



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

DENYO SILVA

**RESIDUO SÓLIDO DA MALACOCULTURA: CARACTERIZAÇÃO E
POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DE CONCHAS DE OSTRAS (*Crassostrea
gigas*) E MEXILHÃO (*Perna perna*)**

Florianópolis, Novembro de 2007.

DENYO SILVA

**RESIDUO SÓLIDO DA MALACOCULTURA: CARACTERIZAÇÃO E
POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DE CONCHAS DE OSTRAS (*Crassostrea
gigas*) E MEXILHÃO (*Perna perna*)**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Santa Catarina, para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Jr.
Co-Orientador: Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher

Florianópolis, 2007.

Silva, Denyo

**RESIDUO SÓLIDO DA MALACOCULTURA: CARACTERIZAÇÃO E
POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DE CONCHAS DE OSTRAS
(*Crassostrea gigas*) E MEXILHÃO (*Perna perna*)**

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental.

1. Conchas de ostras; 2. Conchas de mexilhões; 3. Pirólise; 4. Maricultura; 5. Resíduos sólidos.

Nunca é tarde para se lutar pela felicidade nem tampouco é tarde para se acreditar na possibilidade de mudanças e de restauração.

Á Deus, à minha família, meus amigos e, em especial, meus pais Orlando (*in memorian*) e Delza.

AGRADECIMENTOS

Meu eterno agradecimento a Deus, pela vida e bênçãos. Agradeço à minha família, aos meus pais pelos esforços, dedicação, apoio, amor, incentivo e companheirismo.

Será difícil enumerar todos, mas a alguns expresso aqui sinceramente meu muito obrigado:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior, pela orientação técnica do trabalho que em nenhum momento limitou-se a empreender esforços e, com uma qualidade profissional ímpar e paciência, orientou-me nesta dissertação;

Ao meu Co-Orientador, Prof. Dr. Nito Debacher, que sempre se mostrou disponível a esclarecer dúvidas, acrescentando informações relevantes a este trabalho;

À Profª. Dra. Aimê Rachel Magalhães, pela sua atenção e solicitude;

Aos amigos, Fabio Rohers, João Renato Strelau, Ângelo Ruzza, Aldo Garcia e José Julio Restrepo pelos incentivos quando mais se faziam necessários;

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef pela compreensão de minhas ausências na Central de Análises;

Ao pessoal e colegas de trabalho da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, Jucélia Beatriz Dário, Marcelene Bonin, Marta Graziela, Eliane Tabalipa, Marly Soldi e Karina da Silva Dias pela atenção e dedicação;

À Patrícia Bodanese Prates do Laboratório de Caracterização Microestrutural, sempre disposta a auxiliar quando solicitada;

À amiga Iracema de Souza Maia pelas palavras de incentivo e pela disposição em ajudar;

À minha filha Ana Paula, pelos seus carinhos, amor, apoio e dedicação sempre presentes.

Agradeço especialmente a meu pai, de forma póstuma, que mesmo não estando aqui para me abraçar, esteja feliz num plano espiritual, a me ver vencendo mais esta etapa na vida e que sem seus ensinamentos e princípios, isso não seria possível.

A Lúcia pelo eterno carinho, compreensão e inesgotável capacidade de dedicação e companheirismo.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. JUSTIFICATIVA DO ESTUDO	16
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
4.1 GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	17
4.1.1 <i>Conceitos</i>	18
4.1.2 <i>Classificação</i>	18
4.1.3 <i>Caracterização</i>	20
4.1.4 <i>Técnicas de Disposição</i>	20
4.2 RESÍDUOS DA MALACOCULTURA.....	23
4.3 O CULTIVO DE MEXILHÕES	25
4.3.1 <i>Sistemas de cultivo</i>	26
4.4 O CULTIVO DE OSTRAS.....	30
4.4.1 <i>Sistemas de cultivo</i>	30
4.4.2 <i>Etapas de cultivo</i>	34
4.5 A CONCHA DOS MOLUSCOS.....	35
4.5.1 <i>Formação e composição da Concha</i>	35
4.5.2 <i>Formação da Concha</i>	39
4.6 BIOMINERALIZAÇÃO EM CONCHAS DE MOLUSCOS	40
4.7 MARICULTURA EM SANTA CATARINA E NO MUNICÍPIO DE FLORIANÓPOLIS.....	41
4.8 PRECIPITAÇÃO E PRODUTO DE SOLUBILIDADE	47
4.8.1 <i>Produto de solubilidade</i>	48
4.8.2 <i>Formação de precipitados</i>	48
4.8.3 <i>Precipitação e dissolução de hidróxidos metálicos</i>	49
4.8.4 <i>Estrutura morfológica e pureza dos precipitados</i>	50
5. MATERIAIS E MÉTODOS	52
5.1 PROCEDIMENTOS DE COLETA E AMOSTRAGEM DAS CONCHAS	52
5.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	54
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CONCHAS	56
5.3.1. <i>Termogravimetria (TGA)</i>	56
5.3.2 <i>Difratometria de Raio X (DRX)</i>	56
5.3.3 <i>Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX)</i>	57
5.3.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	58
5.3.5 <i>Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em chama (AAS)</i>	58
5.3.6 <i>Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em Forno de Grafite (GF AAS)</i> ...	59
5.3.7 <i>Análise Elementar (CHN-S)</i>	59
5.3.8 <i>Espectroscopia de absorção de Infravermelho (FTIR)</i>	60
5.3.9 <i>Análises Físicas</i>	60

5.4 PROCESSO DE ATIVAÇÃO DAS CONCHAS	61
5.5. ESTUDO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE CÁTIONS E ÂNIONS	63
5.5.1 <i>Fluxo do processo de pirólise e remoção de analitos</i>	64
5.5.2 <i>Tempo de Contato</i>	64
5.5.3 <i>Equilíbrio de retenção</i>	65
5.5.3 <i>Teste de Adsorção / Precipitação</i>	66
5.6 ESTUDO DAS CONCHAS ATIVADAS COMO CAMADA EM COLUNA.....	66
5.6.1 <i>Montagem experimento de bancada</i>	67
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CONCHAS.....	69
6.1.1 <i>Parâmetros Físicos</i>	69
6.1.2 <i>Distribuição granulométrica da fração moída para pirólise:</i>	71
6.1.2. <i>Parâmetros Químicos</i>	84
<i>Análise Elementar (CHN-S)</i>	84
6.2. CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE ÍONS	96
6.2.1 <i>Identificação do fenômeno de remoção (Precipitação / Adsorção)</i>	96
6.2.2 <i>Remoção de Analitos</i>	98
6.2.3 <i>Remoção de Amônia (NH₃)</i>	103
6.2.4 <i>Remoção de Cobre (Cu)</i>	104
6.2.4 <i>Teste em coluna</i>	107
7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	113
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
9. ANEXOS.....	124

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectroscopia de absorção atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMANI	Associação dos Maricultores do Norte da Ilha
AMASI	Associação dos Maricultores do Sul da Ilha
CEDAP	Centro de Desenvolvimento em Aqüicultura e Pesca
CEMAR	Centro Experimental de Maricultura
CHNS	Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difratometria de Raio X
EPAGRI	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
FAMASC	Federação das Associações de Maricultores de Santa Catarina
FENAOASTRA	Festa Nacional da Ostra e da Cultura Açoriana
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Absorção de Infravermelho
AAS/GS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IR	Infravermelho
LAMEX	Laboratório de Mexilhões
LCMM	Laboratório de Cultivo de Moluscos Marinhos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
pH	Potencial Hidrogeniônico
PVC	Cloreto de Polivinila
SABESP	Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo
SBRT	Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas
SIF	Serviço de Inspeção Federal
TGA	Análise Termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNIVALI	Universidade do Vale do Itajaí
NUCED	Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento
UV	Ultravioleta
ND	Não Detectado

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: COLETORES ARTIFICIAIS DE SEMENTES DE MEXILHÕES.....	27
FIGURA 2: SISTEMA DE CULTIVO LONG-LINE	31
FIGURA 3: SISTEMA DE CULTIVO EM BALSAS.....	32
FIGURA 4: SISTEMA DE CULTIVO EM MESA	33
FIGURA 5: ESTRUTURA DA CONCHA DOS MOLUSCOS.....	37
FIGURA 6: EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE OSTRAS CULTIVADAS EM SANTA CATARINA (DÚZIAS). ...	44
FIGURA 7: EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE MEXILHÕES CULTIVADOS EM SANTA CATARINA (TONS)..	44
FIGURA 8: OSTRAS – PRODUÇÃO EM DÚZIAS EM FLORIANÓPOLIS.	44
FIGURA 9: MEXILHÕES – PRODUÇÃO EM TONELADAS EM FLORIANÓPOLIS.	45
FIGURA 10: CLASSIFICAÇÃO DO CONSUMIDOR DE MOLUSCOS EM.....	46
FIGURA 11: FREQUÊNCIA DE CONSUMO DE MOLUSCOS	46
FIGURA 12: PH DE PRECIPITAÇÃO DE ALGUNS HIDRÓXIDOS.	49
FIGURA 13: PONTOS DE COLETAS DAS AMOSTRAS.....	53
FIGURA 14: COLETAS DE MEXILHÕES E OSTRAS EM SAMBAQUI.	53
FIGURA 15: LAVAGEM DAS CONCHAS.	54
FIGURA 16: SECAGEM DAS AMOSTRAS AO SOL.	55
FIGURA 17: PROCESSO DE QUEIMA DAS CONCHAS EM ATMOSFERAS DE N ₂ E O ₂	62
FIGURA 18: PROCESSO DE ATIVAÇÃO EM CONDIÇÕES DE ATMOSFERA CONTROLADA.	62
FIGURA 19: AMOSTRAS PREPARADAS APÓS PIRÓLISE – AMOSTRA GLOBAL.	63
FIGURA 20: FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE CARACTERIZAÇÃO E PIRÓLISE.....	64
FIGURA 21: FLUXO DE RECOLHIMENTO DAS FRAÇÕES PÓS-ENSAIO.....	66
FIGURA 22: ESQUEMA DE COLUNA COM RECHEIO DE CONCHAS.....	67
FIGURA 23: COLUNA DE VIDRO COM.....	68
FIGURA 24: SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA.	68
FIGURA 25: DISTRIBUIÇÃO DAS FRAÇÕES RETIDAS DE CONCHAS DE OSTRAS MOÍDAS.	71
FIGURA 26: DISTRIBUIÇÃO DAS FRAÇÕES RETIDAS DE CONCHAS DE MEXILHÕES MOÍDAS.	72
FIGURA 27: GRÁFICO COMPARATIVO DE DENSIDADE APARENTE – OSTRA X MEXILHÃO.....	73
FIGURA 28: GRÁFICO COMPARATIVO DE CINZAS – OSTRA X MEXILHÃO.....	74
FIGURA 29: GRÁFICO COMPARATIVO DE PH – OSTRA X MEXILHÃO.	74
FIGURA 30: TGA OSTRA ENSEADA DE BRITO – (A) C/N ₂ – (B) C/AR	76
FIGURA 31: TGA OSTRA GOV. CELSO RAMOS– (C) C/N ₂ – (D) C/AR.....	76
FIGURA 32: TGA OSTRA SAMBAQUI – (E) C/N ₂ – (F) C/AR	76
FIGURA 33: TGA MEXILHÃO ENSEADA DE BRITO – (G) C/N ₂ – (H) C/AR	77
FIGURA 34: TGA MEXILHÃO Gov. CELSO RAMOS – (I) C/N ₂ – (J) C/AR.....	77

FIGURA 35: TGA MEXILHÃO SAMBAQUI – (K) C/N ₂ – (L) C/AR.....	77
FIGURA 36: ESTRUTURA CRISTALINA DA CALCITA (CONCHA DE OSTRA).	79
FIGURA 37: ESTRUTURA CRISTALINA DA ARAGONITA (CONCHA DE MEXILHÃO).	79
FIGURA 38: MEV – CONCHAS OSTRAS BRUTAS.	80
FIGURA 39: MEV – CONCHAS MEXILHÕES BRUTAS.....	81
FIGURA 40: MEV – CONCHAS MEXILHÕES CALCINADAS.	82
FIGURA 41: MEV– CONCHAS OSTRAS CALCINADAS.....	83
FIGURA 42: MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA- CONCHA OSTRA.....	89
FIGURA 43: DIFRATOGRAMA DE RAIO X – CONCHA OSTRA.....	89
FIGURA 44: MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA – CONCHA MEXILHÃO.	90
FIGURA 45: DIFRATOGRAMA DE RAIO X – CONCHA MEXILHÃO.	90
FIGURA 46: ESPECTRO DE IR DO CARBONATO DE CÁLCIO (P.A) – PUREZA >99%.....	92
FIGURA 47: ESPECTRO DE IR DA CONCHA DE OSTRA BRUTA.	92
FIGURA 48: ESPECTRO DE IR DA CONCHA DE MEXILHÃO BRUTO.....	93
FIGURA 49: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO SOBREPOSTOS (CACO ₃ ; C. OSTRA E C. MEXILHÃO).	93
FIGURA 50: ESPECTRO DE IR CACO ₃ CALCINADO.	94
FIGURA 51: ESPECTRO DE IR C. OSTRA CALCINADA.	94
FIGURA 52: ESPECTRO DE IR C. MEXILHÃO CALCINADA.	95
FIGURA 53: ESPECTRO DE IR SOBREPOSTOS DOS PRODUTOS CALCINADOS.	95
FIGURA 54: TEOR DE FOSFATO POR FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA APÓS TEMPO DE CONTATO.....	97
FIGURA 55: REMOÇÃO DE PO ₄ COM VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO.	99
FIGURA 56: CURVA DE REMOÇÃO DE COBRE COM VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO.	99
FIGURA 57: CURVA DE REMOÇÃO DE FOSFATO – CONCHAS BRUTAS.	100
FIGURA 58: VARIAÇÃO PH NA SOLUÇÃO DE FOSFATO – CONCHAS BRUTAS.....	101
FIGURA 59: REMOÇÃO DE FOSFATOS COM CONCHAS CALCINADAS.....	102
FIGURA 60: VARIAÇÃO PH NA SOLUÇÃO DE FOSFATO – CONCHAS CALCINADAS.	103
FIGURA 61: VARIAÇÃO PH NA SOLUÇÃO DE AMÔNIA – CONCHAS CALCINADAS.....	104
FIGURA 62: REMOÇÃO DE COBRE COM CONCHAS CALCINADAS.	105
FIGURA 63: REMOÇÃO DE COBRE COM CONCHAS BRUTAS.	105
FIGURA 64: VARIAÇÃO PH NA SOLUÇÃO DE COBRE – CONCHAS BRUTAS.	106
FIGURA 65: VARIAÇÃO PH NA SOLUÇÃO DE COBRE – CONCHAS CALCINADAS.	107
FIGURA 66: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE FOSFATO EM COLUNA.	108
FIGURA 67: PH DA SOLUÇÃO PASSANTE EM COLUNA.....	109
FIGURA 68: CURVA DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COBRE EM COLUNA.	110
FIGURA 69: CURVA DE PH NA REMOÇÃO DE COBRE.	111
FIGURA 70: DBQ E DQO (ENTRADA E SAÍDA DA COLUNA).....	112
FIGURA 71: PARÂMETROS ANALÍTICOS (ENTRADA E SAÍDA DA COLUNA).	113

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CONCHA DE OSTRA <i>C. VIRGINICA</i>	37
TABELA 2: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CONCHA DE <i>O. EDULIS</i> (RESÍDUOS DE CINZAS).....	38
TABELA 3: PORCENTAGEM DE CÁLCIO E ESTRÔNCIO EM CONCHA DE OSTRAS	38
TABELA 4: PRODUTO DE SOLUBILIDADE DE ALGUNS SAIS E HIDRÓXIDOS.	48
TABELA 5: TEMPO DE CONTATO PARA OS ANALITOS CONSIDERADOS.	65
TABELA 6: DIMENSÕES DA COLUNA.	68
TABELA 7: RELAÇÃO PESO X TAMANHO – ENSEADA DO BRITO.	69
TABELA 8: RELAÇÃO PESO X TAMANHO – GANCHOS DE FORA.	69
TABELA 9: RELAÇÃO PESO X TAMANHO – SAMBAQUI.	70
TABELA 10: PH DAS CONCHAS À 10%.	70
TABELA 11: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA FRAÇÃO MOÍDA.....	71
TABELA 12: PARÂMETROS FÍSICOS ANALISADOS.....	73
TABELA 13: ANÁLISE ELEMENTAR.	84
TABELA 14: TEORES DE CARBONO ORGÂNICO E INORGÂNICO.	85
TABELA 15: ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X – AMOSTRAS BRUTAS.....	86
TABELA 16: ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X – AMOSTRAS CALCINADAS.	86
TABELA 17: MATÉRIA ORGÂNICA.....	87
TABELA 18: TEOR DE CARBONATO DE CÁLCIO ESTEQUIOMÉTRICO.....	87
TABELA 19: METAIS PRESENTES NAS CONCHAS.	88
TABELA 20: COMPOSIÇÃO SEMI QUANTITATIVA DA CONCHA DE OSTRA POR DRX.....	89
TABELA 21: COMPOSIÇÃO SEMI QUANTITATIVA DA CONCHA DE MEXILHÃO POR DRX.	90
TABELA 22: PROPORÇÃO DAS FASES CRISTALINAS NAS CONCHAS.....	90
TABELA 23: TEORES DE PO ₄ POR FRAÇÃO GRANULOMÉTRIA.....	98

RESUMO

Com o desenvolvimento da maricultura, em especial o da malacocultura no Brasil, os resíduos de conchas de ostras e de mexilhões começam a apresentar problemas de disposição final nas regiões produtoras. Considerando-se que a matéria calcária desses bivalves podem representar até 80% do peso do animal vivo, o impacto ambiental de produção, que no ano de 2005 foi de 14.000 toneladas no estado de Santa Catarina, traduz as proporções dos resíduos gerados. O estudo foi desenvolvido em duas etapas principais, a primeira com objetivo de se obter a caracterização química, física e microestrutural das conchas, considerando-se pontos de amostragem diferenciados. A segunda foi determinar que a pirólise das conchas, sob condições definidas de temperatura e atmosfera de queima, transforma esse produto em um material eficiente na remoção de contaminantes, como fosfatos e metais. As amostras de conchas foram coletadas nas localidades de Sambaqui, no município de Florianópolis, de Ganchos de Fora, no município de Governador Celso Ramos, e de Enseada de Brito, no município de Palhoça.

