deslocamento lento no substrato, graças a capacidade de formação e liberação de filamentos do bisso, com concomitante movimentação dos pés.

Embora *o Perna perna* seja considerado uma espécie eurihalina, ou seja, com capacidade de resistir a uma ampla variação de salinidade, o mexilhão não sobrevive em salinidades menores do que 19% e maiores do que 49% (SALOMÃO, MAGALHÃES & LUNETTA, 1980), sendo sua faixa ótima entre 34 e 36%. A espécie *Perna perna* é considerada euritérmica, ou seja, possui uma capacidade de suportar

uma ampla variação de temperatura, resiste a uma variação de 5 a 30°C, sendo sua faixa ótima entre 21 a 28%.

O crescimento dos mexilhões depende de diversos fatores, como o ambiente de cultivo, a temperatura, a circulação de água, a densidade de indivíduos em uma determinada área, todos afetando fundamentalmente a quantidade e a qualidade de diversos mexilhões, cultivados em diferentes locais. Os mexilhões de cultivo crescem mais rápido do que os de estoques naturais. Isto se dá ao fato de os primeiros permanecerem o tempo todo submersos, filtrando água do mar e, portanto, respirando e se alimentando, enquanto os de costão estão submetidos à variação de maré, com conseqüente exposição ao ar e embate de ondas, segundo Marques, 1997.

A principal reserva energética do *Perna perna* é o glicogênio. Segundo Magalhães (1985), basicamente a composição bioquímica deles é: 83% água; 10% de proteínas; 3,5% de carboidratos; 1,5% de lipídios e 2% de cinzas.

Os mexilhões são produzidos com ampla finalidade, dentre elas, temos para o uso econômico, como por exemplo: Aqüicultura. Fins científicos. Artesanato. Largamente utilizado na alimentação humana.

1.1 Concha do Mexilhão

Os primeiros vestigios de concha já aparecem na fase larval, em um estado conhecido como *veliger,* muito característico dos moluscos, a partir desta fase, seu crescimento perdura durante toda a vida do animal.

A concha é um órgão rígido, muitas vezes externo característica dos bivalves. A morfologia da concha é uma das características usadas para classificar estes animais.

As conchas são formadas por nácar, uma mistura orgânica de camadas de conchiolina (uma escleroproteína), seguida de uma capa intermédia de calcite ou aragonite, e por último uma camada de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) cristalizado. A

conchionila apresenta certa relação com a quitina que constitui a carapaça dos insetos, crustáceos e outros organismos, incluindo os fungos superiores. Dada a sua natureza proteica, contem grande quantidade de aminoácidos, especialmente a tirosina, asparagina e lisina, além de alguns aminoaçucares.

É segregada pelo manto uma espécie de vinco dérmico que recobre o corpo do animal e sua principal função é servir de base para posterior depósito de sais minerais; sua importância (em quantidade) é variável dependendo do estrato da concha.

As conchas são muito duradouras: duram mais tempo que os animais de corpo mole que as produzem. Em lugares onde se acumulam grandes quantidades de conchas formam-se sedimentos que podem converter-se, por compressão, em calcário.

Os moluscos são capazes de reparar sua concha, caso sofra algum dano, sempre que a parte do manto permaneça intacta. A parte que sofreu o dano estando fora do alcance das células do bordo, a restauração é realizada por outras células do manto, que serão capazes de secretar a camada interna da concha. A reparação deixará uma espécie de cicatriz que pode ser visualizada com facilidade. A formação de cicatriz também pode ser função das condições de crescimento e, portanto, a produção da concha se será mais lenta ou mais rápida do que o normal (Malakus, 2005).

Dentre os vários organismos biomineralizantes, estão os moluscos pertencentes a várias classes e ordens, os quais, com grande versatilidade, produzem cerca de 26 estruturas mineralizadas e são capazes de depositar 20 minerais (SIMKISS; WILBUR, 1989). Estudos sobre o processo de formação das conchas de mo1uscos têm contribuído com informações sobre a relação entre a matriz orgânica, íons inorgânicos e o carbonato de cálcio.

Entre o manto e a concha, está o fluido extra-palial; sua composição possui variações entre os moluscos, porém, de maneira geral é constituído por proteínas, glicoproteínas, carboidratos, aminoácidos, cátions Na+, K+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e anions $HC0_3$, Cl^- e SO_4. O fluido possui pH entre 7 e 8,5, sendo responsável pela constituição química da matriz orgânica, pela taxa de crescimento dos cristais e, direta ou indiretamente, pelo polimorfismo dos cristais de carbonato de cálcio (WILBUR, 1964, TSUJII, 1980; WATABE,1984).

Investigação da composição de conchas de moluscos marinhos mostrou que elas são constituídas basicamente de carbonato de cálcio (92-96% de $CaCO_3$) e no

mexilhão Perna perna foram encontrados teores de proteínas de cerca de 4,5% (Pessatti& Souza, 1997).

1.2 Gestão de Resíduos Sólidos

Os problemas causados pela gestão inadequada dos resíduos sólidos têm interferido negativamente no sistema social e ambiental. A melhoria deste sistema de gestão está intrinsecamente ligada a um dimensionamento real do problema por meio da utilização de indicadores que reflitam o estado atual do meio ambiente a fim de fundamentar as tomadas de decisões (Malheiros T. F. at al).

A questão da redução da geração de resíduos e estímulo ao reaproveitamento e reciclagem dirigem-se a maior eficiência no uso de energia e de recursos naturais, diminuição da geração de resíduos através de aquisições ambientalmente mais saudáveis, reaproveitamento e reciclagem de materiais.

Segundo CASTILHOS et al. (2003), o conhecimento das características químicas dos resíduos sólidos possibilita a seleção adequada de processos de tratamentos e de técnicas de disposição final. E apresenta algumas características básicas de interesse como sendo, o poder calorífico, pH, composição química (nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre e carbono), relação carbono/nitrogênio, sólidos totais fixos, sólidos voláteis e o teor de umidade.

A composição química dos resíduos sólidos está relacionada principalmente, a componentes orgânicos, e engloba a quantificação de parâmetros como carbono, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, cobre, zinco, ferro, manganês, sódio e enxofre, que compõem o elenco básico de macro e micronutrientes, a relação C/N e o pH e as concentrações de sólidos totais, fixos e voláteis.

Em questão da Redução, Reutilização e Reciclagem, TEIXEIRA e BIDONE (1999) definem a redução da produção na origem como sendo a redução do peso e/ou do volume de resíduos, através de alterações de matéria prima, ou seja, mudando o material empregado ou sua composição. Segundo CASTILHOS et al. (2003), reciclagem é a incorporação do material residual num processo de fabricação para obtenção de um mesmo produto. Por outro lado, reutilização é o prolongamento do período de utilização para obtenção de um outro produto.

1.2.1 Poluição do Solo

Poluição do solo consiste numa das formas de poluição, que afeta particularmente a camada superficial da crosta terrestre, causando malefícios diretos ou indiretos à vida humana, à natureza e ao meio ambiente em geral. Consiste na presença indevida, no solo, de elementos químicos estranhos, de origem humana, que prejudiquem as formas de vida e seu desenvolvimento regular.

A poluição do solo pode ser de duas origens: urbana e agrícola.

Nas áreas urbanas o lixo jogado sobre a superfície, sem o devido tratamento, são uma das principais causas dessa poluição. A presença humana, lançando detritos e substâncias químicas, como os derivados do petróleo, constitui-se num dos problemas ambientais que necessitam de atenção das autoridades públicas e da sociedade.