A caracterização física, química e microestrutural considerando o mesmo gênero de molusco, não apresentaram variações para os diferentes pontos de coleta. A caracterização física, como densidade e estrutura mineralógica, demonstraram variações entre os gêneros diferenciados de bivalves estudados.

A ativação do produto por pirólise demonstrou eficiência na remoção de fosfatos e metais, tomando-se como metal referência o cobre (Cu).

Na remoção de fosfato em conchas de ostras e de mexilhões sem tratamento, a eficiência máxima foi de aproximadamente 33% e 48% respectivamente após 9,0 horas de contato. Em conchas ativadas, o percentual de remoção de fosfato foi consideravelmente elevado em reduzido tempo de contato, chegando a níveis de remoção próximos de 100% nos primeiros 30 minutos iniciais em ambas matrizes.

A eficiência de remoção de cobre também apresentaram resultados semelhantes.

Palavras-Chaves: Conchas de ostras; Conchas de mexilhões; Pirólise; Maricultura; Resíduos sólidos.

ABSTRACT

The development of mariculture, in special the malacoculture in Brazil, starts to present problems of final disposal of the residues of shells of oyster and mussels, mainly in the coast of producing. The carbonaceous material of these bivalves represents about 80% of the weight of the animal. The environmental impact of the production (14,000 tons in 2005) suggests the ratios of the residues. This study was developed in two stages; first, the chemical, physical and microstructural characterization of the shells was made, taking into consideration different points of sampling. Second, it verified that the pyrolysis of the shells, under definite conditions of temperature and atmosphere of burning, transforms them into efficient material to remove specific contamination in residuary waters, such as phosphates and metals. The samples were collected in the localities of Sambaqui, in the city of Florianópolis, Ganchos de Fora, in the city of Governador Celso Ramos, and Enseada de Brito, in the city of Palhoça.

The characterization physical, chemical and microstructural considering the same kind of mollusk, showed no variations for the different points of collection. The physical characterization, as density and mineralogical structure, showed variations between genders differentiated bivalve studied.

The activation of the product by pyrolysis demonstrated efficiency in the removal of phosphates and metals, taking as reference the copper metal (Cu).

On removal of phosphate in shells of oysters and mussels without treatment, the maximum efficiency was approximately 33% and 48% respectively after 9.0 hours of contact. In shells activated, the percentage of removing phosphate has been considerably high in reduced time of contact, to the next level of removal of 100% in first 30 minutes initials in both matrices.

The efficiency of removal of copper also showed similar results.

Keywords: Oyster shell; Mussel shell; pirolisys; Mariculture; Solid waste.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da mitilicultura e ostreicultura no Brasil apresentam um crescimento bastante acentuado. O estado de Santa Catarina, responsável por cerca de 90% da produção brasileira, apresenta crescimento da produção de ostras do gênero *Crassotrea gigas* de 42 toneladas em 1990 para 1.900 toneladas em 2005. Da mesma forma, a produção de mexilhões do gênero *Perna-perna* nesse mesmo período passou de 190 toneladas para 12.000 toneladas. Assim, no intervalo de 15 anos, o Brasil obteve um crescimento de produção de ostras na ordem de 45 vezes e de mexilhões de 63 vezes.

A produção da malacocultura no Brasil está centralizada 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.

Os dados de produção da maricultura estadual vêm apresentando um crescimento constante desde 1990, quando a atividade passou a ter uma maior expressão econômica. Para os próximos dez anos, a expectativa é de grande crescimento da atividade, conforme estimativa feita por meio de estudos desenvolvidos pela EPAGRI. Segundo tais prognósticos, num curto espaço de tempo, o cultivo de moluscos deverá atingir 20 mil toneladas/ano (Epagri/Cedap). Considerando a média de peso das conchas em aproximadamente 70% do peso total do molusco, a estimativa de produção de resíduos na região produtora da grande Florianópolis está na ordem de 14 mil toneladas/ano. Países com desenvolvimento mais acentuado na ostreicultura e mitilicultura, como o caso da Espanha, Coréia do Sul e China, apresentam problemas em relação à deposição dos rejeitos. Nesses países, alternativas práticas estão sendo adotadas no sentido de minimizar o efeito impactante.

Os resíduos de conchas de ostras e de mexilhões pertencem a moluscos da classe Bivalvia, também chamada Pelecypoda ou ainda Lamellibranchia. Esses moluscos, também conhecidos por bivalves, são lateralmente comprimidos e possuem uma concha com duas valvas dorsalmente articuladas. Os bivalves alimentam-se de plâncton, microrganismos e matéria orgânica em suspensão presentes na água, através de filtração pelas brânquias, as quais não possuem nenhuma capacidade seletiva, sendo a ingestão dessas partículas limitada apenas pelo tamanho da boca. Quando comparados a outros tipos de pescado, os moluscos apresentam em sua carne um alto teor de carboidratos e menores concentrações de nitrogênio. Conseqüentemente, a deterioração de moluscos é essencialmente fermentativa.

As ostras são moluscos cosmopolitas dominantes em muitos ecossistemas litorais e sub-litorais, em costas rochosas ou ainda em alguns tipos de sedimentos em mar aberto, estuários e manguezais.

A costa litorânea catarinense caracteriza-se por apresentar inúmeras áreas protegidas, compostas por baías, enseadas e estuários, entre os municípios de Laguna e Itapoá, o que, associado à elevada produtividade da água do mar, tem favorecido a implantação de cultivos de ostras e mexilhões. Os resultados altamente positivos alcançados têm motivado inúmeras famílias e pequenos produtores a ingressar na atividade. Atualmente o estado destaca-se como o maior produtor nacional de mexilhões cultivados que, ao lado da ostreicultura, tem rendido nos últimos anos uma produção expressiva.

Com o crescimento acentuado da malacocultura no estado de Santa Catarina, o presente trabalho prioriza a necessidade em se obter um sistema de aproveitamento dos resíduos desta atividade em tratamento de efluente, assim como o conhecimento de sua composição física, química e microestrutural.

A investigação dos constituintes das conchas mediante utilização de técnicas analíticas instrumentais propõe fornecer subsídios adicionais para estudos futuros de utilização destes rejeitos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

- Caracterizações físicas, químicas e mineralógicas dos resíduos sólidos da malacocultura
- Estudo do potencial de utilização das conchas como um produto que, depois de ativado, poderá ser utilizado na remoção de fosfatos e metais de efluentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização nos gêneros de conchas de *Crassostrea gigas* e *Perna perna*.
- Estudar formas de ativação das conchas e determinar sua eficiência quando submetidas a pirólise, na remoção de fosfatos e metais de efluentes.

3. JUSTIFICATIVA DO ESTUDO

O cultivo de ostras e de mexilhões das espécies *Crassostrea gigas* e *Perna perna*, respectivamente, é uma das mais importantes atividades da maricultura no sul do Brasil, especialmente nas regiões litorâneas do estado de Santa Catarina. A geração de resíduos, atualmente na ordem de 12.000 toneladas/ano, denota a importância de gestão dos resíduos sólidos provenientes dessa atividade.

As conchas desses bivalves são consideradas resíduos não tóxicos ou não perigosos e, como consequência, não lesivos. O maior problema que representam é a decomposição da matéria orgânica. Trata-se, portanto, de um problema de especial gravidade, tendo em vista que a maioria dos produtores artesanais e empresas da área se encontram em municípios eminentemente turísticos, sendo fácil compreender as repercussões econômicas que podem ocasionar.

As opções atuais adotadas na destinação final dos resíduos não são compatíveis à preservação do meio ambiente, considerando que mais da metade das conchas são devolvidas ao mar.

A opção pelos aterros sanitários não elimina o problema. A decomposição da matéria orgânica permite a colonização de microorganismos patogênicos, podendo ser transmitidos ao homem e aos animais por insetos. Os lixiviados desses depósitos podem carregar matéria orgânica para cursos d'água, podendo ocorrer o fenômeno de eutrofização ou blooms fitoplantônicos com a diminuição do oxigênio dissolvido, pois a decomposição dessa matéria orgânica consome grande quantidade de oxigênio. A segunda opção, deposição em fundo marinho, pode modificar o habitat dos organismos bentônicos, com consequente risco de alteração do equilíbrio ecológico.

A opção pela reciclagem mediante pirólise, apresentada no presente estudo pode apresentar-se como um modelo de gestão para a destinação final dos resíduos provenientes dessa atividade.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Os problemas causados pela gestão inadequada dos resíduos sólidos têm interferido negativamente no sistema social e ambiental. A melhoria desse sistema de gestão está intrinsecamente ligada a um dimensionamento real do problema por meio da utilização de indicadores que refletem o estado atual do meio ambiente a fim de fundamentar a tomada de decisão nos níveis local, regional e nacional podendo ser, portanto, indutores de políticas públicas mais eficazes (MALHEIROS et al., 2004).

Como resposta ao anseio da comunidade internacional em resolver o desequilíbrio entre as várias dimensões da sustentabilidade e a questão da manutenção dos recursos naturais para as gerações futuras, foi realizada a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (UNCED), em 1992, no Rio de Janeiro. Representantes de diversos países reuniram-se para desenvolver instrumentos com um escopo único: a sustentabilidade do desenvolvimento. Dessa conferência resultou a Agenda 21 Global como instrumento de planejamento estratégico para o desenvolvimento sustentável, considerada o maior esforço conjunto de governos de todo o mundo para identificar ações que aliam o desenvolvimento à preservação ambiental. Diversos capítulos da Agenda 21 Global foram inseridos em relação à preocupação com a geração mundial de resíduos. A questão da redução da geração de resíduos e o estímulo ao reaproveitamento e reciclagem estão primeiramente presentes no capítulo 4, referente à mudança nos padrões de produção e consumo. Nesse capítulo, as ações recomendadas promovem uma maior eficiência no uso de energia e dos recursos naturais, a diminuição da geração de resíduos por meio de aquisições ambientalmente mais saudáveis, e o reaproveitamento e a reciclagem de materiais.

O Capítulo 21 discorre sobre o “manejo ambientalmente saudável dos resíduos sólidos e questões relacionadas com os esgotos”. Os resíduos tratados nesse capítulo referem-se aos restos domésticos e resíduos não perigosos (que são tratados em capítulo à parte), tais como os resíduos comerciais e institucionais, o lixo da rua e os entulhos de construção. De acordo com esta agenda: “O manejo ambientalmente saudável desses resíduos deve ir além do simples depósito ou aproveitamento por métodos seguros dos resíduos gerados e buscar resolver a causa fundamental do problema, procurando mudar os padrões não sustentáveis de produção e consumo. Isso implica na utilização do conceito de manejo integrado do ciclo vital,

o qual apresenta oportunidade única de conciliar o desenvolvimento com a proteção do meio ambiente". (UNITED NATIONS, 1997)

Serão apresentados nos próximos itens os conceitos, a classificação e a caracterização para os resíduos sólidos.

4.1.1 Conceitos

Os resíduos sólidos são comumente conhecidos como lixo. Via de regra, esses materiais são percebidos como algo que não presta, coisas inúteis, velhas, sem valor e que são jogadas fora. Observa-se que essa percepção negativa vem evoluindo positivamente nos últimos anos. Nesse sentido, esses materiais podem ser definidos como os resíduos provenientes das atividades humanas, composto basicamente por sobras de alimentos, papéis, papelões, plásticos, trapos, couros, madeiras, latas, vidros, lamas, gases, poeiras e outras substâncias descartáveis.

A NBR 10004 (ABNT, 2004) define: "resíduos sólidos podem estar nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. São incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem com determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos de água, ou que exijam soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face de melhor tecnologia disponível".

Os resíduos sólidos urbanos são considerados como sendo aqueles constituídos por diferentes categorias de resíduos produzidos nas cidades: domésticos, comerciais, industriais, de varrição, de coletas especiais (entulho de construção civil e de estabelecimentos de saúde), etc.

4.1.2 Classificação

A Norma da NBR 10004 (ABNT, 2004) classifica os resíduos sólidos em duas categorias principais:

- Resíduos classe I – perigosos;
- Resíduos classe II – não perigosos.

Os resíduos perigosos são aqueles que apresentam ao menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade e periculosidade.

Os resíduos classe II são classificados em – A, não-inertes, ou B, inertes. Os resíduos classe II – B resíduos inertes, são quaisquer resíduos que, quando amostrados segundo a NBR 10007, e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, a temperatura ambiente, de acordo com os testes de solubilização determinados pela NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, com exceção dos padrões de turbidez, cor, dureza e sabor (ABNT, 2004). BIDONE e POVINELLI (1999) classificam os resíduos sólidos de acordo com a origem em:

- Resíduos classe II A – não-inertes;
- Resíduos classe II B – inertes.

Urbanos: enquadram-se os resíduos residenciais, comerciais, de varrição, de feiras livres, de capinação e de poda;

Industriais: nestes entram os lodos provenientes do processo de tratamento de efluentes líquidos industriais, em alguns casos tóxicos e perigosos;

Serviços de saúde: incluem os resíduos hospitalares, de clínicas médicas e veterinárias, de centros de saúde, de consultórios odontológicos e de farmácias;

Radioativos: estão inseridos os resíduos de origem atômica;

Agrícolas: entram os resíduos resultantes dos processos de produção de defensivos agrícolas e suas embalagens.

A classificação dos resíduos sólidos também pode ser feita de acordo com o grau de degradabilidade, conforme apresentada a seguir (BIDONE e POVINELLI, 1999):

Facilmente degradáveis: a matéria orgânica presente nos resíduos sólidos de origem urbana;

Moderadamente degradáveis: papéis, papelão e material celulósico;

Dificilmente degradáveis: pedaços de pano, retalhos, aparas e serragens de couro, borracha e madeira;

Não degradáveis: vidros, metais, plásticos, pedras, terra, entre outros.

4.1.3 Caracterização

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

O autor afirma também que a determinação da composição física dos resíduos sólidos é essencial. Os resíduos urbanos, geralmente dispostos em aterros sanitários, apresentam a seguinte composição média: matéria orgânica putrescível, metais ferrosos, metais não ferrosos, papel, papelão, plástico, trapos, vidro, borracha, couro, madeira, entre outros.

Segundo BIDONE e POVINELLI (1999), a composição física (gravimétrica) dos resíduos sólidos apresenta as porcentagens (geralmente em peso) das várias frações dos materiais constituintes do lixo. O conhecimento dessa composição é essencial para a definição do gerenciamento dos resíduos urbanos, desde a coleta até o seu destino final de uma forma economicamente viável, considerando que cada comunidade gera resíduos diversos.

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.

4.1.4 Técnicas de Disposição

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 por meio 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.

Compostagem

LIMA (1995), define compostagem como sendo o ato ou ação de transformar os resíduos orgânicos, por meio de processos físicos, químicos e biológicos, em uma matéria biogênica mais estável e resistente à ação das espécies consumidoras. Afirma também que o processo de compostagem da matéria orgânica atinge dois importantes estágios: em primeiro lugar, a digestão, e o outro corresponde à fase de fermentação, na qual a matéria alcança a bioestabilização.

Incineração

Segundo LORA (2000), este método de tratamento é baseado na decomposição térmica por oxidação, com o objetivo de tornar o resíduo menos volumoso, menos tóxico ou atóxico, ou, em alguns casos, eliminá-lo. Comparando a incineração com a disposição em aterros sanitários, aquela não apresenta o problema da geração e tratamento de lixiviado, além das emissões gasosas permanentes que caracterizam os aterros sanitários. No entanto, o investimento inicial e de manutenção do processo são muito maiores.

O autor afirma também que a incineração não é aplicável como um método universal de tratamento de resíduos, considerando que:

- Alguns materiais, como resíduos com alto conteúdo de umidade ou solo não combustíveis, não são incineráveis;
- O controle dos metais pesados (chumbo, cromo, cádmio, mercúrio, níquel, arsênio, etc.) no processo de incineração de resíduos inorgânicos é complexo;
- Pode existir a emissão de dioxinas e furanos com os gases de combustão;
- Necessita-se de combustíveis complementares para levar o incinerador até a temperatura de incineração e mantê-la constante;
- Requer operários qualificados.

Aterros Sanitários

O aumento do número de habitantes no planeta associado à concentração de grande parcela da população nas cidades são fatores que agravam a problemática do lixo e sua destinação adequada. Durante a evolução da ciência, o homem passou a vincular algumas doenças, ou vetores, com a destinação incorreta do lixo que produzia, assim, passou a destinar o lixo para lugares distantes, afastados do seu ambiente.

Em algumas localidades ainda são utilizados os lixões como forma de disposição de resíduos. Segundo o IBGE no censo de 2000, observou-se que no Brasil cerca de 63,6% dos municípios

utilizavam os lixões para destinação dos resíduos. Entretanto, outras localidades desenvolveram-se e passaram a ter aterros sanitários, locais propriamente escolhidos e preparados para receber a destinação correta do resíduo, tentando causar o menor impacto ambiental.

O aterro sanitário se destaca dentre as diferentes técnicas para tratamento dos resíduos sólidos de origem urbana como um método tecnicamente e economicamente adequado para as condições do país. Segundo a NBR 8419 (ABNT, 1984) “o aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos sólidos no solo, sem causar danos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais”.

BIDONE e POVINELLI (1999) observam que o aterro sanitário é uma forma de disposição dos resíduos sólidos urbanos no solo, utilizando critérios de engenharia e normas operacionais específicas, proporcionando o confinamento adequado dos resíduos sólidos.

Os principais impactos derivados deste método incluem a possibilidade de poluição das águas superficiais e subterrâneas pela ação dos líquidos percolados, a formação de gases nocivos e de odor desagradável. Por este motivo, o monitoramento dos aterros sanitários é de grande importância para a redução dos impactos ambientais causados.

A finalidade do monitoramento de um aterro sanitário é avaliar a evolução do processo de decomposição dos resíduos sólidos do interior do aterro e avaliar a influência desse processo sobre o meio ambiente. Por meio do monitoramento podem ser avaliados os seguintes processos (REICHERT, 2000):

- Avaliar as alterações causadas pelo aterro nas águas de superfície;
- Verificar se houve alteração na qualidade das águas subterrâneas, do aquífero livre;
- Avaliar a vazão e características físico-químicas dos líquidos percolados que fornecam informações sobre os processos do interior do aterro;
- Avaliar a vazão e a produção de biogás em diferentes locais do aterro ao longo do tempo, avaliando os estágios do processo de degradação;
- Obter dados sobre a degradação da matéria orgânica no aterro sanitário;
- Observar e controlar os recalques e deslocamento horizontal da massa de resíduos sólidos;
- Verificar a eficiência do sistema de tratamento de líquidos percolados, se está em conformidade com os padrões de emissões definidos pelos Órgãos Ambientais.

No Brasil, o monitoramento se restringe ao aspecto ambiental ao redor do aterro e da qualidade do efluente final, sendo pouco monitorado o processo de degradação que ocorre no

interior do aterro. Os estudos existentes na área do monitoramento do processo de degradação são pesquisas geralmente realizadas pelas universidades.

4.2 RESÍDUOS DA MALACOCULTURA

Um problema ambiental premente é o resultante da produção de resíduos das atividades de mitilicultura na faixa litorânea do estado de Santa Catarina. Atualmente o estado ocupa o primeiro lugar na produção nacional de mexilhões cultivados, com uma produção estimada em 11.364,9 toneladas no ano 2000, e um contingente de aproximadamente 1000 mitilicultores. A produção concentra-se nas mãos dos pequenos produtores, sendo 80% das unidades de cultivo de caráter unifamiliar, assim como foi a pesca artesanal no passado (ROSA, 1997). 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.

No ano de 1986 foram realizados os primeiros estudos e pesquisas pelo Laboratório de Mexilhões – LAMEX/UFSC, e, no ano de 1989, um convênio firmado entre a UFSC e EPAGRI, possibilitou a transferência de tecnologia para cultivos de mexilhões aos interessados. Desde a instalação dos cultivos experimentais em 1989, em vez de obedecer a uma seqüência de estudos para a implementação da atividade proposta pelos pesquisadores e técnicos, o que se observou foi um crescente e assustador ingresso de pessoas que se embrenharam no mar para iniciarem cultivos de mexilhões, podendo ser comprovado pelo acréscimo anual da produção (ROSA, 1997).

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 contemplou a utilização dos resíduos gerados pelo processamento dos mexilhões. Segundo Rosa (1997), as conchas representam o peso majoritário dos mexilhões e esse material está sendo depositado de forma incorreta, a maior parte (52,1%) é devolvida ao mar, há também resíduo sendo depositados nas praias, em aterros ou lixões, mas não há destino apropriado ou reutilização. 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 (2005), 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. A referida instituição conseguiu identificar quatro tipos de impactos ambientais: distúrbios das comunidades naturais de fitoplâncton; deterioração da qualidade da água devido à acumulação de dejetos; contaminação genética dos estoques selvagens; e introdução de espécies que competem com as já existentes ou que transmitem doenças aos estoques naturais (NRC, 1992). Essa acumulação de sedimentos provoca mudanças na fauna bentônica local, devido principalmente ao esgotamento do oxigênio do fundo e ao aparecimento de gás sulfídrico (H_2S), considerado indicador de ambientes altamente poluídos por matéria orgânica (VINATEA e VIEIRA, 2005).

As conchas são compostas basicamente de carbonato de cálcio e o restante, por matéria orgânica, traços de manganês, ferro, alumínio, sulfatos e magnésio. Esse 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.

A malacocultura, como utiliza diferentes espécies (mexilhão, ostra, vieira), apresenta, também, diferentes métodos de criação. Em especial, a mitilicultura, criação de mexilhão, emprega predominantemente o sistema flutuante tipo espinhel, para a criação da espécie *Perna perna*, em escala comercial. A malacocultura tem de ser analisada sob diferentes ângulos. Segundo Scorvo (2004), no Brasil, a ostra é consumida exclusivamente viva, não se tendo, ainda, comércio para ostra processada, sendo sua produção normalmente comercializada em mercados próximos aos locais de criação, em razão da dificuldade de, em tempo hábil, ser entregue nas condições exigidas. Diferentemente da ostra, o mexilhão é comercializado cozido e sem a concha, fresco ou congelado. Em algumas comunidades, o mexilhão é vendido ainda vivo pelo próprio produtor, e, normalmente, este mercado dá ao maricultor uma melhor remuneração, pelo frescor do mexilhão e, muitas vezes, pelo atrativo turístico de se comprar o pescado do próprio produtor, em uma praia ou em um rancho de maricultor.

O estado de Santa Catarina é o líder nacional na produção de ostras, sendo que o município de Florianópolis responde por 83,3% da produção do estado. A espécie cultivada é a “ostra

japonesa” (*Crassostrea gigas*), devido à sua boa adaptação às condições climáticas e geológicas.

De acordo com Machado (2002), mais da metade das conchas do produto consumido em restaurantes é disposta de forma inadequada, produzindo impactos ambientais, ou é utilizada em atividades que agregam pouco valor ao resíduo.

Florianópolis é a maior produtora de ostras do Brasil. Atualmente, a capital catarinense responde sozinha por mais de 1 milhão de dúzias, ou seja, 80% da produção nacional. O estado de Santa Catarina responde por 95% da produção brasileira de moluscos, o que inclui ostras, mexilhões e vieiras. Somente na FENAOESTRA (Festa Nacional da Ostra e da Cultura Açoriana – Florianópolis-SC) de 2006, foram consumidas 79.000 dúzias de ostras, resultando aproximadamente 39 toneladas de concha.

Essas conchas foram provavelmente depositadas em aterros sanitários. Entretanto, poderiam ter sido empregada como matéria-prima para diversos fins, nos quais é possível agregar valor a esse resíduo e promover a proteção do meio ambiente. A utilização da concha de ostra como carga para PVC, por exemplo, exige um processamento relativamente simples. A valorização deste resíduo pode oferecer vantagens sob o aspecto econômico-sociais, não só pela imediata incorporação da mão-de-obra e pela geração de emprego, mas também pelo surgimento de alternativas tecnológicas com valor agregado.

4.3 O CULTIVO DE MEXILHÕES

A cultura de mariscos ou maricultura é a designação ampla para a prática de cultivar espécies marinhas. Em Santa Catarina, bem como em muitos locais do litoral brasileiro, a cultura marinha obteve proeminência particular no segmento de moluscos, ou malacocultura.

Atualmente, a atividade de malacocultura se desenvolve em quase todo o litoral catarinense, o qual já se destaca como principal produtor de moluscos cultivados no Brasil, superando 85% da produção nacional. Apesar disso, a produção obtida ainda é pouco expressiva, face ao potencial da costa catarinense, cuja produção de moluscos pode chegar a 100.000 toneladas/ano, a médio e longo prazo, contra as atuais pouco mais de 12.000 toneladas/ano.

O principal molusco cultivado no litoral brasileiro, também conhecido como “marisco” ou “ostra-de-pobre”, é o mexilhão.

A família de molusco *Perna-perna* é encontrada em toda a costa brasileira, com exceção das áreas de mangues. Habita a região entre-marés (do supralitoral inferior até profundidades de 19 metros), sendo encontrado fixo a rochas ou qualquer estrutura dura (sólida) imersa.

Outras espécies da mesma família podem ser encontradas no litoral brasileiro, apresentando potencial para cultivo, como *Mytella charruana*, *M. guyanensis* e *M. falcata*. Estas habitam regiões de mangue, onde são encontradas fixas em rochas, raízes e troncos submersos, formando agregados (sururu, bacuru, bacucu).

4.3.1 Sistemas de cultivo

Segundo o CEMAR/UNIVALI, o cultivo de mexilhões obedecem as seguintes etapas:

Obtenção de Sementes

As sementes, que são mexilhões jovens, com cerca de 3 meses e entre 1 a 4 cm de comprimento, com grande potencial de desenvolvimento, são geralmente retiradas dos bancos naturais. Porém, devido ao prejuízo ambiental e social desta ação e pelo alto custo da produção de sementes em laboratório, deve-se obtê-las pela fixação destas durante sua fase larval planctônica em estruturas próprias para este fim.

Denominadas "coletores de larvas" (Figura 1), estas são estruturas flutuantes que mantêm imersos na superfície da coluna d'água (50 cm), diferentes materiais, destacadamente o bambu (RAFAEL, 1985).

No Brasil, a presença de larvas de mexilhão são abundantes durante a primavera, período em que estes coletores devem estar fixados em locais de maior probabilidade de ocorrência de larvas (bancos naturais, parques de cultivo e pontos de refluxo).

A obtenção de sementes dos bancos naturais pode ser efetuada, desde que não comprometa as comunidades, incluindo as humanas, que dependem deste recurso.



Figura 1: Coletores artificiais de sementes de mexilhões.

Fonte: CEMAR/UNIVALI

Etapas De Cultivo

Confecção das Redes de Mexilhões:

Há dois modelos básicos de confecção de redes de mexilhões, o modelo "espanhol" e o modelo "francês".

O modelo espanhol utiliza uma rede com 20 cm de largura, semelhante a uma bandagem, que envolve e fixa as sementes de mexilhão ao redor de um cabo de nylon. Este conjunto é então transportado ao mar e fixo por uma das extremidades no sistema de cultivo (flutuante ou fixo). Passados alguns dias esta bandagem apodrece, período suficiente para que ocorra a fixação das sementes neste cabo, aonde permanecem até completar seu desenvolvimento. Devido ao peso adquirido durante a confecção deste tipo de rede, pedaços de madeira (30 x 5 cm) são transpassados horizontalmente pela corda para evitar que pences de mexilhões escorreguem, principalmente quando retirados da água.

O modelo francês é sem dúvida o mais difundido devido à eficiência e facilidade de confecção. Tem como característica a utilização de duas redes tubulares, uma de algodão onde são introduzidas as sementes que por sua vez é envolta por outra rede de nylon. É utilizado um cabo de nylon central ao longo deste conjunto, para sustentar e fixar por uma das extremidades esta rede ao sistema de cultivo.

Desenvolvimento ou Engorda:

Depois de confeccionadas as redes de mexilhões, estas são fixas ao sistema de cultivo, onde ficarão até atingirem um tamanho comercial.

Para a espécie Perna perna, este período varia de 6 a 10 meses, porém após 7 meses, atingem a máxima produção biológica, diminuindo sua taxa de crescimento e engorda (MARENZI,1992).

Segundo Marenzi, uma mortalidade de até 20% pode ser considerada normal durante este período.

Colheita:

Para a colheita do produto, alguns fatos devem ser observados. Dentre eles destacam-se:

Índice de Condição (relação entre o peso da carne e o peso total do indivíduo, incluindo-se a concha): o acompanhamento do índice de condição permite determinar a época exata de colheita, indicando a fase de maior peso do animal. Essa variação de peso ocorre pelo maior acúmulo de material gâmico na fase reprodutiva, o que melhora a aparência e o sabor do produto. Como a desova do mexilhão ocorre simultaneamente em toda a população, o conhecimento dos níveis do índice de condição evita a comercialização do produto quando este realizar a eliminação de material gâmico e perder o peso e qualidade.

Tamanho: A espécie Perna perna alcança a sua máxima produção biológica ao atingir cerca de 7 cm de comprimento, com quase 8 meses de idade. Após este tamanho, o seu crescimento torna-se insignificante, sendo uma opção do produtor a sua manutenção em cultivos segundo o beneficiamento à que se destinam e a clientela visada. Os mexilhões que permanecem imersos por períodos longos apresentam um tamanho superior, porém o aspecto de suas conchas fica comprometido devido ao acúmulo de organismos epibiontes, o que os torna pouco atraentes para o consumidor e exigindo gastos com mão-de-obra para a sua limpeza. Não há um tamanho mínimo ou máximo para a realização da colheita, havendo necessidade de se conhecer o destino deste produto quanto ao beneficiamento e clientela (CEMAR/UNIVALI)

Depuração:

A depuração consiste na eliminação de toxinas, lama ou silte do trato digestivo dos organismos cultivados em áreas onde há presença de poluição doméstica, contaminação patogênica ou material arenoso em suspensão.

As técnicas de depuração variam conforme a grau de comprometimento dos mexilhões, podendo ser utilizada apenas a imersão em áreas ou sistema aberto de água salgada de boa qualidade, ou imersão em sistema fechado de água ozonizada, filtrada por raios ultravioleta, até o uso de hipoclorito de sódio e antibióticos.

Processamento:

Após a colheita o produto destinado ao mercado passa por um processo de beneficiamento, manual ou mecanizado, a fim de melhorar a sua apresentação e agregar valor. Primeiramente o produto é individualizado, rompendo-se o bisso, efetuando-se a lavagem para eliminar organismos incrustantes e epibiontes e classificando-se o produto por classe de tamanho. Em seguida, remete-se o produto diretamente ao comércio ou para unidades de beneficiamento.

Nas unidades de processamento, os mexilhões são cozidos por vapor ou imersão e desconchados, podendo seguir para o comércio resfriados ou congelados. O produto resfriado é colocado em conservas de vidro ou lata, utilizando-se diferentes meios como a salmoura, vinagrete ou molhos diversos.

Uma premissa no processamento de produtos marinhos, especialmente mariscos, é o cuidado com a higiene do local, dos equipamentos e do pessoal envolvido.

Segundo Morales (1983) e Koringa (1972), citado pelo CEMAR, a mitilicultura, ou cultivo de mexilhões, é um sistema intensivo de monocultivo semi-integral, não exigindo laboratórios de incubação nem cuidados especiais com a alimentação de jovens e adultos como em outros cultivos intensivos. Além disso, as larvas são obtidas na própria natureza com possibilidade de se desenvolver nos cultivos.

4.4 O CULTIVO DE OSTRAS

O cultivo de ostras destina-se a duas finalidades: a alimentícia e a produção perlífera. O nome ostra é usado para um número de grupos diferentes de moluscos que crescem em sua maioria em águas marinhas ou relativamente salgadas. As ostras verdadeiras, porém, pertencem à ordem Ostreoida, família Ostreidae. As ostras apresentam um corpo mole, protegido dentro de uma concha altamente calcificada, fechada por fortes músculos adutores. As guelras filtram o plâncton da água (SBRT, 2006).

4.4.1 Sistemas de cultivo

Segundo Poli et. al (2004), os dois sistemas de cultivo mais utilizados para a engorda das ostras do pacífico são o de fundo e o suspenso. Ambos podem ser usados tanto em imersão continua quanto em regiões de variações de maré.

O sistema suspenso pode ter três formas de estrutura: espinhel (mais conhecido por "*long-line*"), balsa e mesa. Estes são adaptados conforme as condições do local escolhido: profundidade, correntes, ondas e ventos. Já a contenção das ostras em cultivo nessas estruturas é feita utilizando-se caixas plásticas, armações de madeira envoltas em telas ou redes, travesseiros de rede ou da maneira convencional, com "lanternas".

Cultivo suspenso

É o sistema mais empregado no mundo. Permite cultivar grande quantidade de ostras, utilizando pouca área, explorando o volume d'água, ao usar a profundidade do local, porém mantendo sempre uma distância segura do fundo (aproximadamente 50 centímetros).