Poluição de origem agrícola:

A contaminação do solo, nas áreas rurais, dá-se sobretudo pelo uso indevido de agrotóxicos, técnicas arcaicas de produção (a exemplo do subproduto da cana-de-açúcar, o vinhoto; dos curtumes e a criação de porcos).

O nitrogênio (representado por N) é responsável pela cor verde da folhagem e é o principal elemento químico para formação de proteínas. O fósforo (P) ajuda a formar raízes fortes e abundantes; contribui para formação e amadurecimento dos frutos e é indispensável na formação de sementes. O potássio (K) está relacionado com a formação de talos fortes e vigorosos, além de proteger a planta de enfermidades.O cálcio (Ca) ajuda no crescimento da raiz e do talo das plantas e
também facilita a absorção dos nutrientes. O magnésio (Mg) é o elemento principal na formação da clorofila, sem a qual as plantas não produzem carboidratos.

Poluição do solo tem como principal causa o uso de produtos químicos na agricultura chamados de agrotóxicos. Eles são usados para destruir pragas e até ajudam na produção, mas causam muitos danos ao meio ambiente, alterando o equilíbrio do solo e contaminando os animais através das cadeias alimentares.

1.3 Destino das conchas e Questão Ambiental

Verifica-se que a mitilicultura, vista como atividade econômica, nasceu da necessidade de novas alternativas de produção e renda para o pescador artesanal, prejudicado pela pesca industrial e degradação dos ecossistemas.

Os estudos, para a implantação dos cultivos de mexilhões foram direcionados para a biologia da espécie, cultivo, estoques naturais, legislação e normatização, manejo, comercialização, entre outros, mas nenhum contemplo a utilização dos resíduos gerados pelo processamento dos mexilhões. As conchas representam 75% a 90% do peso dos mexilhões. Esse material está sendo depositado de forma incorreta, a maior parte (52,10%) é devolvida ao mar. Há também resíduo sendo depositados nas praias, em aterros ou lixões, mas nada está sendo tendo destino apropriado ou sendo reutilizado (Rosa, 1997). Com esse sistema de deposição, uma quantidade razoável de recursos naturais está sendo desprezada. O Brasil carece de trabalhos específicos voltados ao aproveitamento desses recursos.

Segundo Vinatea e Vieira, para o caso específico do cultivo de moluscos marinhos, o National Research Council dos Estados Unidos admite que os impactos ambientais dessa atividade restringem-se àquelas áreas onde o cultivo é praticado de forma intensiva.

Essa acumulação de sedimentos provoca mudanças na fauna bentônica local, devido principalmente ao esgotamento do oxigênio do fundo e ao aparecimento de gás sulfídrico (H2S), considerado indicador de ambientes altamente poluídos por matéria orgânica (VINATEA, VIEIRA 2005).

As conchas são compostas por cerca de 95% de carbonato de cálcio e o resto por matéria orgânica, traços de manganês, ferro, alumínio, sulfatos e magnésio. Este carbonato de cálcio pode ser usado:

· Para elevar o pH dos solos agrícolas;

· Como aditivos em rações, para fornecer cálcio e outros minerais nas dietas;

· Como filler (material de enchimento) na composição de outros materiais de construção tais como cimento, argamassas, concretos, plásticos, misturas asfálticas, etc.;

· Como matéria-prima na fabricação de outros materiais de construção tais como cimento e cal.

1.4 O Cálcio e a Calagem do Solo

É um dos chamados macronutrientes secundários junto com o magnésio (Mg) e o enxofre (S). Os efeitos indiretos do cálcio são tão importantes quanto o seu papel como nutriente. O cálcio promove a redução da acidez do solo, melhora o crescimento das raízes, aumento da atividade microbiana, aumento da disponibilidade de molibdênio (Mo) e de outros nutrientes. Reduzindo a acidez do solo, diminui a toxidez do alumínio (Al), cobre (Cu) e manganês (Mn). Plantas que apresentam altos teores de cálcio resistem melhor a toxidez destes elementos.

A calagem em solos ácidos vem sendo estudada com o objetivo de corrigir a acidez e aumentar a disponibilidade de Cálcio e/ou Magnésio. Neste sentido DEFELIPO et alii (1979), ao estudarem os efeitos da aplicação de micronutrientes na presença ou ausência de calcário em plantações de eucaliptos do tipo E. saligna, verificaram que as parcelas com calcário apresentaram uma altura média de 3,20 m, à idade de 15 meses, enquanto que as parcelas não submetidas à calagem, apresentaram plantas com altura média de 2,75 m.

1.5 Corretivos de Acidez

Corretivos de acidez dos solos são produtos capazes de neutralizar (aumentar ou diminuir) a acidez dos solos e ainda repor nutrientes vegetais, como o cálcio e magnésio (Alcarde, 1983). A acidez no solo pode promover o aparecimento de elementos tóxicos para as plantas, afetando negativamente o rendimento produtivo das lavouras.

Os produtos considerados corretivos de acidez são os que contem como constituinte neutralizante: carbonatos, óxidos, hidróxidos de cálcio e magnésio ou silicatos de cálcio e magnésio.

Os corretivos de acidez são de natureza física sólida, na forma de pó.

A acidez de um solo é devido à presença de H+ livres, gerados por componentes ácidos presentes no solo (ácidos orgânicos, etc.). A neutralização da acidez consiste em neutralizar o H^+, o que é feito pelo ânion OH-, por isso os corretivos de acidez devem ter os componentes básicos para gerar OH^- , promovendo a neutralização.

Os corretivos de acidez são classificados em: Calcário, Cal virgem, Cal hidratada, Calcário calcinado e Carbonato de cálcio. ((Boyton, 1966; Alcarde, 1983; Tisdale et al., 1985; Brasil, 2004-c).

O Calcário é obtido pela moagem da rocha calcária, seus constituintes são Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$) e o Carbonato de Magnésio ($MgCO_3$).

A Cal Virgem é o produto obtido industrialmente pela calcinação ou queima completa do seu calcário. Seus constituintes são o Óxido de Cálcio (CaO) e Óxido de Magnésio (MgO).

A Cal Hidratada é o produto obtido pela hidratação da cal virgem. Seus constituintes são o Hidróxido de Cálcio $(CaOH)_2$ e Hidróxido de Magnésio $(MgOH)_2$.

O Calcário Calcinado é o produto obtido pela calcinação parcial do calcário. Seus constituintes são, o carbonato de cálcio e magnésio, óxido de cálcio e magnésio e o hidróxido de cálcio e magnésio.

O Carbonato de Cálcio é o produto obtido pela moagem de margas (depósitos terrestres de carbonato de cálcio), corais e sambaquis (calcários marinhos).

CAPÍTULO 2:

Metodologias e Parte experimental

2. Preparo da farinha de Concha do Mexilhão

Os espécimes de mexilhões *Perna perna*, medindo acima de 5 cm, foram coletados na região de Penha, Armação do Itapocoroy, Santa Catarina, na região de cultivo de mexilhões da Universidade do Vale do Itajaí. Após a coleta, os animais foram desconchados pela Cooperativa de Maricultores de Penha – Santa Catarina e levados ao Laboratório de Bioquímica e Bromatologia do *Campus* I, CTTMar. Das conchas foram removidas mecanicamente as cracas e em seguida exaustivamente lavadas em água corrente para remoção de sujidades (areia, restos de carne soltas no meio, resíduos de cracas). Em seguida as mesmas foram enxaguadas em água destilada e deixadas secar à temperatura ambiente.

As conchas inteiras foram sinterizadas em forno para cerâmica, com temperatura máxima de 1300ºC, num intervalo de 3 horas, com temperatura crescente durante as primeiras 2 horas (o forno foi aquecido com as conchas dentro, estabilizou a temperatura duas horas depois, e permaneceu mais 1 hora nesta temperatura máxima).

As conchas *in natura* são compostas por três cores: marrom (parte mais externa da concha, que se trata de uma fina camada composta de matéria orgânica); branca perolada (trata-se da porção mais interna da concha) e rosada (camada que fica entre a perolada e a marrom). Após a sinterização as conchas apresentaram-se de cor branca e uma pequena parte acinzentada. Totalmente quebradiças, foram pulverizadas em moedor de bancada com hélice para corte. Após moagem obteve-se um pó branco fino com granulometria abaixo de 64 µm.

2.1 Análises Químicas

2.1.1 EDX (Energia dispersiva por Raio X)

Foi feita a análise de EDX, para descobrir quais elementos estavam presentes na amostra. Então se fez a determinação percentual de cálcio contidas nas amostras de Óxido de Cálcio e Cinza da Concha do Mexilhão, obtida através da energia dispersiva

de raios X, em um equipamento Ray Ny-EDX 720 Shimadzu. É um acessório essencial no estudo da caracterização microscópica de materiais.

FIGURA 1. Equipamento EDX, utilizado nas análises.

2.1.2 Difração de Raio X

Os produtos obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X, para isto foi utilizado um difratômetro modelo Shimadzu RX 6000 usando uma radiação Kα do Cu (λ = 0,1542 nm) com voltagem de aceleração do tubo de emissão de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 1º min-1, e monocromador de grafite, como ilustra a Figura 2.

FIGURA 2. Difratômetro de raios X, utilizados para análise.

2.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

É um tipo de espectroscopia de absorção, a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição da amostra, se baseando no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem freqüências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula.

2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV. Podemos afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há a necessidade de um MEV para as observações microestruturais.

Para a caracterização microestrutural das amostras de Óxido de cálcio e de Cinza, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (Shimadzu SSX – 550), que é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução.

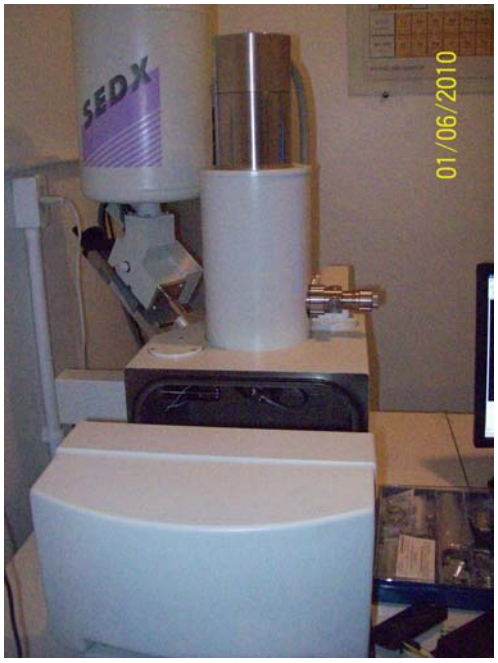

Figura 3**:** Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura

2.1.5 Porosidade por Nitrogênio

As medidas de área superficial e porosidade das cinzas de conchas de mexilhão foi realizada por meio da obtenção da isoterma de adsorção/desorção em N_2 a 77K em Quantachrome Autosorb-1-MP na pressão relativa de 10^{-6} a 1, no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais (LCTM) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Antes das medidas, as amostras foram secas em vácuo sobre a temperatura de 102°C por 24 h. O método da teoria da densidade funcional (DFT) e simulação de Monte Carlo foi utilizado para a determinação da área superficial, volume total poros, tamanho médio de poros e as distribuições de volume de poro acumulado e área superficial acumulada.

2.1.6 Análise Cristalográfica

Foi utilizado o programa X´Pert HigthScore para identificação de fases cristalinas e o método de Rietveld, através do programa Rietica – versão 1.7.7 (C.J. Howard and B.A. Hunter, 1997 - Lucas Heights Research Laboratories), para o refinamento do difratograma e conseqüente análise quantitativa.

2.1.7 Análises térmicas

As análises térmicas de termogravimetria (TGA) e térmica diferencial (DTA) nas cinzas foram realizadas em atmosfera de argônio, com razão de aquecimento de 10ºC/min, de 24,8 a 1000oC em equipamentos Shimadzu DTG 60H, no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais (LCTM) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). O TGA e DTA realizados foram dinâmicos.

2.1.8 ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivo Acoplado)

A determinação de metais foi feita por ICP OES (PerkinElmer).

A técnica de ICP-OES tem sido utilizada amplamente devido a uma série de vantagens que oferece, tais como: análise multielementar simultânea, sensibilidade e precisões altas, rapidez, bem como ampla faixa dinâmica linear. O plasma é uma fonte de alta temperatura que minimiza efeitos de matriz e produz uma sensibilidade adequada para maioria dos metais e não-metais, em diferentes faixas de concentração e esta técnica de análise é aplicável à determinação de sólidos, líquidos e gases e tem a capacidade de produzir resultados rápidos e úteis para controle de processos, tais como, o controle de tratamento de efluentes (Dahlquist; Knoll e Sandroni).

CAPÍTULO 3:

Apresentação e Discussão dos Resultados

3.1 Dispersão de Raio X: ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figuras 4 e 5 apresentam os difratogramas de raios-X para os pós da concha *in natura* e suas cinzas, mostrando o efeito da incineração sobre sua composição cristalográfica. A cristalinidade do pó *in natura* ficou em torno de 99,2% indicando a presença de fases amorfas (0,8%), associadas à matriz orgânica da concha (Mann et al., 1993; Marsh et al., 1980). O difratograma do pó *in natura* apresentou os picos de difração característicos da aragonita (JSPDS 41-1475) e da calcita (JSPDS 86-2334), dois polimorfos do carbonato de cálcio ($CaCO_3$), na proporção em massa de aproximadamente 90% de aragonita e 10% de calcita. Os resíduos R_{WP}, R_{EXP} e o grau de qualidade do refinamento (χ^2) foram respectivamente iguais a 5,55, 4,00 e 1,21. A aragonita é originada do nácar (camada mais interna da concha, em contado com o organismo) enquanto que a calcita, da camada prismática (camada entre o nácar e o periostracum). Já o padrão de difração das cinzas (Fig. 2), apresentou os picos de difração característicos do hidróxido de cálcio (JSPDS 41-1475) e da calcita (JSPDS 86-2334) na proporção em massa de aproximadamente 74,9 e 24,9%, respectivamente (R_{WP} = 6,53; R_{EXP} = 4,80 e χ^2 = 1,88). A cristalinidade ficou em torno 100%, indicando a ausência de fases amorfas após a incineração.