A escolha do tipo de sistema – mesa, balsa ou espinhei – para cada local, é feita, como já mencionado, conhecendo-se a profundidade do local e as forças que aí atuam (ventos, ondas e correntes).

Com estes dados determina-se a estrutura mais adequada, calcula-se seu dimensionamento e as cargas mínima e máxima. Para as estruturas flutuantes deve ainda haver preocupação com o calado dos flutuadores e ancoragem. Deve-se, também, ter noção da resistência dos materiais aos esforços e agentes deteriorantes, como a ação da luz solar (raios ultravioleta,

UV) principalmente sobre *nylon* e plásticos em geral, quando instalados no mar (POLI et al, 2004).

A ancoragem do sistema é dimensionada conhecendo-se as forças totais do local que atuam sobre as estruturas emersas e submersas. O cabo de ancoragem deve suportar a soma dessas forças, e a poita ou "morto" deve ter um peso equivalente a 1/3 dessa força.

Espinhel ("long-line")

É uma estrutura que permite cultivar moluscos em regiões mais abertas e profundas, sujeitas a maiores forças, como baías, enseadas e até mesmo em mar aberto. A profundidade mínima para sua instalação deve ser maior que 3 metros, na maré mais baixa do ano.

Constitui-se, basicamente, de um cabo, com comprimento útil de até 100 metros, somando-se às extremidades uma metragem equivalente a três vezes a profundidade do local, ancorado e mantido suspenso na água por meio de bóias. A linha principal deve guardar uma certa distância da superfície. O espaçamento entre um espinhel e outro é dado conforme as condições do local e, consequentemente, conforme o tamanho das embarcações que irão operar no parque de cultivo. Encontram-se, assim, distâncias que vão de 5 a 15 metros. O número de espinhéis por região produtora dependerá, principalmente, do investimento a ser realizado e da área que o produtor possui.

As estruturas contendo as lanternas são atadas à linha principal, a intervalos de 0,80 a 1,00 metro. Mas, para efeito de cálculo, pode ser estimado um valor em torno de 3.500 dúzias em 100 lanternas, para cada espinhel de 100 metros (POLI et al, 2004), conforme figura 2.

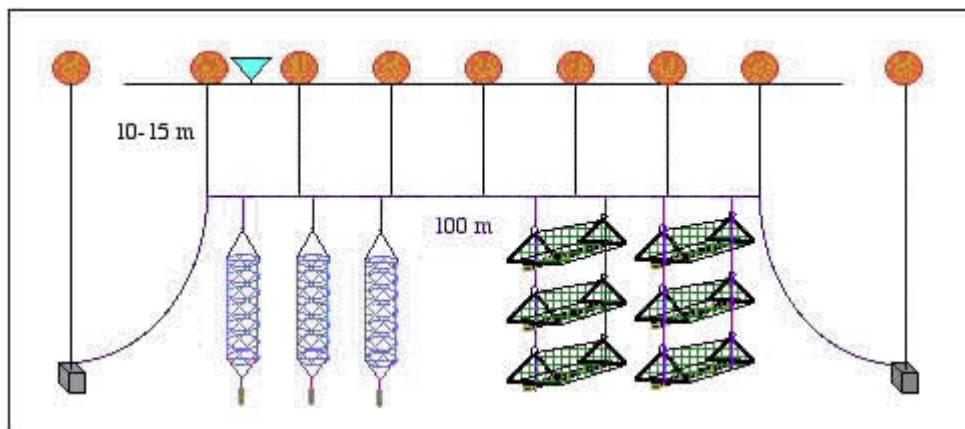


Figura 2: Sistema de cultivo long-line

Balsa

Trata-se de um conjunto de bóias e armações de madeira mantido sobre a superfície da água. Uma balsa pode ser ancorada por uma ou mais poitas, mas sempre se mantendo uma quantidade mínima de cabo equivalente a três vezes a profundidade do local. O tamanho das estruturas varia entre 4 x 6 metros e 7 x 14 metros.

As áreas para a instalação deste sistema devem ser as mais abrigadas possíveis, principalmente onde não ocorram fortes ondulações, e com profundidades superiores a 3 metros, na maré mais baixa do ano.

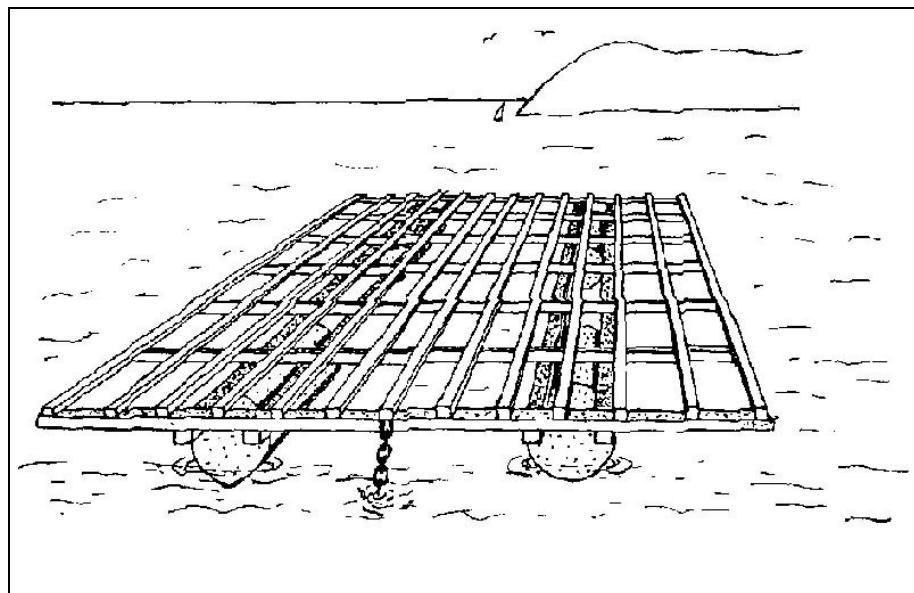


Figura 3: Sistema de cultivo em balsas

O espaçamento entre as balsas vai depender, principalmente, da ancoragem, e a quantidade de balsas por região produtora dependerá, igualmente, da produtividade primária local. O intervalo entre um recipiente de contenção de ostras e outro é o mesmo que para o espinhel (POLI et al, 2004), conforme mostrado na figura 3.

Mesa

Mesa é um conjunto de estacas ou postes cravados no leito da água e ligados entre si, também por madeira, de forma a manter as ostras suspensas no volume d'água. Este sistema permite

explorar as áreas de variação de maré, sendo indicado para profundidades de até 3 metros, em locais abrigados, de fundo arenoso ou areno-lodoso.

Normalmente, são confeccionadas com bambu e amarradas com elástico (tiras de câmara de ar). Entretanto, na água, os materiais lenhosos são atacados por um organismo, popularmente conhecidos por Busão ou Teredo (*Teredo sp*), que destrói a madeira. O bambu é o material natural que resiste mais tempo a esse ataque, de 6 a 12 meses, e também o de mais fácil reposição. Por ocasião de quebra ou mesmo reforma de estruturas, deve-se retirar qualquer estaca partida que permaneça cravada acima do leito da área de cultivo, um procedimento que evita acidentes.

É recomendável investir um pouco mais substituindo as estacas de bambu por canos de PVC de 75 ou 100 milímetros, preenchidos com concreto, e usar bambu, substituindo o ferro de armação, ou ainda, somente concreto, sem revestimento, mas com menor tempo de vida útil.

O espaçamento entre as estruturas vai depender, principalmente, da embarcação utilizada. O mais comum é variar entre 3 e 5 metros (Figura 4). Já a quantidade de mesas e fazendas será determinada pela capacidade de suporte da produtividade primária. O intervalo entre recipientes de contenção de ostras, também, como nos anteriores, varia entre 0,80 e 1,00 metros (POLI et al, 2004).

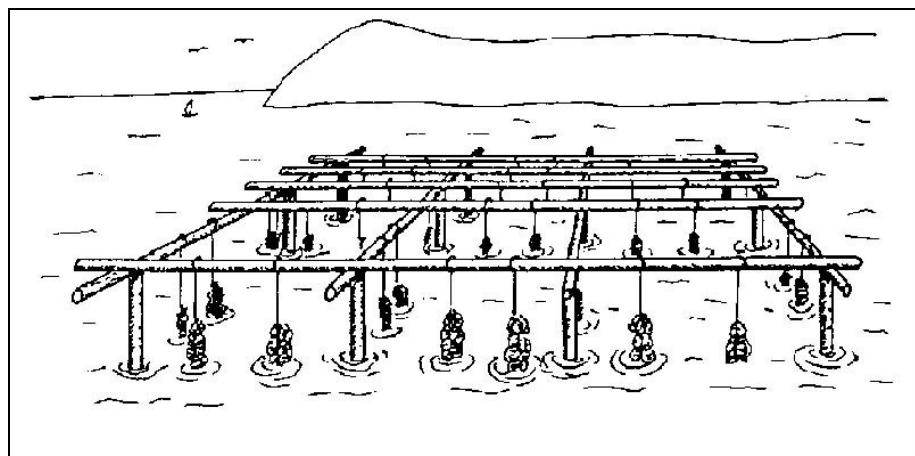


Figura 4: Sistema de cultivo em mesa

4.4.2 Etapas de cultivo

Primeira fase – Manejo das sementes

Segundo Poli (2004), as sementes de ostras são colocadas em estruturas com uma malha não superior a 1 milímetro, para que tenham um tamanho variando entre 7 e 10 milímetros de altura. Esta fase é bastante delicada, pois dependendo do tamanho do petrecho podemos ter de 10.000 a 20.000 ostras em apenas um recipiente de cultivo.

Segunda fase – Juvenis

Nesta fase, define-se ostras juvenis como aquelas que atingem um tamanho inferior a 4 centímetros.

Uma forma de separar estes indivíduos é através do peneiramento dos lotes de sementes. A peneira deve ser feita com uma malha superior à utilizada na construção do petrecho de cultivo. Esta margem de segurança é dada para reduzir o risco de perda de indivíduos.

Normalmente, o equipamento nesta fase é confeccionado com malhas plásticas de 9 milímetros, que revestem caixas monoblocos vazadas, ou lanternas com malhas de rede de 5 milímetros entre nós.

A quantidade de ostras por andar vai depender da área útil do petrecho. Nesta fase, a necessidade em termos de área para juvenis é de $3,5 \text{ cm}^2/\text{ostra}$. Como exemplo, podemos citar caixas monoblocos que tenham área de compartimento aproximada de 1.785 cm^2 , onde podem ser colocados 500 juvenis de ostra.

Terceira fase – Terminação

Definimos esta fase como sendo a última antes da venda. O tamanho das malhas de lanternas nesta fase vai ser definida no momento da transferência. A malha mais usada atualmente é a de 8 milímetros entre nós.

As ostras são colocadas nesta fase quando atingem 6 centímetros, também pelo processo de peneiramento.

O tempo de permanência dos indivíduos cultivados vai depender diretamente, do seu desenvolvimento. Em nossas condições há uma grande influência de fatores ambientais como temperatura, salinidade e produtividade da água na área onde se pretende instalar os cultivos. É aconselhável, portanto, que o produtor defina o período ideal para o manejo. No início, deve-se observar semanalmente o cultivo, atentando-se para o fechamento das malhas por outros organismos vivos, bem como pelo lodo depositado, impedindo a circulação da água. Da mesma forma, períodos demasiadamente prolongados sem o manuseio dos indivíduos podem acarretar sérios problemas quanto ao ataque de predadores e uma formação exagerada de *fouling* (POLI et al., 2004).

4.5 A CONCHA DOS MOLUSCOS

4.5.1 Formação e composição da Concha

A concha dos moluscos são compósitos policristalinos de carbonato de cálcio e ~ 1% para 5%, em peso, de proteínas e glicoproteínas (KAPLAN, 1998). A concha possui uma resistência a fratura de cerca de 3000 vezes superior à do CaCO₃ inorgânico. Estas propriedades dependem de características microestruturais, fase cristalina, morfologia e agregação do grão, assim como da orientação cristalina (CHATEIGNER et al., 2000).

A matriz das conchas podem ser separadas em 2 grandes classes: a matriz solúvel (MS) e a matriz insolúvel (MI). A matriz solúvel é geralmente acídica devido a altas concentrações molares de aminoácidos Asp e Glu, que desempenham papéis importantes na nucleação do cristal nuclea, inibição do crescimento do cristal, o polimorfismo, e orientação dos lattices atómicos (WEINER e ADDADI, 1991; WHEELER, 1992; FALINI et al., 1996; BELCHER et al., 1996). Ao contrário, a matriz insolúvel tem uma percentagem relativamente elevada de aminoácidos apolares, que se crê para fornecer a matriz orgânica, depósito de carbonato de cálcio (WEINER e TRAUB, 1980; WEINER, 1986).

Existem 3 polimorfos conhecidos do CaCO₃: calcita, aragonita, e vaterita. A calcita e a aragonita são polimorfos estáveis observados na natureza. A vaterita é um polimorfo metaestável, raramente visto em sistemas biológicos (WEINER e ADDADI, 1997). Addadi e Weiner (1985) demonstraram que as bio-macromoléculas das conchas, poderiam exercer o controle sobre o polimorfismo de uma determinada fase mineral. Estudos anteriores sobre a cristalização *in vitro* demonstraram que proteínas solúveis, associadas a uma variedade de

carbonato de cálcio biomíneral, são capazes de interagir com o crescimento de cristais de calcita afetando suas propriedades cristalinas (BERMAN et al., 1988; BERMAN et al., 1993; DIDYMUS et al., 1993; WIERZBICKI et al., 1994; AIZENBERG et al., 1994, SIMS et al., 1995).

Falini et al. (1996) demonstrou que macromoléculas extraídas da camada de aragonita da concha dos moluscos induzia nucleação de cristais aragonita um microambiente apropriado. Além disso, Belcher et al. (1996) demonstrou que a proteína solúvel polianiónica (16-kDa), chamada N16 ou perlina, é suficiente para permitir a transformação da calcita à fase de aragonita. No entanto, o exato mecanismo pelo qual estas macromoléculas controlam o polimorfismo, em ambos os sistemas bióticos e abióticos, ainda não são bem compreendidos. Segundo Gallardo (2003), a concha é uma estrutura de suporte e proteção secretada por glândulas no bordo do manto do animal e consta de 3 camadas:

Periostracum: Cobertura externa de material orgânico protéico chamado conchiolina. A conchiolina e de igual maneira a perlina são proteínas complexas secretadas pelo manto do molusco com vista à formação de câmaras. Ligando-se a cristais de aragonita proporcionam a grande rigidez das conchas. Esta é a camada que dá cor a concha, as vezes também pode ter pêlos ou cerdas.

Ostracum (ou capa prismática): Composta de cristais de carbonato de cálcio do tipo calcita, de forma prismática e moléculas protéicas. A estratificação oblíqua dos prismas de carbonato de cálcio proporciona maior dureza a concha.

Hypostracum: Revestimento interno. Em alguns grupos forma a chamada "madre pérola" constituída por aragonita, e que em algumas espécies é secretada em torno de corpos estranhos, formando uma pérola nacarada.

Para manter-se unidas e não ocorrer fraturas, todas as camadas minerais estão impregnadas em conchiolina. Um segmento de concha de aproximadamente 1 mm. de espessura pode ter de 450 a 5000 camadas de carbonato de cálcio e conchiolina. A figura 5 apresenta a estrutura de formação da concha.

A concha de ostra consiste principalmente em carbonato de cálcio, compondo mais de 95% do peso total da concha. Os constituintes restantes apresentam carbonato de magnésio, sulfato de cálcio, sílica, sais de manganês, ferro, alumínio, traços de metais pesados e matéria orgânica (GALTSTOFF, 1964). Segundo Hunter e Harrison (1928), a tabela 1 apresenta os teores dos constituintes encontrados nas conchas de *C. virginica*.