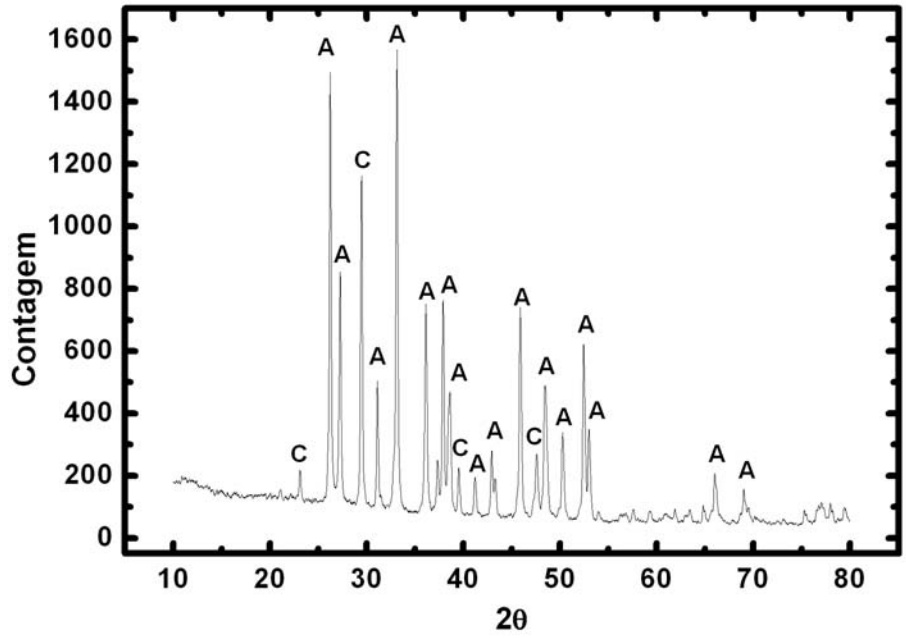

Figura 4. Padrão de difração para o pó da concha de mexilhão *Perna perna in natura*, indicando a presença de aragonita (A) e calcita (C).

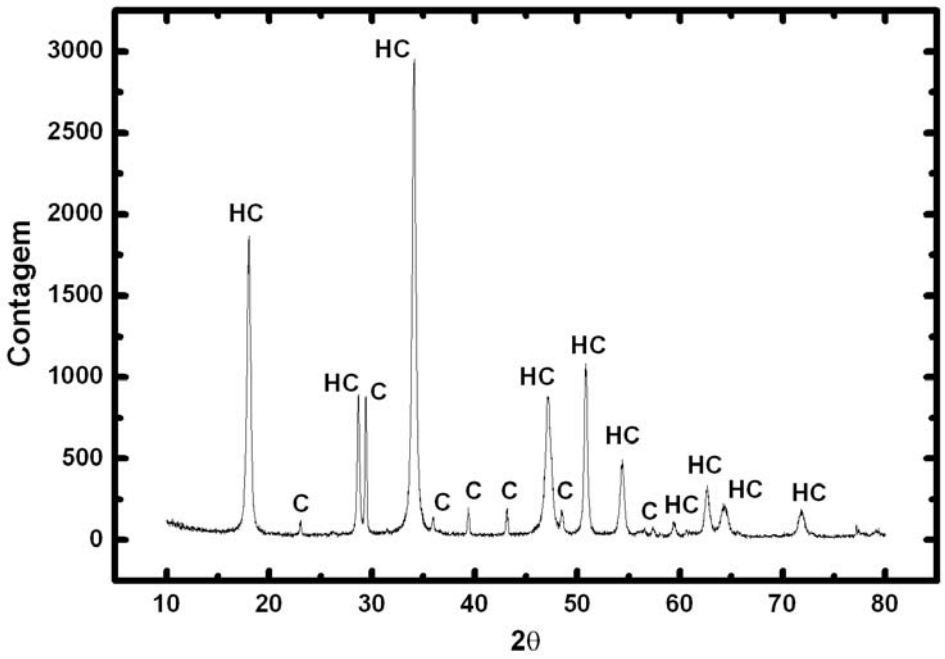

Figura 5. Padrão de difração para o pó da cinzas da concha de mexilhão *Perna perna*, indicando a presença de hidróxido de cálcio (HC) e calcita (C).

A aragonita se transforma completamente em calcita a partir 450^{o}C justificando assim, a sua ausência nas cinzas. O hidróxido de cálcio pode ter se formado após a queima (durante o resfriamento) a partir da hidroxilação do óxido de cálcio (CaO) originado da decomposição térmica da calcita, conforme a seqüência de reações:

$$CaCO_3 \xrightarrow[\Delta]{} CaO + CO_2\ (g)\ \text{(decomposição térmica da calcita)}$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\ \text{(hidroxidrilação do CaO)}$$

3.2 Análises Térmicas

As curvas termais de TGA e DTA (Fig.6) indicaram a ocorrência de três eventos térmicos: entre 24,8 e 66,5^{o}C, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 2%; entre 402,6 e 425,7^{o}C, com perda de massa de 16,13%; e por fim, entre 608,3 e 657,4^{o}C, com perda de massa de 10,8%.

O primeiro evento foi atribuído à perda de água de adsorção (umidade), pois o $Ca(OH)_2$ pode possuir água adsorvida em sua superfície (Baccan et al, 1985). O

segundo evento foi associado com a desidroxilação do $Ca(OH)_2$, conforme a seguinte reação:

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow[\Delta]{} CaO + H_2O\ (g)$$

Conseqüentemente, a perda de massa refere-se à perda água (água de constituição), na desidroxilação. O terceiro evento foi atribuído à descarbonação da calcita, conforme a seguinte reação:

$$CaCO_3 \xrightarrow[\Delta]{} CaO + CO_2\ (g)$$

A perda de massa neste evento foi assim associada à liberação de dióxido de carbono. Com base nesta perda de massa (10,8%), foi possível determinar a quantidade de calcita presente nas cinzas, correspondendo a aproximadamente 24,7%. Este resultado é semelhante ao obtido por difração de raios-X.

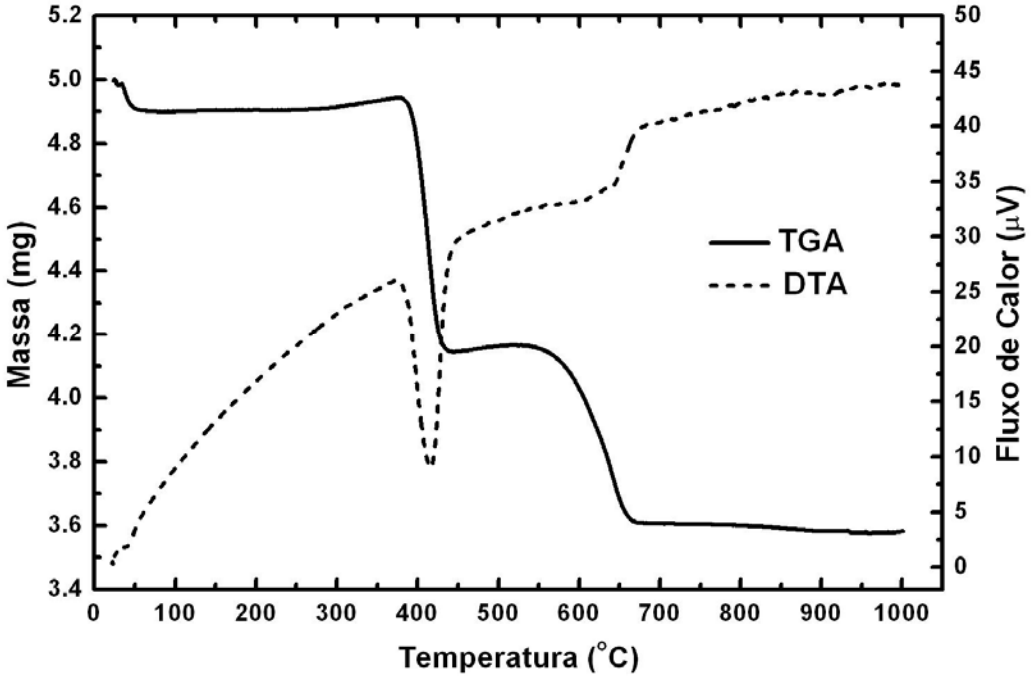

Figura 6. Curvas de TGA e DTA mostrando as transformações térmicas das cinzas, entre 24,8 e 1000ºC. A taxa de aquecimento foi de 10ºC/min.

A presença de calcita nas cinzas ainda precisa ser mais bem investigada, já que este material foi submetido a um tratamento térmico com temperatura crescente por 2 horas até atingir 1300°C, permanecendo nesta por um período de 1 hora. Santos (2007) mostrou que conchas de mexilhão cortadas em amostras quadradas de 4 mm e queimadas em forno tipo mufla durante 2 horas a 800°C (±5°C) apresentavam apenas 2% de calcita. De alguma forma, as características do processo de produção de cinzas tais como os parâmetros de queima e o fato de que as conchas são queimadas inteiras (sem fragmentação) podem ter sido responsáveis pela decomposição incompleta da calcita. Este resultado mostra a necessidade de uma caracterização físico-química no estudo de diferentes metodologias de produção de cinzas.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A seqüência de imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figs. 7, 8 e 9) mostra que as cinzas são compostas por partículas com forma irregular e de diferentes dimensões (entre 40,0 e 0,4 μm). Certamente o processo de moagem contribuiu para esta distribuição. É possível observar na estrutura das partículas (principalmente nas maiores) a existência de camadas, formação esta característica da concha de mexilhão in natura, mantendo-se após a queima. Podemos observar também que as partículas não apresentam porosidade significativa dentro dos limites de resolução do microscópio de varredura utilizado, indicando assim a presença de poros menores que 20 nm. Provavelmente este fato deve-se a estrutura altamente compacta da concha do mexilhão. Esta porosidade aparentemente reduzida pode resultar em uma baixa área específica exposta ao ambiente e, consequentemente, a uma menor quantidade de água adsorvida, conforme verificado pelas análises térmicas.

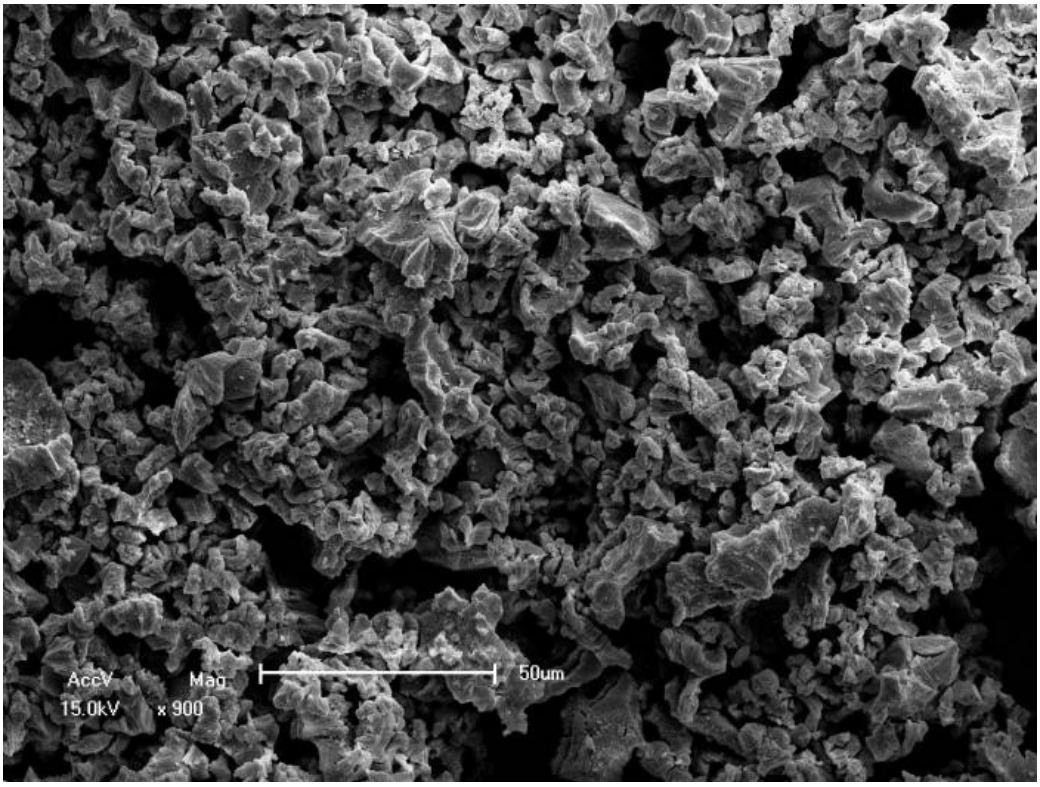

Figura 7. Imagem de microscopia eletrônica de varredura das cinzas das conchas de mexilhão, na magnitude de 900x

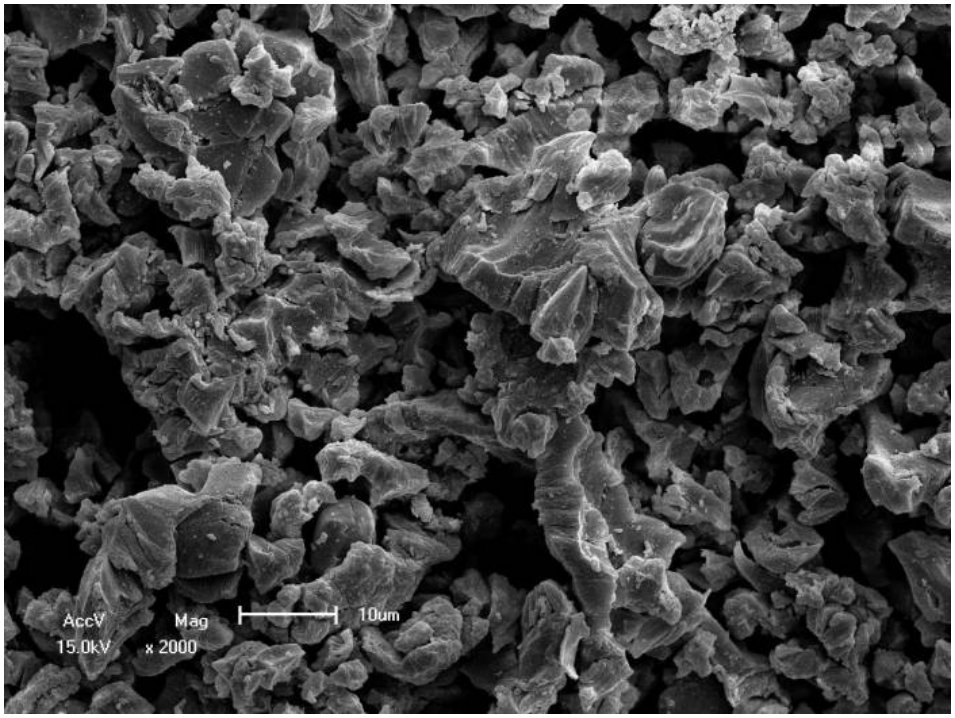

Figura 8. Imagem de microscopia eletrônica de varredura das cinzas das conchas de mexilhão, na magnitude de 2000x