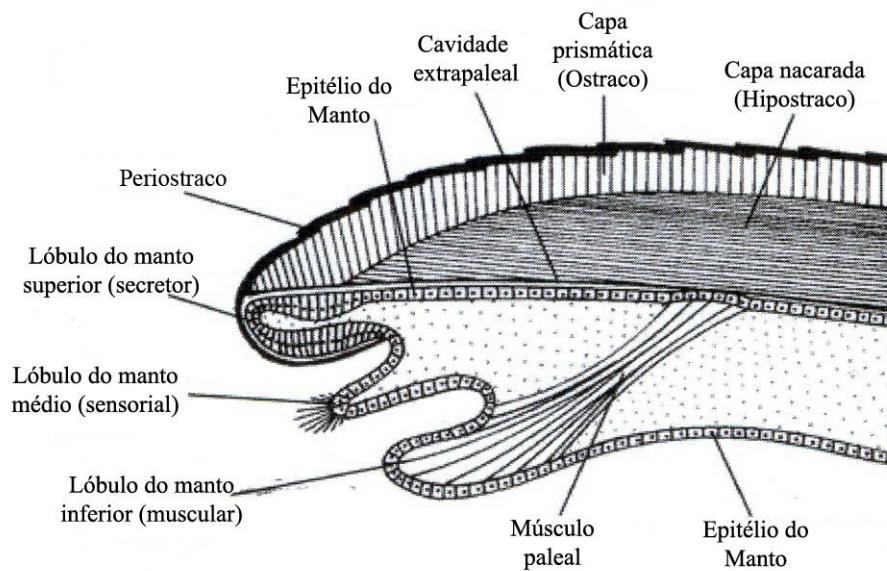


Figura 5: Estrutura da concha dos moluscos
(Fonte: Menendez, J.L 2007 Modificado)

Tabela 1: Composição química da concha de ostra *C. virginica*

Constituinte	Amostra 1	Amostra 2
Al	0,045	0,043
Ca	38,78	38,81
Cu	-	0,0025
Fe	0,11	0,09
Mg	0,183	0,189
Mn	0,009	0,009
P ₂ O ₅	0,075	0,073
SiO ₂	0,570	0,580
Zn	-	0,0009
Cl ⁻	0,0034	0,0035
CO ₃	57,19	-
N	0,0196	0,196
Matéria orgânica	1,41	1,51
Água	0,27	0,28

O conteúdo de carbonato de cálcio de conchas mortas encontradas no fundo do mar é provavelmente menor que em ostras vivas devido à erosão e à dissolução do carbonato na água do mar (GALTSTOFF, 1964). A composição química de conchas de *O. edulis* não é significativamente diferente da *C. virginica*. Segundo Vinogradov (1937), a Tabela 2 apresenta os resultados obtidos em 4 amostras de *Ostrea edulis* coletadas.

Todas as conchas de *O. edulis* e *C. angulata* contêm traços de fósforo, com teores variáveis. Expresso como P₂O₅, o fósforo varia na *C. angulata* de 0,075 a 0,114 por cento (CREAC'H , 1957). A presença de quantidades pequenas de estrôncio em conchas calcárias é de interesse particular por causa de sua relação aparente com a aragonita. Os organismos marinhos que contêm carbonato de cálcio como aragonita têm conteúdo de estrôncio relativamente mais elevado do que as conchas formadas por calcita (GALTSONOFF, 1964, p.44).

A relação entre os dois elementos é expressada como relações de átomo de estrôncio-cálcio (THOMPSON E CHOW, 1955; TRUEMAN, 1944; E ASARI, 1950). Na *C. virginica* e na *C. gigas* a relação estrôncio-calcita x 1,000 varia entre 1,25 e 1,29. A *Ostrea lurida* da Califórnia tem um menor conteúdo de estrôncio, a relação é de 1,01. Os percentuais de Ca, Sr, CO₂ e matéria orgânica nas conchas das três espécies de ostras é menor que em relação à *Mya arenaria*, no qual o conteúdo é o mais alto entre os bivalves estudados, conforme mostrado na tabela 3, segundo Thompson e Chow (1955).

A salinidade e temperatura da água não apresenta variação aparente na relação Sr/Ca, que permanece bastante constante em conchas calcárias. O possível papel de estrôncio pode estar associado à mineralização e à formação da concha (GALTSONOFF, 1964, p.45).

Tabela 2: Composição química da concha de *O. Edulis* (resíduos de cinzas)

Constituintes (%)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
CaCO ₃	98,6	97,65	96,54	97,00
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,21	-	-	-
MgCO ₃	-	0,312	0,912	traços
P ₂ O ₅	-	0,52	0,058	0,09
(Al, Fe) ₂ O ₃	-	traços	-	0,03
Fe ₂ O ₃	0,07	-	-	-
CaSO ₄	-	1,45	-	2,00
SiO ₂	0,813	-	-	-
Matéria Orgânica	-	0,50	0,5-4,5	-

Tabela 3: Porcentagem de cálcio e estrôncio em concha de ostras.

Espécie	Cálcio	Estrôncio	Matéria Orgânica	Relação atômica Sr/Ca x 1000
<i>O. lurida</i>	38,6	0,085	1,68	1,01
<i>C. virginica</i>	33,7-37,8	0,092-0,107	2,16-2,34	1,25-1,29
<i>C. gigas</i>	34,6-36,2	0,097-0,100	1,33-1,71	1,26-1,28
<i>M. arenária</i>	38,6-38,8	0,181-0,246	2,22-2,44	2,16-2,91

4.5.2 Formação da Concha

Os primeiros vestígios de concha já aparecem na fase larval, em um estado conhecido como *veliger*, muito característico dos moluscos. A partir dessa fase, seu crescimento perdura durante toda a vida do animal. As primeiras camadas, formadas por material depositado de uma só vez na fase larvária geralmente são perdidas devido à sua fragilidade, conhecidas como protoconcha, são características de cada espécie. O crescimento da concha não é contínuo, produzindo-se de maneira periódica. Isto se deve em razão de que as camadas superiores da concha se formam a partir das secreções produzidas pelas células do bordo do manto, aparecendo assim uma série de linhas de crescimento que são bastante aparentes. Essas linhas de crescimento têm aspecto de anéis concêntricos nos bivalves.

As fases de crescimento dependem em grande parte das condições ambientais (temperatura, disponibilidade de alimento, de sais dissolvidos, etc.), assim como das condições internas do animal (estado de saúde, stress, etc.). Em condições favoráveis, o crescimento será rápido e as linhas de crescimento se encontrarão relativamente separadas umas das outras. Em condições pouco adversas, o crescimento será lento e as linhas de crescimento estarão muito juntas. Em condições muito desfavoráveis, o crescimento pode cessar por completo.

Não existe um consenso geral sobre a duração dessas fases, sendo provável que estacionem em muitos casos. Salvo exceções, não se pode afirmar que cada linha de crescimento corresponda a um período fixo na vida do animal (ao contrário do que ocorre com as árvores). O que se pode afirmar é que variando as condições ambientais teremos um certo número de conchas com variações similares.

A capa interna da concha é formada a partir da secreção de todas as células do manto, não apenas as do bordo, e, portanto, o crescimento desta camada não produz linhas de crescimento, senão um acúmulo de extratos responsável pela espessura da concha. Este crescimento continua por toda a vida do animal e permite afirmar de modo geral que uma concha mais espessa será sempre mais velha que outra mais fina, independente de seu tamanho, sempre que as condições sejam similares.

Os moluscos são capazes de reparar sua concha, caso sofra algum dano, sempre que a porção do manto permanecer intacta. Se a parte que sofreu o dano estiver 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).

4.6 BIOMINERALIZAÇÃO EM CONCHAS DE MOLUSCOS

Dentre os vários organismos biominalizantes 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 e WILBUR, 1989). Estudos sobre o processo de formação das conchas de moluscos têm contribuído com informações sobre a relação entre a matriz orgânica, íons inorgânicos e o carbonato de cálcio.

Os moluscos possuem uma fina membrana denominada manto, que reveste a região interna da concha e limita o processo de separação das substâncias em mineral e protéica; os sais calcários são transportados à superfície do animal e as substâncias protéicas são conduzidas para os órgãos internos. Os detalhes anatômicos do manto presentes nos bivalves diferem significativamente daqueles dos gastrópodes. (LOWENSTAM e WEINER, 1989).

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 ânions HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} . 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).

Apesar de o fluido extra-palial exercer importante função no processo de cristalização do carbonato de cálcio, poucos autores investigaram sua ação (CRENSHAW, 1972; JOLLY et al., 2004; YIN et al., 2005), e as pesquisas são voltadas principalmente para a relação entre a matriz orgânica e os componentes inorgânicos (ADDADI; WEINER, 1992; PALINI et al., 1996; PENG et al., 2000; ADDADI; WEINER; GEVA, 2001).

O processo de formação da matriz orgânica a partir do fluido extra-palial possui muitos aspectos a serem investigados; sabe-se apenas que a matriz é secretada no espaço extra-palial pelo manto, depositada em camada na superfície interna da concha; precede portanto a formação dos cristais, sendo responsável pela orientação, nucleação e dimensão destes durante a formação da concha (WATABE, 1984; WILBUR, 1964).

A matriz orgânica é uma superfície organizada que participa diretamente como mediadora do processo de mineralização. Nos moluscos apresenta-se dividida nas frações insolúvel e

solúvel (SIMKISS, WILBUR, 1989). De acordo com Meenakshi et al. (1971 apud SIMKISS; WILBUR, 1989, p. 238; WATABE, 1984, p. 462), a fração solúvel é formada principalmente por glicoproteínas, polipeptídeos e polissacarídeos. Em geral, há alta concentração de resíduos dos ácidos aspártico e/ou glutâmico nos moluscos. A fração insolúvel é constituída por resíduos da glicina, presente em alta concentração, alanina, ácido aspártico, altas concentrações de fenil-alanina, tirosina, resíduos de grupos não polares e por conchiolina (substância rica em proteínas), originalmente caracterizada por Frémy (1855 apud WATABE, 1984, p. 462) e analisada bioquimicamente por Grégorie, Duchâteau e Florkim (1956 apud MARIN; LUQUET, 2004, p. 476). A composição da fração insolúvel foi confirmada por Hare (1963).

A nucleação dos cristais pode ser facilitada por uma interação entre os íons minerais e as moléculas da matriz orgânica. As proteínas presentes na fração solúvel podem inibir a cristalização, favorecendo o crescimento de um isomorfismo particular ou inibir o crescimento de certas faces cristalinas, sendo possível favorecer o crescimento de um determinado cristal (HARE, 1963; WEINER, 1979; FRITZ et al., 1994).

Inúmeros autores apresentaram em seus trabalhos a correlação entre a constituição da matriz orgânica e a cristalização da aragonita e/ou calcita (WATABE, 1960; GREGÓIRE, 1967; ALBECK et al., 1993; DAUPHIN e DENIS, 2000; FALINI et al., 2000).

Wheeler et al (1981), verificaram que a adição da matriz orgânica à solução supersaturada de carbonato de cálcio inibe a formação de cristais. A adsorção da matriz orgânica em determinadas faces do cristal pode inibir completamente o seu desenvolvimento (DE PAULA, 2006).

4.7 MARICULTURA EM SANTA CATARINA E NO MUNICÍPIO DE FLORIANÓPOLIS

O mar é um importante fornecedor de alimentos no mundo e a principal fonte de proteína para aproximadamente um bilhão de pessoas, daí a relevância da maricultura, especialmente a de pequeno porte (PAULILO, 2002 apud MOLNAR, 2000). No estado de Santa Catarina tem-se a mitilicultura e ostreicultura. Apesar de a maricultura comercial ser recente no Brasil, tendo se iniciado em Santa Catarina em 1990, está se expandindo significativamente (PAULILO, 2002).

Segundo Paulilo (2002), os crescentes investimentos na aquicultura e sua expansão tornam-se perfeitamente compreensíveis quando vemos que as regiões pesqueiras estão em declínio e

que essa decadência tende a aumentar conforme cresce a população. Nove das 17 maiores regiões pesqueiras do mundo apresentam franco declínio, e quatro delas já estão esgotadas (PAULILO, 2002 apud Vinatea, 2000).

Devido às características climáticas e geográficas do litoral, tais como, inúmeras áreas protegidas, compostas por baías, enseadas e estuários, com águas de ótima qualidade, a costa litorânea catarinense tem se destacado como uma região excelente para o cultivo de moluscos.

Atualmente o estado destaca-se como o maior produtor nacional de mexilhões cultivados que, ao lado da ostreicultura, tem resultado nos últimos anos em uma produção expressiva. Com relação à ostra, Santa Catarina aparece em primeiro lugar no país, detendo cerca de 90% da produção.

Com núcleos de produção em Sambaqui e Santo Antônio de Lisboa, ao norte, e no Ribeirão da Ilha e áreas próximas, ao sul, a capital catarinense é a maior produtora de ostras do Brasil. Atualmente, Florianópolis responde sozinha por mais de 1 milhão de dúzias, ou seja, 80% da produção nacional.

A malacocultura em Florianópolis tem trazido muitos benefícios na questão social, econômica e ambiental. O reflexo dessa atividade pode ser visto no comportamento das comunidades pesqueiras, com o resgate da cultura local, a permanência das populações tradicionais em seus locais de origem, ganhando o devido respeito e valorização.

Inicialmente era uma proposta complementar à renda dos pescadores artesanais, mas está se tornando a principal fonte de renda, mudando o perfil econômico de boa parte desses antigos pescadores. A atividade gera uma elevação da renda dos pescadores artesanais, o surgimento de novas atividades complementares, formação de empresas pelos próprios produtores para comercialização do molusco e o incentivo à gastronomia e ao turismo.

Além disso, modificou a maneira como essas pessoas encaram preservação do meio ambiente, pois o cultivo estimula a manutenção da qualidade da água. A malacocultura promove também o reaparecimento de espécies nesses locais, que antes estavam escassas, promovendo, portanto, a biodiversidade marinha.

A maricultura cultiva no Brasil, segundo dados da Federação das Associações de Maricultores de Santa Catarina – FAMASC (2002), quatro espécies de molusco (malacocultura): o mexilhão (*Perna perna*), a ostra japonesa (*Crassostrea gigas*), a ostra nativa (*Crassostrea rhizophorae*) e a vieira (*Nodipecten nodosus*).

A maricultura em Florianópolis é desenvolvida artesanalmente por antigos pescadores e micro empresas. A produção, na sua maioria, é comercializada *in natura* no mercado local (mercado público, peixarias, restaurantes e consumidores), e uma parte é comercializada no mercado nacional, através de empresas que apresentam a certificação de Inspeção Federal – S.I.F.

No que se refere à criação de ostras, grandes avanços foram obtidos na produção de larvas e sementes em laboratório. O Laboratório de Cultivo de Moluscos Marinhos (LCMM-UFSC), em Florianópolis, tem uma produção regular que cresce de 20 a 50% ao ano. Após dez anos de atividade, esse é ainda o único laboratório com produção comercial contínua no Brasil. A produção de sementes feitas por pelo LCMM-UFSC cresceu de 403.627 sementes, em 1991, para 8.748.666, em 1999, e a produção de ostras cultivadas passou de 42.900 dúzias, em 1991, para 210.000, em 1998 (cerca de 314 toneladas), o que mostra um aumento de cerca de 490% (PAULILO, 2002).

A malacocultura em Florianópolis envolve principalmente produtores de ostras e mexilhões que se encontram nas baías norte e sul do município. De acordo com a Epagri (2004), com base nas informações das duas associações do município (AMASI e AMANI), o número de produtores gira em torno 63 mitilícolas e 96 ostreicultores. Verifica-se também uma estimativa de 480 pessoas que trabalham diretamente na atividade de maricultura na capital catarinense.

O município de Florianópolis apresenta características excelentes para a atividade da maricultura, com um litoral protegido das intempéries, o que facilita o cultivo. A lâmina de água das baías norte e sul da região metropolitana de Florianópolis é de aproximadamente 41.000ha, mas utiliza-se somente 0,4% dessa área para a prática da maricultura. De acordo com a Epagri (2004), com dados fornecidos pelas associações do município (AMASI e AMANI), a área do Parque Aqüícola no município totaliza 177,5 ha, sendo o número de áreas de cultivo em torno de 63.

Contribuindo para o crescimento da maricultura da região, hoje o município conta com duas associações, que têm a participação da grande maioria dos produtores e uma cooperativa. Conforme dados da Epagri de 2004, a AMASI – Associação dos Maricultores do Sul da Ilha – possui 152 associados e a AMANI – Associação dos Maricultores do Norte da Ilha – tem 26 associados, o que totaliza 178 pessoas evolvidas. Na cooperativa, COOPERILHA – Cooperativa Aqüícola da Ilha de Santa Catarina, o município é representado por 40 cooperados.

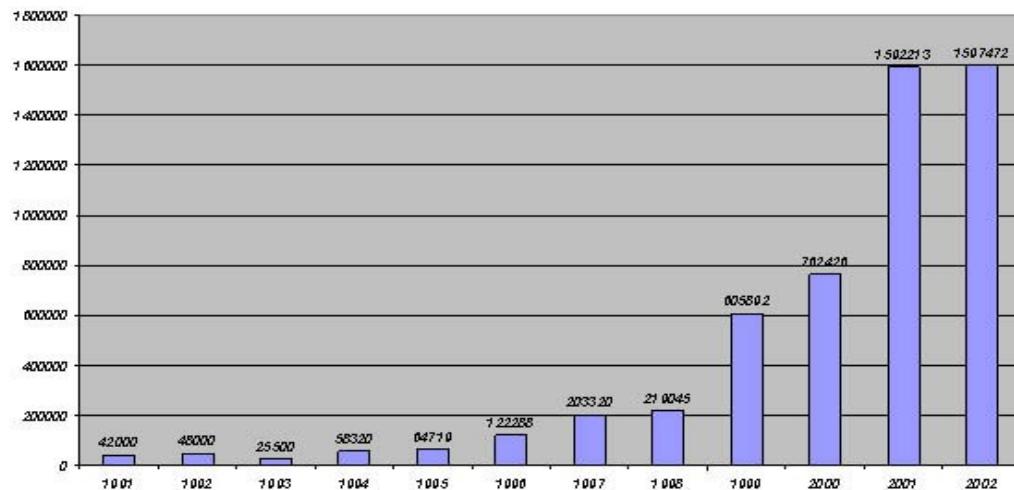


Figura 6: Produção de Ostras Cultivadas em Santa Catarina (Dúzias).