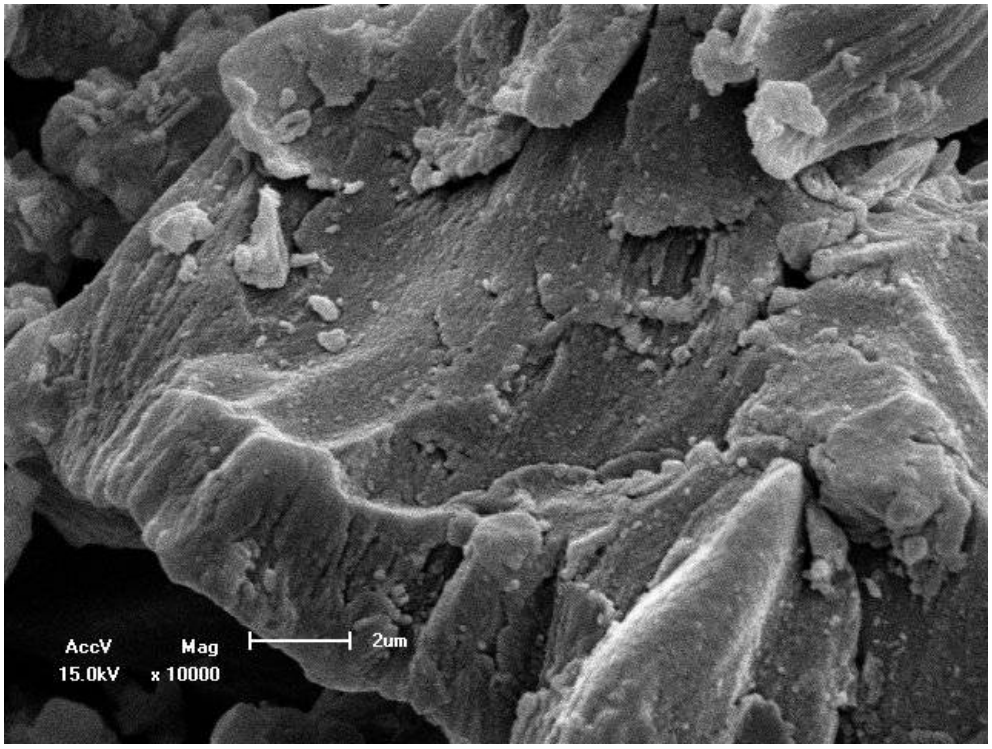

Figura 9. Imagem de microscopia eletrônica de varredura das cinzas das conchas de mexilhão, na magnitude de 10000x

3.4 ICP-OES

A amostra foi decomposta em triplicata, juntamente com um branco.

Os valores mostrados nas tabelas a seguir, representam a média de três determinações (média ± SD) e estão expressos em µg do elemento por g de amostra (µg g^{-1}).

Metal	Casca de mexilhão, μg g^{-1}	LOQ, 10σ
Al 396,153	38,6 ± 2,0	1,13
Ca 422,673	> 50%	1,29
Cd 214,440	< LOQ	0,31
Co 238,892	< LOQ	0,66
Cr 267,716	< LOQ	0,40
Cu 324,752	3,04 ± 0,04	0,58
Fe 238,204	324 ± 21	0,32
K 766,490	184 ± 14	0,94
Mg 280,271	291 ± 8	0,06
Mn 257610	16,8 ± 0,4	0,05
Mo 202,031	< LOQ	2,18
Na 589,592	6598 ± 162	0,23
Ni 231,604	< LOQ	0,92
Pb 220,353	< LOQ	3,73
V 290,880	< LOQ	0,42
Zn 213,857	158 ± 4	0,56
Sr 407,771	1561 ± 19	0,01

A decomposição foi feita com a solubilização em 2 mL de HNO_3, 14 mol L^{-1}. A aferição foi feita com 30 mL de água mili-Q. Os valores mostrados nas tabelas a seguir, representam a média de três determinações (média ± SD) e estão expressos em μg do elemento por g de amostra (μg g^{-1}). O limite de quantificação (LOQ) foi calculado levando em consideração o SD de 10 medições do branco de cada procedimento de decomposição. O valor correspondente em massa (μg g^{-1}) foi multiplicado por 3 para encontrar o limite que detecção (LOD, 3σ). Este último valor foi novamente multiplicado por 3 para calculo de LOQ (10σ).

A determinação de Zinco apresentou interferência, provavelmente devido a presença Cálcio.

3.5 Medidas de área superficial

A Figura 10 mostra a isoterma de absorção das cinzas. É uma isoterma característica de um material contendo mesoporos com forma de “frasco de tinta”. Também observamos o não fechamento do anel de histerese na desorção, indicando que o adsorvato continua adsorvido mesmo a baixas pressões. As Figuras 11e 12 mostram os resultados obtidos com o modelo DFT e simulação de Monte Carlo. O erro no ajuste foi de 0,686%. A área superficial, o volume total de poros e o tamanho médio dos poros foram, respectivamente, 7,10 m2g-1, 0,0124 cm3g-1 e 5,20 nm. Aproximadamente 12,75% do volume é formado por microporos (menores que 2 nm); o restante (87,25%) de mesoporos (entre 2 e 50 nm). Em torno de 90% do volume é formado por poros menores que 10 nm. O s microporos contribuem com cerca de 40% do valor da área superficial sendo que os mesosporos, com o restante (60%). Mesosporos menores que 10 nm contribuem cerca de 98% no valor da área superficial.

A histerese é causada por efeitos geométricos, pelos quais a curvatura do menisco, em contato com o vapor, para um dado P/P0, à medida que a pressão parcial aumenta, é diferente daquela que ocorre quando a pressão parcial diminui. Poros tipos “frasco de tinta” são visualizados como tendo a forma de um tinteiro cilíndrico, com um gargalo apertado. O valor de P/P0 ao qual ocorre a condensação, durante a adsorção, é determinado pelo (maior) raio efetivo de curvatura do corpo do tinteiro. Entretanto, a evaporação a partir do tinteiro cheio, que ocorre durante a desorção, é determinada pelo (menor) raio efetivo de curvatura do gargalo. Este fenômeno é atribuído a pressão capilar que impede o gás condensado de se desorver à mesma pressão a que ocorre a adsorção. A predominância de poros com formato “frasco de tinta” apresentando raio efetivo de curvatura do gargalo menor que 10 nm podem estar dificultando a desorção do adsorvato, mesmo a pressões baixas, ocasionando assim o não fechamento do laço de histerese na desorção. A análise de porosidade é condizente com as observações feitas por microscopia eletrônica de varredura (cuja resolução não permitiu a visualização de poros menores que 10 nm) nos quais as partículas apresentaram um aspecto não poroso. Também associa a baixa quantidade de água adsorvida com a pequena área superficial disponível.

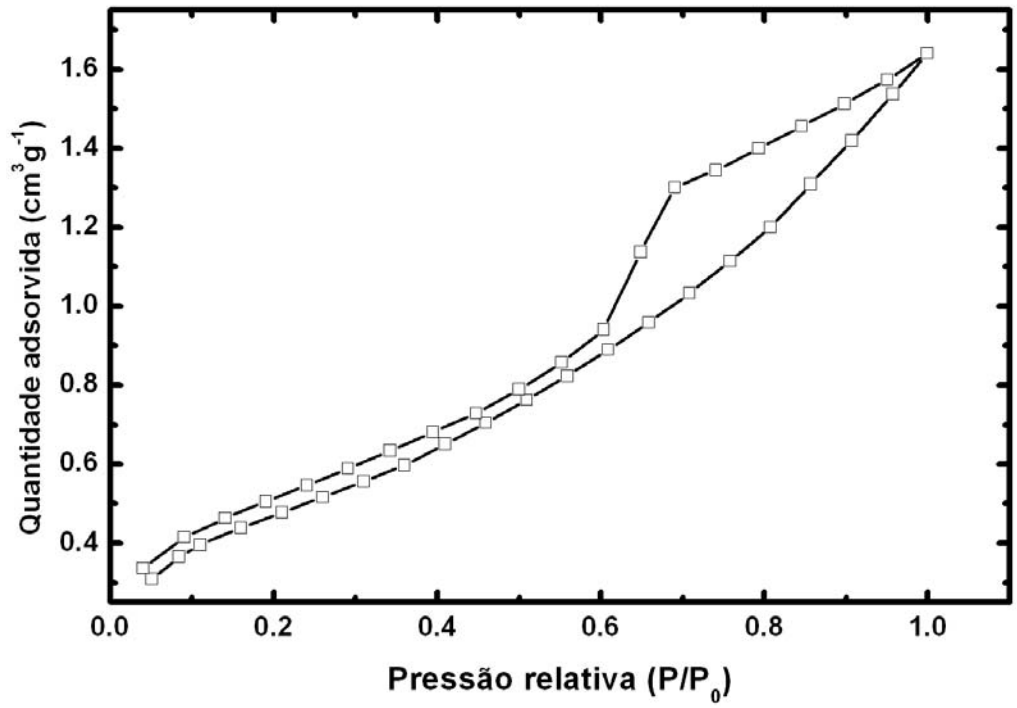

Figura 10. Isoterma de adosorção/desorção de N2 a 77K das cinzas das conchas de mexilhão.

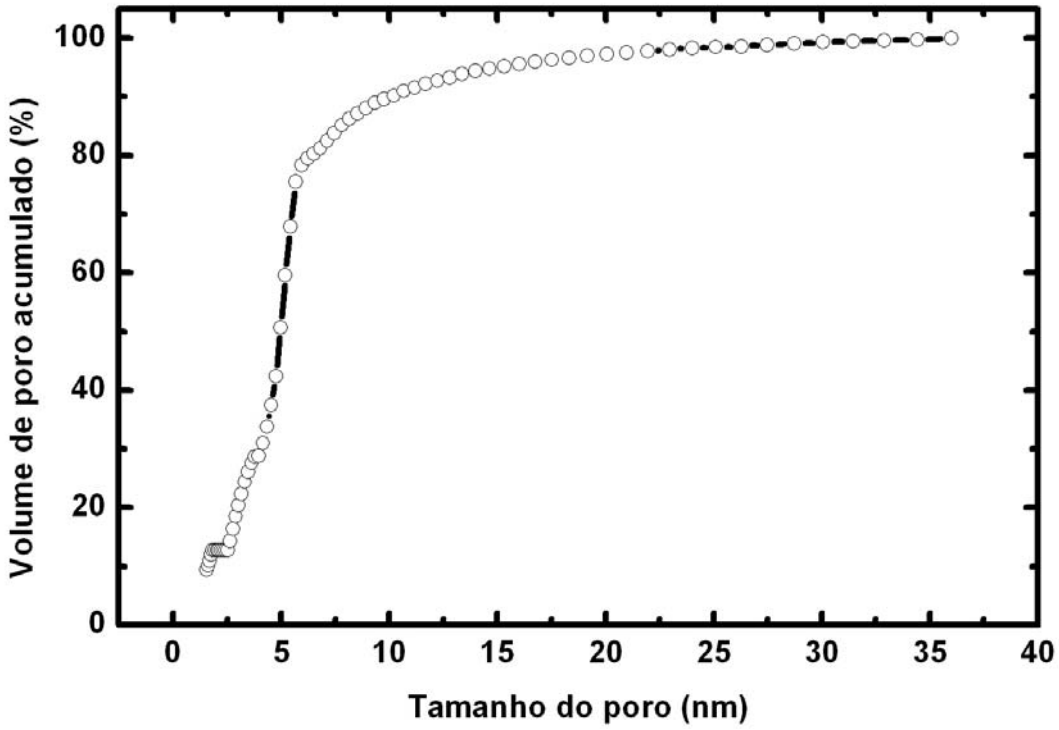

Figura 11. Distribuição de volume de poro acumulado obtido utilizando o modelo DFT e simulação de Monte Carlo para a isoterma de adosorção/desorção.

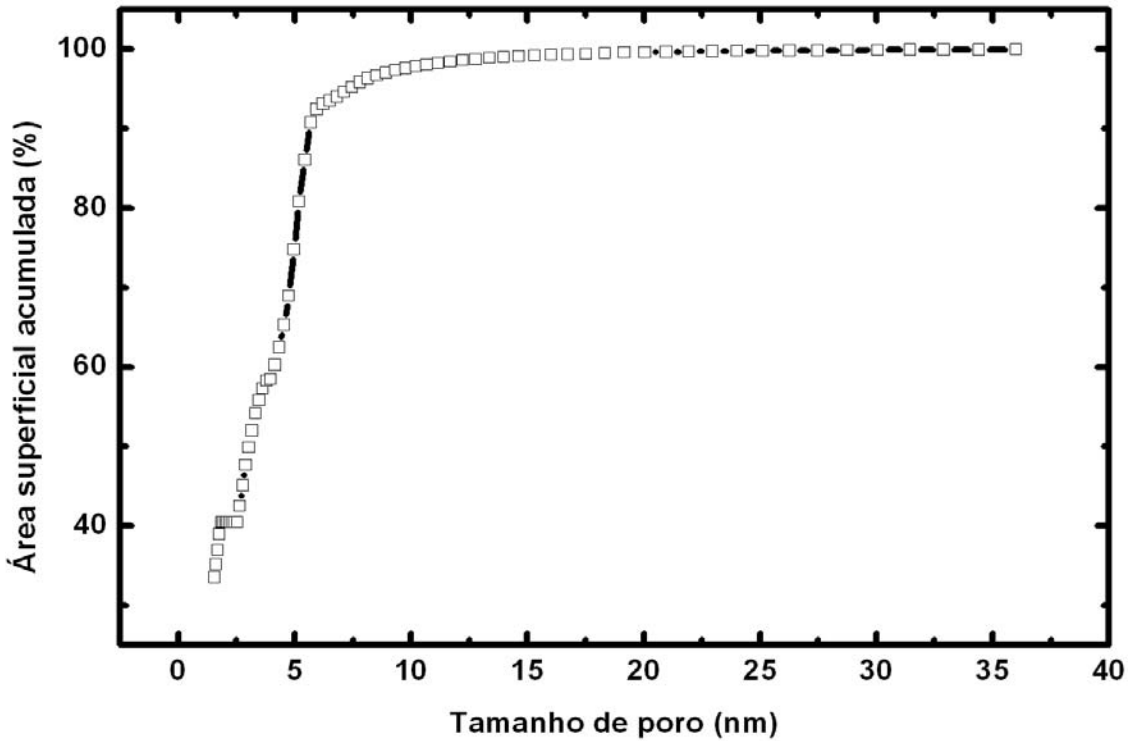

Figura 12. Distribuição da área superficial acumulado obtida utilizando o modelo DFT e simulação de Monte Carlo para a isoterma de adosorção/desorção