Fonte: EPAGRI/UFSC

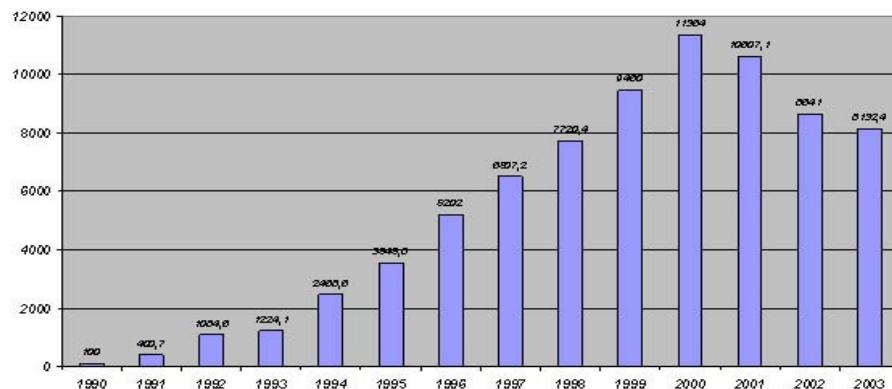


Figura 7: Produção de Mexilhões cultivados em Santa Catarina (Tons).

Fonte: EPAGRI/UFSC

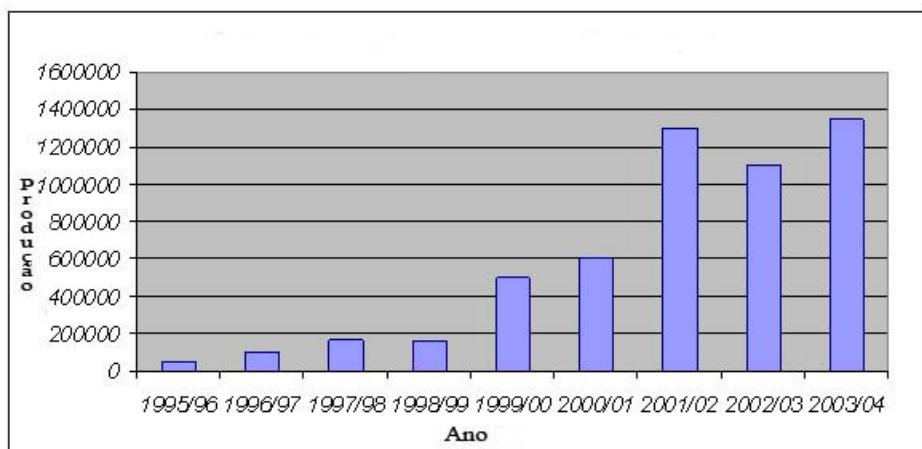


Figura 8: Ostras – Produção em dúzias em Florianópolis.

Fonte: EPAGRI/UFSC

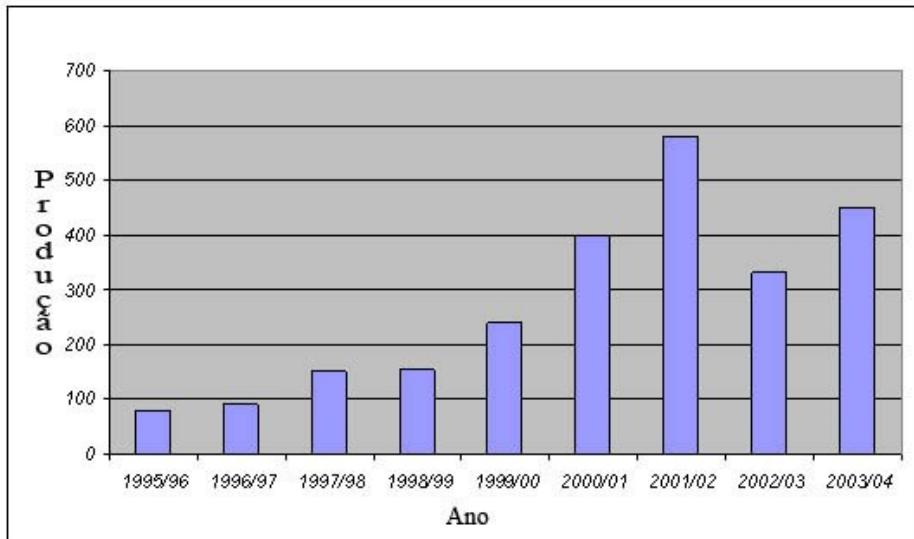


Figura 9: Mexilhões – Produção em toneladas em Florianópolis.

Fonte: EPAGRI/UFSC

A evolução da produção de ostras e mexilhões no estado de Santa Catarina teve impulso a partir da década de 1990, sendo o município de Florianópolis um dos grandes participantes desse crescimento. No ano de 1991, foram produzidas 42 mil dúzias, vindo a alcançar quase 1,6 milhões de dúzias em 2002 (Figura 5). Quanto à evolução da atividade, as expectativas de profissionais ligados à ostreicultura são bastante favoráveis.

O estado de Santa Catarina, no ano de 2003, produziu 8.132,4 toneladas de mexilhões (Figura 6). A queda da produção a partir de 2001 deve-se principalmente à falta de sementes para o cultivo, devido à falha nas licenças ambientais para a extração de sementes, que são retirados na grande maioria dos bancos naturais. A falta de mercado também tem desestimulado o produtor, pois poucas empresas têm conseguido o selo do Serviço de Inspeção Federal (SIF), fazendo com que o produtor tenha pouca alcance no mercado externo (Cepa, 2004).

Em 2004, o município de Florianópolis produziu 1.542,420 dúzias de ostras e 487,75 toneladas de mexilhão (Figura 7 e 8). Assim, a produção de ostras no município representou 61% da produção estadual e a mitilicultura 4,97% (EPAGRI, 2004). O crescimento dessa atividade pode ser vista como um intenso incentivo por parte da política municipal, das parcerias com os órgãos afins juntos às associações de produtores.

A malacocultura no município de Florianópolis tem trazido bons retornos econômicos para os produtores locais. De acordo com a Epagri e a Associação de Maricultores, as estimativas de movimento econômico da ostreicultura em Florianópolis gira em torno de R\$6.169.680,00, no

ano de 2004, o preço da ostra na faixa de R\$4,00/dúzia e na mitilicultura sendo o volume de dinheiro gerado foi de R\$ 75.500,00, sendo o preço do produto na média de R\$ 2,00/Kg.

O consumo de moluscos no Brasil, devido à falta de tradição e de marketing adequado, apresenta dificuldades para colocação do produto no mercado nacional. Na figura 11, observa-se também que o consumo modifica conforme a renda familiar, sendo um ponto relevante para distinguir o hábito alimentar da população. A freqüência no consumo pode ser verificado na figura 10. Observa-se no estado uma elevada porcentagem da população que consome moluscos poucas vezes no ano.

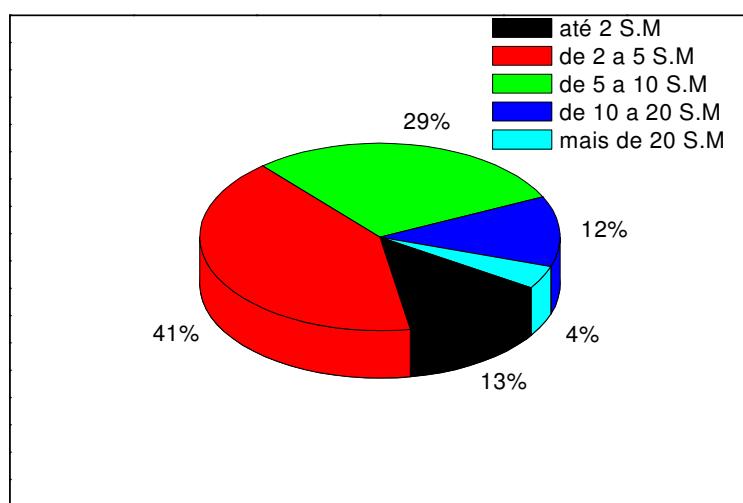


Figura 10: Classificação do consumidor de moluscos em relação a renda familiar mensal (Salário Mínimo).

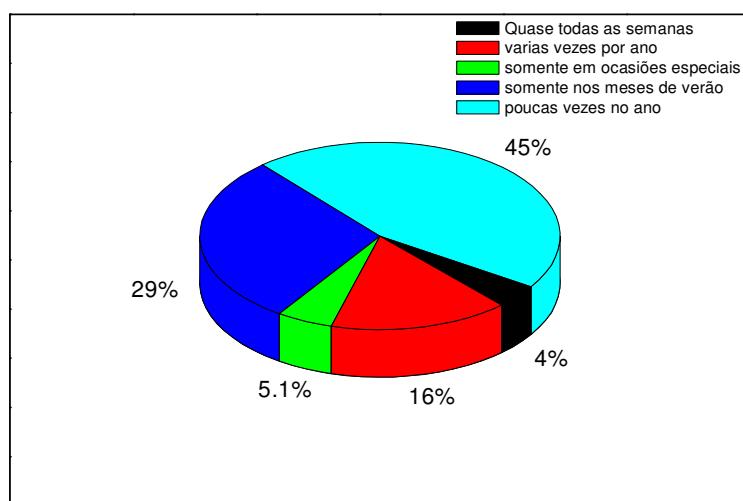


Figura 11: Freqüência de consumo de moluscos
Fonte: Epagri (2001).

4.8 PRECIPITAÇÃO E PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Um grande número de reações utilizadas em análise qualitativa inorgânica envolve a formação de precipitados. Um precipitado é uma substância que se separa de uma solução, formando uma fase sólida. O precipitado pode ser cristalino ou coloidal e pode ser removido da solução por filtração ou centrifugação. Forma-se um precipitado quando a solução se torna supersaturada com uma substância em particular. A solubilidade de um precipitado é, por definição, igual à concentração molar da solução saturada. A solubilidade depende de várias circunstâncias, tais como: temperatura, pressão, concentração de outros materiais na solução e da composição do solvente.

Na prática, a variação da solubilidade com a pressão tem uma importância reduzida em análise qualitativa inorgânica, visto que todas as operações são conduzidas em recipientes abertos a uma pressão atmosférica; ligeiras variações da pressão não apresentam influência apreciável na solubilidade. De maior importância é a variação da solubilidade de acordo com a temperatura. De modo geral, pode-se dizer que a solubilidade dos precipitados aumenta com a temperatura, a não ser em casos especiais. A taxa do aumento da solubilidade com a temperatura é variável, desprezível em alguns casos e considerável em outros. A variação da solubilidade com a temperatura pode, em alguns casos, servir como base de separação.

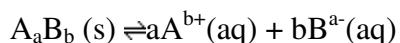
A solubilidade depende também da natureza e concentração de outras substâncias, principalmente de íons, na mistura. Há uma diferença acentuada entre o efeito dos denominados íons comuns e os de íons estranhos.

Denomina-se íon comum aquele que também participa da constituição do precipitado. No caso do cloreto de prata, por exemplo, tanto os íons prata quanto os íons cloreto são íons comuns; porém, qualquer outro que se apresente será estranho. Pode ser dito, de um modo geral, que a solubilidade de um precipitado diminui consideravelmente se um dos íons comuns estiver presente em excesso, se bem que este efeito possa ser contrabalançado pela formação de um complexo solúvel com o excesso do íon comum. A solubilidade do cianeto de prata, por exemplo, pode ser suprimida pela adição de um excesso de íons prata à solução. Se, por outro lado, adicionarmos um excesso de íon cianeto, primeiro haverá um ligeiro decréscimo na solubilidade, porém, quando adicionarmos grandes quantidades de cianeto, o precipitado dissolver-se-á completamente, dando origem à formação do complexo dicianoargentato $[Ag(CN)_2]^-$. Na presença de um íon estranho, a solubilidade do precipitado aumenta, mas este aumento é geralmente muito pequeno, a menos que ocorra uma reação química (como a formação de um complexo ou uma reação ácido-base) entre o precipitado e o

íon estranho, quando então o aumento da solubilidade é mais pronunciado devido à importância dos efeitos dos íons comuns e estranhos na solubilidade dos precipitados obtidos em análise qualitativa inorgânica (VOGEL, 1981).

4.8.1 Produto de solubilidade

Quando a uma solução saturada é adicionada mais uma quantidade do sal que a originou, passa a existir um equilíbrio entre a fase sólida (sal) e a aquosa (íon do sal):



A este equilíbrio chama-se equilíbrio de solubilidade, e a constante de equilíbrio passa a ser chamada produto de solubilidade, K_s . O produto de solubilidade é igual ao produto das concentrações dos íons na solução saturada, elevadas aos coeficientes estequiométricos da reacção do equilíbrio:

$$K_s = [A^{b+}]^a \cdot [B^{a-}]^b$$

A constante de solubilidade só depende da temperatura.

Constantes de solubilidade com valores baixos são representativas de sais pouco solúveis. O produto de solubilidade de alguns sais e hidróxidos são mostrados na tabela 4.

4.8.2 Formação de precipitados

O produto iónico, K_i , é o produto das concentrações dos íons presentes numa solução, elevadas aos coeficientes estequiométricos da equação de dissolução.

Comparando o valor de K_i com o valor de K_s , se:

$K_i < K_s$ - a solução é insaturada, não há formação de precipitado

$K_i = K_s$ - a solução está saturada;

$K_i > K_s$ - a solução está sobressaturada, há formação de precipitado do sal até que $K_i = K_s$.

Tabela 4: Produto de solubilidade de alguns sais e hidróxidos.

COMPOSTO	K_s	COMPOSTO	K_s
Carbonato de cálcio ($CaCO_3$)	$4,96 \times 10^{-9}$	Hidróxido de ferro(II), $Fe(OH)_2$	$4,87 \times 10^{-18}$
Cloreto de chumbo(II) ($PbCl_2$)	$1,17 \times 10^{-5}$	Hidróxido de cálcio, $[Ca(OH)_2]$	$4,68 \times 10^{-6}$
Cloreto de prata ($AgCl$)	$1,77 \times 10^{-10}$	Sulfureto de prata (I) (Ag_2S)	$6,0 \times 10^{-30}$
Cloreto de mercúrio(I) (Hg_2Cl_2)	$1,45 \times 10^{-18}$	Sulfato de mercúrio(I) (Hg_2SO_4)	$7,99 \times 10^{-7}$

Fonte: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition, CRC Press, INC, 1996

4.8.3 Precipitação e dissolução de hidróxidos metálicos

O princípio do produto de solubilidade também pode ser aplicado à formação de precipitados de hidróxidos metálicos. Os precipitados somente se formarão se as concentrações dos íons metálicos e hidroxila forem momentaneamente superiores àquelas permitidas pelo produto de solubilidade. Como a concentração dos íons metálicos, nas amostras reais, não apresenta grande variação (10^{-1} - 10^{-3} mol L⁻¹ é a faixa habitual), recai sobre a concentração dos íons hidroxila o papel decisivo pela formação de tais precipitados. Visto que, em soluções aquosas, o produto das concentrações de íons hidrogênio e íons hidroxila é rigorosamente constante ($K_w = 10^{-14}$ a 25°C), a formação de um precipitado de hidróxido metálico depende principalmente do pH da solução. Empregando-se o princípio do produto de solubilidade é possível calcular o pH (mínimo) necessário à precipitação de um hidróxido metálico.

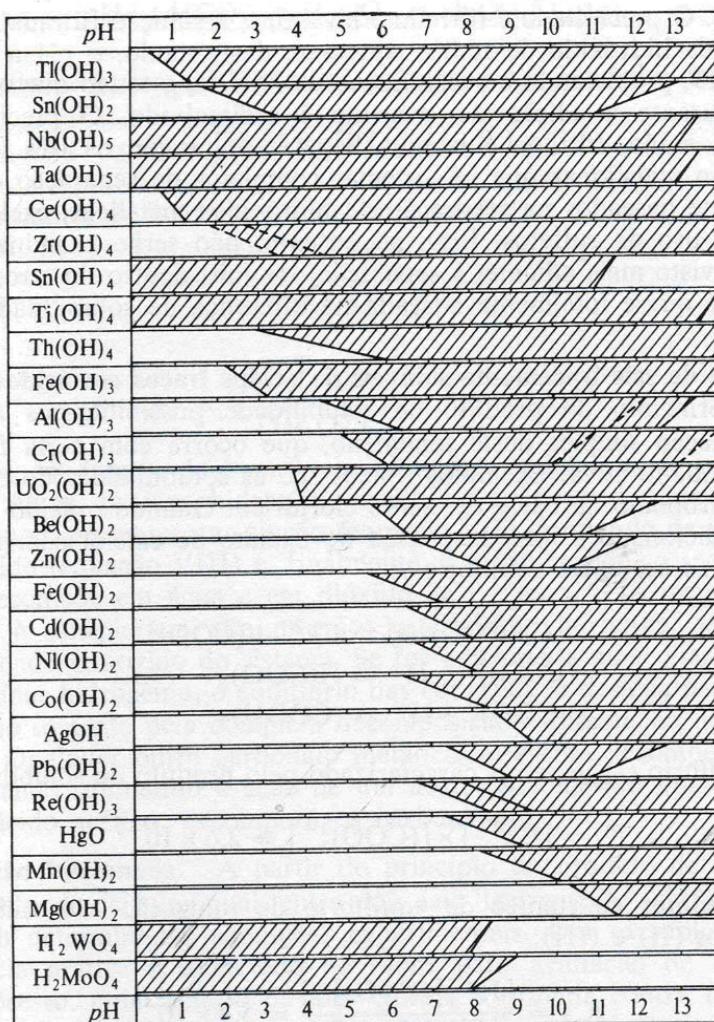


Figura 12: pH de precipitação de alguns hidróxidos.

Fonte: Erdey, 1963.

Cálculos semelhantes, realizados com vários precipitados de hidróxido metálico, estão relacionados na figura 12 (Erdey, 1963). A área hachurada indica a região de pH na qual o precipitado é formado; as áreas em branco correspondem a condições nas quais os íons estão em fase de dissolução. As extremidades superiores das linhas oblíquas, limitantes, correspondem às soluções contendo 10^{-2} mol L⁻¹ de íons metálicos, ou seja, delimitam o pH onde se inicia a precipitação. As partes inferiores dessas linhas, por sua vez, delimitam o pH na qual se completa a precipitação (isto é, a concentração dos íons metálicos na solução decresce abaixo de 10^{-5} mol L⁻¹).

4.8.4 Estrutura morfológica e pureza dos precipitados

A precipitação é provavelmente o método prático mais usado em separação química. A ocorrência de um precipitado, como resultado da adição de um determinado reagente, pode ser utilizada como teste para um íon específico. Em tais casos, simplesmente observamos se o precipitado formado apresenta uma coloração correta e aspecto geral previsto e, algumas vezes, efetuamos testes com reagentes adicionais, observando seus efeitos sobre o precipitado. Os precipitados podem, no entanto, ser produzidos com intuito de separação. Procedendo-se dessa maneira, um reagente apropriado é adicionado, com a finalidade de formar precipitado(s), com somente um ou alguns dos íons presentes. Após a adição da quantidade requerida do reagente, filtra-se e lava-se o precipitado formado. Alguns íons permanecem dissolvidos, enquanto outros serão encontrados no precipitado. A fim de obter o máximo possível de separação quantitativa, o precipitado deve ser facilmente filtrável.

A facilidade com que o precipitado pode ser filtrado e lavado depende principalmente de sua estrutura morfológica, ou seja, a forma e o tamanho de seus cristais. De fato, quanto maiores forem os cristais formados durante uma precipitação, mais facilmente poderão ser filtrados e (muito provável, embora não necessariamente) mais rapidamente será sua decantação, auxiliando assim a filtração. A forma dos cristais é também importante. Estruturas simples, como cubos, octaedros ou agulhas, apresentam vantagens, porque é mais fácil lavá-las após a filtração. Os cristais com estruturas mais complexas, apresentando protuberâncias e reentrâncias, reterão um pouco a água-mãe, mesmo após a lavagem. Separações quantitativas de precipitados formados por esse tipo de cristais são menos comuns.

O tamanho dos cristais formados no decorrer de uma precipitação depende principalmente de dois importantes fatores: a taxa de nucleação e a taxa de crescimento do cristal.

A taxa de nucleação pode ser definida pelo número de núcleos formados na unidade de tempo. Se a taxa de nucleação for elevada, um grande número de cristais será formado, porém nenhum deles crescerá muito, isto é, será formado um precipitado de partículas reduzidas. A taxa de nucleação depende do grau de supersaturação da solução. A experiência vem demonstrando que a formação de cristais de soluções homogêneas muitas vezes não se inicia na concentração de íons considerada pelo produto de solubilidade, sendo retardada até que a concentração do soluto seja muito superior à da solução saturada. Tal solução supersaturada pode permanecer em repouso por longo tempo nesse estado metaestável; muitas vezes, torna-se necessário recorrer a processos especiais (agitação, atrito, inoculação de um cristal) para iniciar a cristalização. Quanto maior o grau de supersaturação, maior será a probabilidade de formação de novos núcleos, portanto, maior a taxa de nucleação.

A taxa de crescimento do cristal é outro fator que influencia o tamanho dos cristais formados no decorrer da precipitação. Se a velocidade for alta, os cristais formados serão grandes. A taxa de crescimento do cristal depende também do grau de supersaturação. É aconselhável, entretanto, criar condições para que a supersaturação seja moderada, permitindo apenas a formação de um número relativamente reduzido de núcleos, os quais possam, por sua vez, crescer para formar grandes cristais.

A estrutura morfológica dos precipitados pode, muitas vezes, ser melhorada por um tratamento *a posteriori*. É fato conhecido que a solubilidade de partículas muito pequenas é consideravelmente maior que a de cristais maiores de uma mesma substância. Se uma mistura feita com a água-mãe e o precipitado for simplesmente mantida em repouso por um tempo considerável, as pequenas partículas se dissolverão lentamente na água-mãe, ao mesmo tempo em que as partículas maiores vão crescer; portanto, observa-se uma recristalização. Esse processo de envelhecimento ou maturação pode ser consideravelmente acelerado, mantendo-se tais misturas em temperaturas mais elevadas. Muitas vezes, o processo de envelhecimento de precipitados é denominado digestão. Após tal tratamento, o precipitado torna-se mais facilmente filtrável e lavável; por isso este estágio é incluído na maioria dos métodos gravimétricos. Por outro lado, o envelhecimento de um precipitado pode conduzir a resultados indesejáveis. Por exemplo, um precipitado recém-formado pode ser solúvel em ácidos ou bases; mas após o envelhecimento pode tornar-se resistente a esses agentes. Quando tratarmos das reações de íons, chamaremos a atenção para esses casos.

Quando um precipitado está se separando de uma solução, nem sempre ele está perfeitamente puro; ele pode conter impurezas, dependendo da natureza do precipitado e das condições de

precipitação. A contaminação de um precipitado por substâncias normalmente solúveis na água-mãe é denominada co-precipitação. Dois mecanismos importantes podem ser considerados como causadores da co-precipitação. O primeiro é a adsorção de partículas estranhas na superfície do cristal em crescimento, enquanto o segundo é a oclusão de partículas estranhas durante o processo de crescimento do cristal. A adsorção, em geral, é máxima em precipitados gelatinosos, e mínima naqueles de caráter pronunciadamente macrocristalino. Alguns precipitados se depositam lentamente e a solução permanece em estado de supersaturação por um tempo considerável (Vogel 1981).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PROCEDIMENTOS DE COLETA E AMOSTRAGEM DAS CONCHAS

Os procedimentos de coletas das amostras das conchas foram realizados em pontos distintos de cultivo de três municípios da região da Grande Florianópolis. Foram considerados dois pontos de coleta na região continental e um na ilha de Santa Catarina. Os cultivos dos moluscos continentais constituíam-se de propriedades particulares e o da região de Florianópolis em cultivo experimental de moluscos marinhos da Universidade Federal de Santa Catarina. Os pontos diferenciados de coletas objetivaram verificar diferenças em nível de constituição química das conchas considerando regiões geográficas de cultivo distintas.

As amostras foram coletadas no período entre 18 e 22 de março de 2006, sendo os locais de coleta (Figuras 13):

- 1.1 - Enseada de Brito, no município de Palhoça;
- 1.2 - Ganchos de Fora, no município de Governador Celso Ramos;
- 1.3 - Sambaqui, no município de Florianópolis.



Figura 13: Pontos de coletas das amostras.
Fonte: Google Earth modificado.



Figura 14: Coletas de mexilhões e ostras em Sambaqui.



Figura 15: Lavagem das conchas.

As amostragens foram realizadas de maneira aleatória em todos os pontos de coleta, não sendo considerado tamanho, peso ou idade do animal. Os locais de amostragem na Enseada de Brito e em Governador Celso Ramos correspondem a cultivos particulares. O local Sambaqui corresponde a cultivo mantido pela UFSC (Figura 14).

As amostras coletadas na localidade de Sambaqui apresentaram dimensões diferenciadas quando relacionadas com os outros pontos de coleta. As conchas de ostras possuíam tamanhos que caracterizavam estágio bem desenvolvido quando comparados aos demais pontos referenciais.

5.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram lavadas em água corrente (Figura 15) e secas ao sol por 24 horas (Figura 16). A seguir, foram britadas e moídas com gral de porcelana seguida de moagem em moinho de faca por um minuto. As frações granulométricas superiores a 2,00mm retornavam ao processo de cominuição e classificação até adequação de faixa $< 2,00\text{mm}$ e $> 0,5\text{mm}$. Posteriormente as amostras seguiram para o processo de ativação.



Figura 16: Secagem das amostras ao sol.

As identificações após preparo das amostras foram:

Ostras:

- a) Amostra ostra global¹
- b) Amostra ostra Sambaqui
- c) Amostra ostra Enseada do Brito
- d) Amostra ostra Governador Celso Ramos

Mexilhão:

- a) Amostra mexilhão global¹
- b) Amostra mexilhão Sambaqui
- c) Amostra mexilhão Enseada do Brito
- d) Amostra mexilhão Governador Celso Ramos

Granulometria média das amostras globais moídas

Foram consideradas na análise granulométrica as malhas de 2,00mm; 1,00mm; 0,50mm; 0,35mm; 0,25mm; 0,15mm e <0,15mm.

Os ensaios foram realizados em máquina vibratória marca Bronzinox com tempo de 10 minutos e vibração ao nível 7. Após o tempo de agitação, a amostra era pesada por fração retida em cada malha considerada. Os valores estão expressos em percentual de massa. Os diâmetros médios das partículas foram determinados utilizando-se software Rosramm.

1 – Amostras acumuladas dos três pontos de coleta.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CONCHAS

Para a caracterização química e física das amostras foram utilizadas diversas técnicas analíticas instrumentais como forma de se obter uma radiografia completa dos constituintes presentes nos bivalves sob investigação, assim como diferenciar as estruturas químicas e físicas de conchas de ostras e de mexilhões. Para a caracterização das conchas, considerou-se os teores de metais majoritários, metais minoritários, matéria orgânica e análise elementar. Os metais na forma de óxidos foram determinados por técnicas de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). As fases cristalinas existentes na estrutura foram determinadas por Difratometria de Raio X (DRX). Os cátions (metais) majoritários foram determinados por técnica de espectrometria de absorção atômica e os minoritários por técnica de espectrometria de absorção atômica acoplada a forno de grafite. Considerou-se como parâmetros físicos: os ensaios de densidade aparente, densidade real, pH em solução aquosa a 10%, cinzas e umidade. As informações estruturais foram obtidas por técnica de microscopia eletrônica de varredura (Mev).

5.3.1. Termogravimetria (TGA)

A técnica de análise termogravimétrica auxilia na obtenção dos parâmetros de tratamento térmico das conchas como, por exemplo, taxa de aquecimento, temperatura de pirólise e degradação do carbono inorgânico (carbonatos). O comportamento térmico das conchas foi obtido em uma termo-balança, marca Shimadzu, modelo TGA-50, em atmosfera de ar e, posteriormente, em atmosfera de nitrogênio (N_2) a uma vazão de 30 mL min⁻¹, usando porta-amostra de platina, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e massa de amostra de aproximadamente 13 mg. A análise termogravimétrica (ATG), determina a variação de massa (peso) de uma amostra que ocorre durante o aquecimento de um material em função da temperatura.

5.3.2 Difratometria de Raio X (DRX)

A técnica de difração de raios-X é comumente usada na determinação da estrutura cristalina e na investigação da estrutura fina do material. Raios X, radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 0,5 e 0,25 Å, são produzidos quando elétrons com alta velocidade

colidem com uma placa de metal liberando esse tipo de radiação em todas as direções. Ao incidirem sobre os planos cristalográficos da amostra são difratados com determinado ângulo, que é definido pela forma e tamanho da cela cristalográfica do composto. A intensidade indicada no gráfico de intensidade versus ângulo de Bragg é a soma das intensidades relativas de todos os raios difratados na mesma direção.

As amostras foram moídas e peneiradas a 325 mesh, resultando num tamanho de partícula em torno de 40 micra. A seguir foram compactadas manualmente pelo verso em porta-amostra circular. A medida foi realizada em Difratômetro Philips X'Pert, com radiação Cu K alfa = 1,5418 angstrons, e geometria theta-dois theta.

A varredura determinada com *spinning* (amostra girando em torno do eixo z), com passo de 0,02 graus e tempo de passo de 2 segundos (*step size* e *step time*).

A identificação das fases cristalinas foi realizada com base no JCPDS.

5.3.3 Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX)

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é o método usual para determinar a composição química dos materiais argilosos em geral.

A técnica FRX baseia-se no princípio de que a absorção de raios-X por parte do material provoca a excitação dos átomos, o que permite uma radiação secundária chamada “fluorescência”. Os raios emitidos têm comprimentos de onda característicos para cada um dos elementos que constituem a amostra na proporção dos elementos presentes.

O espetrômetro de fluorescência de raios-X é capaz de produzir análises quantitativas de materiais complexos com precisão que iguala ou excede aquela dos métodos clássicos ou outros métodos instrumentais. Para uma precisão adequada de tais análises, porém, esta requer a disponibilidade de padrões de calibração que aproximam as amostras em propriedades químicas e físicas ou métodos matemáticos satisfatórios para lidar com efeitos inter-elementares [Skoog, D.A. et al, 1998].

Para a determinação, a amostra foi seca em estufa à 150°C por no mínimo 40 minutos e resfriada em dessecador. A seguir, foi pesado 1g de amostra e 10 gramas de tetraborato de lítio em vidro de relógio, homogeneizado e transferido para um cadiño de platina que foi levado à máquina de fusão (todo o processo de fusão da amostra é automatizado e leva aproximadamente 20 minutos e atinge temperaturas entre 950°C e 1000°C), que verte o vidro em um molde também de platina, formando um disco de vidro que será levado à analise.

Utilizou-se Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por dispersão de onda, marca Phillips, modelo PW2400. Os óxidos determinados pela técnica foram SiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃; CaO; Na₂O; K₂O; MnO; TiO₂; MgO e P₂O₅.

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (*Scanning Electron Microscope, SEM*) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) tornou-se 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, somente 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.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação.

As análises nas amostras foram realizadas por Microscópio Eletrônico de Varredura marca Phillips modelo XL30. Foram realizadas micrografias das amostras de conchas brutas e das conchas calcinadas com o objetivo de verificar a modificações microestruturais após o processo de pirólise. Foram considerados níveis de aumento de 100x a 4000x.

5.3.5 Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em chama (AAS)

Espectroscopia de absorção atômica, também chamada de Espectrofotometria de absorção atômica, é o método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais. O método baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devido a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos.

O método consiste em determinar a presença e a quantidade de um determinado metal em uma solução qualquer, usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons que sofrem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma chama de gás acetileno.

Nos ensaios de caracterização dos metais (cátions) das conchas, as amostras foram digeridas em HCl concentrado e posteriormente solubilizadas e avolumadas em solução de HCl à 1%. Foi utilizado equipamento marca Hitashi modelo Z-8230. Os metais determinados por AAS foram: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Zinco (Zn), Ferro (Fe), Estrôncio (Sr), Manganês (Mn). Para os ensaios de Sódio (Na) e Potássio (K), foi utilizado técnica de Fotometria de chama em equipamento marca Cole Parmer modelo EW-02655-00.

5.3.6 Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em Forno de Grafite (GF AAS)

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletro-térmica em forno de grafite, como método analítico, possui uma grande vantagem: a sensibilidade na detecção, tendo grande aceitação como rotina analítica em laboratórios de aplicação e pesquisa. Esta técnica permite atomizar amostras em tubos de grafite aquecidos a altíssimas temperaturas, tornando o método altamente sensível e capaz de determinar traços de um grande número de elementos, diretamente em matrizes de diversas amostras (A. B. Volysky, 1989).

As amostras foram digeridas em HNO₃ concentrado a quente, sonicadas em ultra-som por 20 minutos e posteriormente solubilizadas em solução de HNO₃ a 1%. As leituras foram conduzidas em equipamento Varian Modelo 640Z. Os metais analisados pela técnica foram: Níquel (Ni); Cobre (Cu); Cádmio (Cd); Chumbo (Pb) e Cromo (Cr).

5.3.7 Análise Elementar (CHN-S)

A análise elementar de nitrogênio total, hidrogênio, carbono e enxofre foram conduzidas em analisador elementar marca Carlo Erba, modelo EAW 1110. O objetivo principal desta técnica é a determinação dos teores de carbono total, principalmente o carbono inorgânico na forma de carbonatos (CO₃⁻²) nas conchas, assim como obter os teores de nitrogênio e enxofre. Para as análises de CHN-S, as amostras eram pesadas (5-10 mg) em cápsula de estanho juntamente com a mesma massa de pentóxido de vanádio, e, em seguida, queimadas em um reator a 1000°C. A queima do estanho promove uma reação violenta em atmosfera de

oxigênio temporariamente enriquecida. A combustão dos produtos CO₂, SO₂, NO₂ e H₂O são levadas por um fluxo constante de gás carreador (Hélio), atravessando uma coluna de vidro empacotada. A essa temperatura o óxido de nitrogênio se reduz a N₂. Os gases N₂, CO₂ e SO₂ são transportados pelo gás Hélio e quantificada em detector (TCD). Pela técnica foram determinados os teores de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) nas amostras.