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Foram produzidas e caracterizadas as cinzas originadas da queima de conchas de mexilhão *Perna perna*. As análises cristalográfica e térmica mostraram que as cinzas são compostas de duas fases cristalinas: carbonato de cálcio (75,1%) e hidróxido de cálcio (24,9%). Além do Cálcio, vários outros metais foram encontrados (Al, Cu, Fe, K, Mg e Mn), em concentrações consideradas sem riscos para a saúde humana. O material é micro e mesoporoso, com volume total de poros (0,0124 cm^3g^{-1}), área superficial (7,10 m^2g^{-1}) e tamanho médio dos poros (5,20 nm) reduzidos. Estes resultados referem-se especificamente ao processo de incineração realizada nos experimentos; processo este, que está sendo utilizado no aproveitamento deste tipo de resíduo. Os percentuais de carbonato e hidróxido de cálcio (ou mesmo a formação de óxido de cálcio), juntamente com as medidas de área superficial e porosidade podem se alterar conforme modificações nos parâmetros de incineração. A caracterização das cinzas de conchas de mexilhão mostrou que estas podem ser utilizadas para elevar o pH dos solos agrícolas; como aditivos em rações, para fornecer cálcio e outros minerais nas dietas; como material de enchimento na composição de outros materiais de construção (cimento, argamassas, concretos, plásticos, misturas asfálticas, etc) e ainda como matéria-prima na fabricação de outros materiais de construção tais como cimento e cal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALCARDE, J.C. Características de qualidade dos corretivos da acidez do solo. Simpósio sobre " Acidez e Calagem", XV Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, 1983, p. 11-22,Campinas-SP.

2. Aluna bolsista do PIIC/URI no Projeto Forma de Exploração Sustentável de uma Propriedade Rural no Município de Cerro Largo. 2 Professora do DCET - URI Extensão de Cerro Largo - Orientadora do Projeto.

3. ASSUMPÇÃO, A. Estudo da viabilidade de criação de cooperativa dos produtores de mexilhões do litoral norte paulista. Piracicaba: ESALQ, departamento Economia, Administração e Sociologia 1999. 40p. (Relatório CES, 269)

4. Baccan, N, Andrade, J. C, Godinho O. E. S, Barone, J. S. Química Analítica Quantitativa Elementar. 2 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1985.

5. BEIRÃO, H.; TEIXEIRA, E.; MEINERT, E.M.; et al. Processamento e industrialização de moluscos. In: SEMINÁRIO E WORKSHOP TECNOLOGIAS PARA O APROVEITAMENTO INTEGRAL DO PESCADO, Campinas ,2000. Campinas: ITAL, Centro de Tecnologia de Carnes, 2000. p.38-84

6. BIDONE, F.R.A. e TEIXEIRA, Introdução. In BIDONE, F.R.A.(org) Metodologias e técnicas de minimização, reciclagem e reutilização dos resíduos urbanos. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

7. BRASIL, 2004-c. Instrução Normativa no 4, de 02/08/2004. Secretaria de Apoio Rural e Cooperativismo (SARC). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)

8. BOYTON, R.S. Chemistry and technology of lime and limestone. Interscience Publishers, New York, 1966. 520p

9. CASTILHOS JUNIOR, A. B. Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte. Rio de Janeiro: RIMA Artes e Textos, 294p. 2003

10. DAHLQUIST, RL; KNOLL, JW. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Analysis of biological materials and soils for major, trace, and ultra-trace elements. **Appl. Spectrosc.**, v. 32, p. 1-29, 1978.

11. DEFELIPO, B. V. et alii - Estudos de micronutrientes em plantações de eucalipto em solos de cerrado de Minas Gerais. Viçosa, SIF, 1979. p.15-26 (Boletim técnico especial,2).

12. JOSÉ, V. F. Bivalves e a segurança do consumidor. São Paulo, 1996. 157p. Dissertação (mestrado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

13. MACHADO, Márcia. Maricultura como base produtiva geradora de emprego e renda; estudo de caso para o distrito de Ribeirão da Ilha no município de Florianópolis-SC-Brasil. 2002. Tese defendida junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção/UFSC. Florianópolis

14. MALHEIROS, T; PHILIPPI, A; VIGGIANI, S; CARVALHO, F. 2004 Modelos para a construção de indicadores de desenvolvimento sustentável para gestão e gerenciamento de resíduos. Congresso Brasileiro de Ciencia e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável - Florianópolis – SC, 2004.

15. MARQUES, Hélcio L. A., Criação comercial de Mexilhões. Livraria Nobel S. A. São Paulo, 1997

16. MOLNAR, J. J. Small-scale aquaculture as a sustainable rural livelihood: a global perspective. 2000. Trabalho apresentado no X WORLD CONGRESS OF RURAL SOCIOLOGY, Rio de Janeiro – Brasil (30 de julho a 5 de agosto).

17. PESSATTI, M. L.; DA SILVA, M.;Vill congresso Latino-Americano de Ciências do Mar, Santos, 1997.

18. ROSA, R. de C. C. Impacto do cultivo de mexilhões nas comunidades pesqueiras de SantaCatarina. Florianópolis. Dissertação (Mestrado em Aqüicultura) - Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.

19. SANDRONI, V; SMITH, CMM. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Anal. Chim. Acta, v.468, p. 335-344, 2002.

20. Santos, R. P. (2007). Tese de doutorado. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC), Ceará

21. SILVA, Denyo. Resíduo Sólido da Malacocultura: Caracterização e Potencialidade de utilização de conchas de ostras e mexilhão; Tese defendida para obtenção de título de Mestre em Engenharia Ambiental/UFSC. Florianópolis 2007

22. SIMKISS, K.; WILBUR, K. M. Mollusc – Epithelial Control of Matrix and Minerals. In: Biomineralization: Cell Biology and Mineral Deposition. San Diego: Academic Press, Chapter 14, p. 230-259, 1989.

23. SOUZA, R. V.; Panorama de Aqüicultura; Nov-Dez/2009, 54-59, 2009

24. TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. & BEATON, J.D. Soil Fertility and Fertilizers. 4th ed., 1985, 754p. Macmillan Publishing Co., New York

25. TSUJII, T. Mineral deposition in mollusks shell. In: OMORI, M.; WATABE, N. The mechanisms of biomineralization in animals and plants. Tokai: Univ. Press., p. 57-65, 1980.

26.VINATEA, Luis A. Modos de apropriação e gestão patrimonial de recursos costeiros; estudo de caso sobre o potencial e os riscos do cultivo de moluscos marinhos na Baía de Florianópolis, Santa Catarina, 2000. Tese defendida junto ao doutorado interdisciplinar de Ciências Humanas/UFSC. Florianópolis.

27.VINATEA, L e VIEIRA, P 2005 Modos de apropriação e gestão patrimonial de recursos costeriros: O caso do cultivo de moluscos na baía de Florianópolis, Santa Catarina. B. Inst. Pesca, São Paulo, 31(2): 147 - 154, 2005.

28. WATAB, N. in Biology of the integument – 1 Invertebrates (Bereiter-Hahn, J.; Matoltsy, A.G. and Richards, S., eds), Chapter 25, 1984.- WILBUR, K. M. Shell formation and regeneration. In: WILBUR, K.M.; YONG, C. M. Physilogy of Mollusca. New York and London: Academic Press. Chapter 8, p. 243-282, 1984.