5.3.8 Espectroscopia de absorção de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem freqüências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados neste caso de níveis vibracionais). Tais freqüências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico.

As amostras pulverizadas e secas (conchas de ostras e de mexilhões) foram misturadas e homogeneizadas em gral de ágata com KBr (grau espectroscópico) na proporção de aproximadamente 100:1 KBr/amostra e, posteriormente, a mistura era prensada na forma de pastilhas. O KBr foi previamente seco em estufa a vácuo a 60°C por 24 horas. As amostras foram analisadas em espectrômetro de infravermelho marca Perkin Elmer, modelo FTIR-16PC.

5.3.9 Análises Físicas

Foram considerados como parâmetros físicos os ensaios de Densidade Aparente, Densidade Real, pH a 10% e umidade para caracterização física das amostras de conchas de ostras e de conchas de mexilhões dos três pontos coletados.

A densidade aparente foi realizada pelo método de deslocamento de volume das amostras de conchas inteiras. Uma determinada quantidade de massa era pesada e introduzida em proveta com água em temperatura ambiente. O deslocamento de volume era medido e considerado o volume da amostra para a massa analisada.

A densidade real foi realizada utilizando-se picnômetro calibrado de 50 ml. O princípio do método também é a determinação da densidade pelo deslocamento de água no picnômetro.

A umidade foi realizada por secagem das amostras moídas em estufa marca Fanem mod. 315-SE à temperatura de 105°C por duas horas.

Os ensaios de pH para solução a 10% foram conduzidos pesando-se 10 gramas de amostra moída em becher e adicionado posteriormente 90 gramas de água. As leituras foram realizadas em equipamento marca Orion modelo 920A previamente calibrado.

5.4 PROCESSO DE ATIVAÇÃO DAS CONCHAS

Segundo KWON et al (2003), as conchas de ostras, sob condições definidas de queima (750°C por 1h sob atmosfera de nitrogênio), transformam-se em um produto eficiente na remoção de fosfatos.

O processo de ativação foi realizado mediante a utilização de forno tubular tipo Lavoisier marca Quilab. O aquecimento do forno era realizado em tubo de quartzo por meio eletrodos de carbeto de silício com temperatura controlada por termopar de Pt/PtRh. No tubo foram acoplados, numa extremidade, um frasco lavador de gás e, na outra, um cilindro de gás que fornecia a atmosfera de queima desejada (Figura 17 e 18). O processo de queima era realizado por bateladas de aproximadamente 30 gramas, sendo a amostra carregada ao centro do tubo de quartzo (zona de maior aquecimento) através de espátula. A temperatura de pirólise era gradualmente aumentada, com rampas de 300°C chegando-se ao máximo de 700°C e mantida nessa temperatura por cerca de 10 minutos a uma vazão de gás de 0,6 L/min. Foram consideradas quatro condições de trabalhos: Pirólise com atmosfera de nitrogênio (N_2); Pirólise com atmosfera de oxigênio (O_2); Pirólise com atmosfera de ar ($O_2 + N_2$) e sem pirólise.

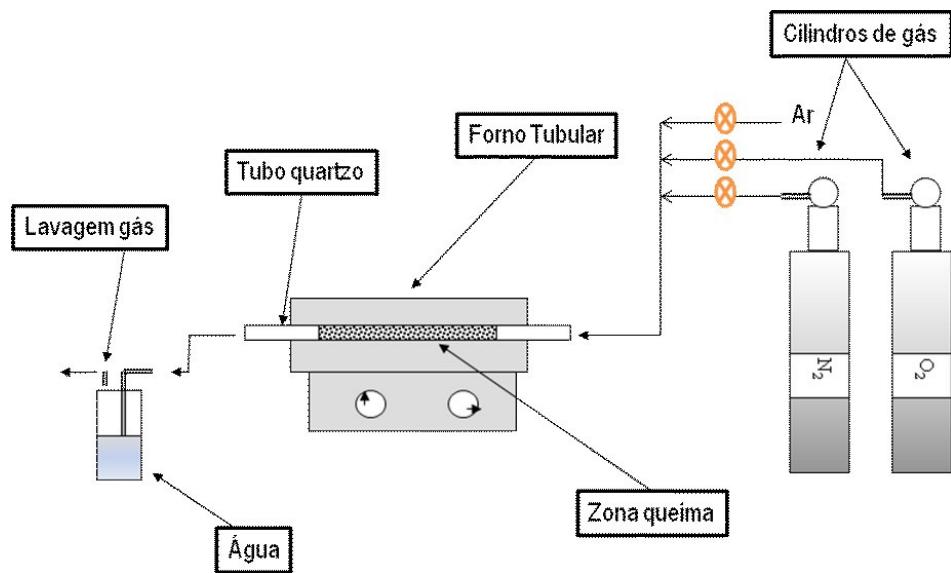


Figura 17: Processo de queima das conchas em atmosferas de N₂ e O₂.



Figura 18: Processo de ativação em condições de atmosfera controlada.

Os gases resultantes da queima eram lavados em frasco lavador de gás tipo Dreschel contendo água e, posteriormente, enviados para exaustão em capela. Após o tempo definido de queima, o forno era desligado até resfriamento. O tubo de quartzo era desacoplado e a amostra resultante da queima retirada com auxílio de espátula. O produto resultante da queima foi acumulado até uma massa de 500g aproximadamente (Figura 19).



Figura 19: Amostras preparadas após pirólise – Amostra Global.
Ostra: A=bruta; B=queima c/ar; C=queima c/ O_2 ; D=queima c/ N_2
Mexilhões: E=bruta; F=queima c/ar; G=queima c/ O_2 ; H=queima c/ N_2

5.5. ESTUDO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE CÁTIONS E ÂNIONS

No estudo da capacidade de remoção de cátions e ânions, foram consideradas duas condições e três parâmetros de estudo:

Condições:

- Tempo de contato
- Equilíbrio de remoção

Analitos considerados para remoção:

- Amônia (NH_3)
- Cobre (Cu)
- Fosfato (PO_4)

5.5.1 Fluxo do processo de pirólise e remoção de analitos

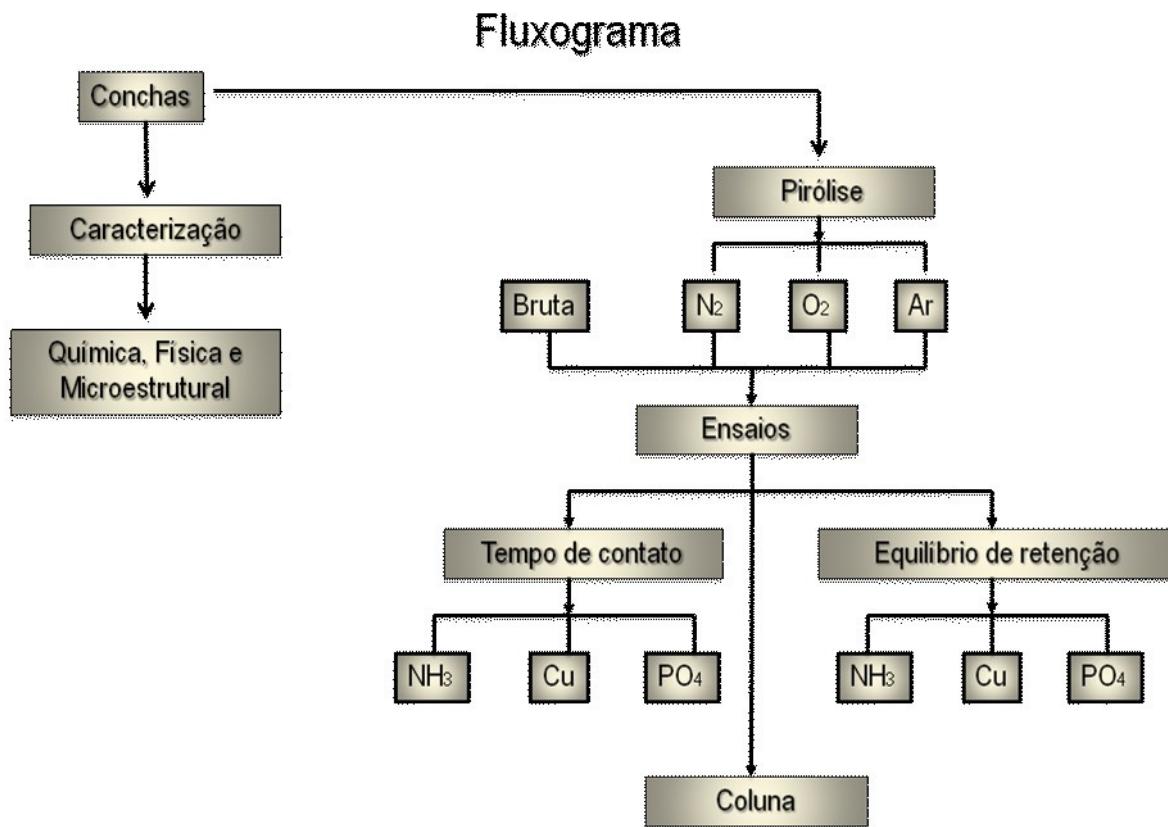


Figura 20: Fluxograma do processo de caracterização e pirólise

A figura 20 mostra as etapas de condução do presente trabalho.

5.5.2 Tempo de Contato

Para os ensaios de tempo de contato foi pesado 1,0 grama de cada referência de amostras moídas e introduzidas em erlemeyer de 125ml, contendo 50 ppm do analito sob investigação. A bateria de amostras referentes às condições de queima foram colocadas em shaker marca Quimis modelo Q-225-21 e mantidas sob agitação no intervalo de tempo determinado. Os erlemeyers foram tampados para evitar perdas por evaporação. Os intervalos considerados para retirada de alíquotas foram de 0,5 hora até 12,0 horas. A temperatura e pH também foram monitorados nesse intervalo de tempo. Para os testes, foram considerados como possíveis íons de serem removidos: o fosfato (PO_4^{3-}), o Cobre (Cu^{+2}) e Amônia (NH_3) em meio aquoso nas condições de tempo conforme Tabela 5.

Tabela 5: Tempo de contato para os analitos considerados.

Padrão	Tempo	Padrão	Tempo	Padrão	Tempo
Amônia	30 minutos	Cobre	30 minutos	Fósforo	30 minutos
	1,0 hora		1,0 hora		1,0 hora
	2,0 horas		2,0 horas		2,0 horas
	3,0 horas		3,0 horas		3,0 horas
	5,0 horas		5,0 horas		5,0 horas
	7,0 horas		7,0 horas		7,0 horas
	9,0 horas		9,0 horas		9,0 horas
	12,0 horas		12,0 horas		12,0 horas

5.5.3 Equilíbrio de retenção

Para os ensaios do equilíbrio para remoção dos analitos considerados, foi pesado 1,0 grama de amostra de conchas e introduzido em erlemeyer contendo concentrações variáveis dos padrões. As concentrações variaram de 0 a 1000 ppm. A seguir, o conjunto foi agitado em shaker marca Quimis modelo Q-225-21 por uma hora. Após o intervalo considerado, alíquotas foram retiradas e analisadas para determinação do equilíbrio de remoção de íons fosfato, cobre e amônia.

As metodologias utilizadas na quantificação desses parâmetros foram:

Fosfato: ASTM D515-78 – Método Ácido Ascórbico

Cobre: ASTM 1688-77 – Método AAS

Amônia: ASTM D1426-79 – Método eletrodo íon seletivo

Na condução dos ensaios preliminares, o fenômeno de adsorção foi inicialmente sugerido como causa da remoção dos analitos considerados no estudo.

Dessa forma iniciaram-se os ensaios de cinética de adsorção das conchas com adição de 1,0 grama da amostra em erlemeyers variando-se o tempo de contato de 0,0 horas a 12,0 horas, em uma solução padrão de concentração conhecida.

Todos os ensaios nesta etapa limitaram-se às amostras de conchas de ostras, tanto na forma bruta, quanto na forma calcinada (ativada). Isto em função de que as conchas de mexilhões apresentaram constituição similar às conchas de ostras, sendo que estas continham concentração de carbonato de cálcio ligeiramente superior àquelas e a sua densidade inferior indicava apresentar maior porosidade.

5.5.3 Teste de Adsorção / Precipitação

Os testes foram conduzidos para verificação se a remoção dos analitos era devido a fenômeno de adsorção na superfície das conchas ou de precipitação por elevação das condições de pH.

As amostras moídas (granulometria <2,00mm) eram mantidas sob agitação em contato com as soluções padrões por um intervalo de tempo de 1,0 hora. Após, eram passadas em peneira de malha 80 mesh (0,18mm), sendo lavada e a fração retida recolhida. A fração passante era então filtrada em papel filtro faixa branca e também lavada com água destilada.

Essas duas frações granulométricas ($> 0,18\text{mm}$ e $<0,18\text{mm}$) foram solubilizadas em ácido clorídrico para os ensaios específicos dos íons em análise.

No caso de fenômeno de adsorção, os íons estariam adsorvidos na fração retida $>0,18\text{mm}$.

A figura 21 apresenta o esquema dos testes realizados para esta finalidade.

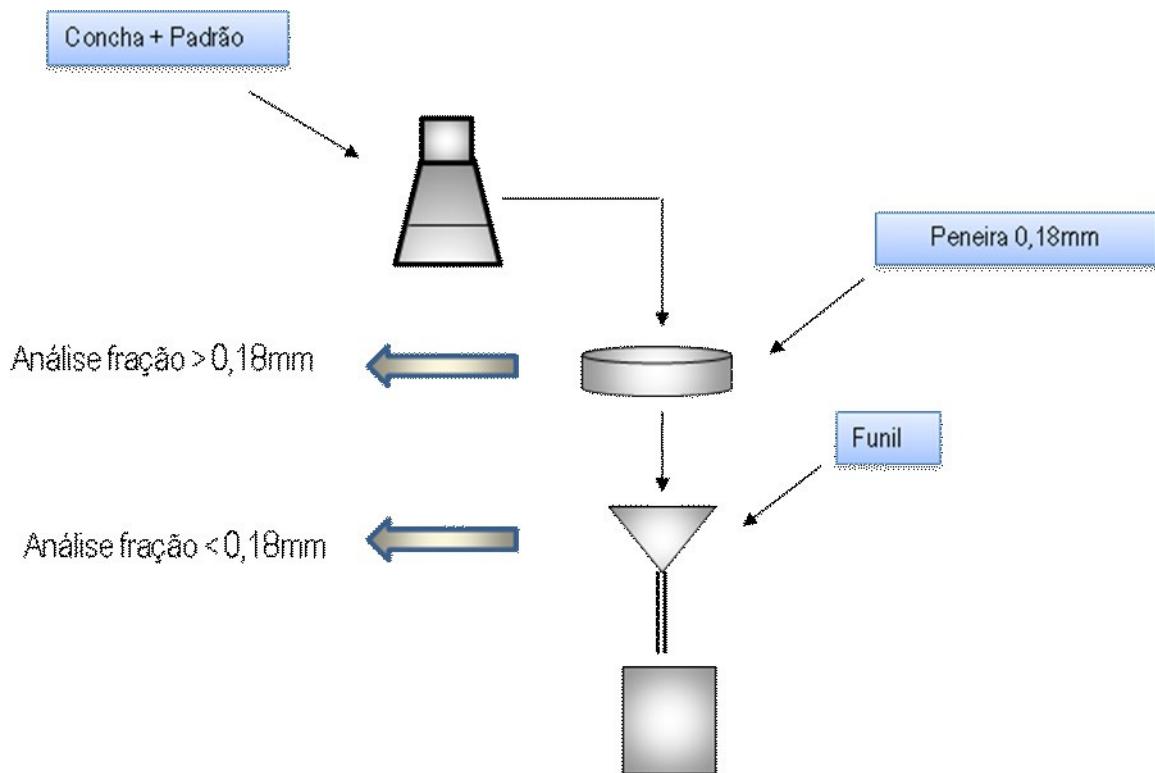


Figura 21: Fluxo de recolhimento das frações pós-ensaio.

5.6 ESTUDO DAS CONCHAS ATIVADAS COMO CAMADA EM COLUNA

O presente estudo foi conduzido para verificar a capacidade de retenção dos cátions cobre e amônia e do ânion fosfato em coluna composta com camada de recheio contendo conchas

calcadas e conchas cruas e verificação da eficiência de remoção quando comparada às duas matrizes.

5.6.1 Montagem experimento de bancada

Os testes em coluna representados na figura 22 foram realizados pesando-se cerca de 35 gramas de amostras de conchas com granulometria de <2,00mm e >0,5mm em coluna de vidro. O volume útil de concha empacotada era de aproximadamente 100 cm³. A coluna (Figura 23) foi alimentada com 2000 ml de solução padrão em condição ascendente por meio de bomba (Figura 24) a uma vazão entre 15 e 20 ml/min. A condição ascendente foi utilizada para manter o fluxo constante no sistema, pois reações de precipitação no interior da coluna colmatariam rapidamente o leito se utilizada a condição por gravidade (descendente). O dimensionamento da coluna está representado na tabela 6.

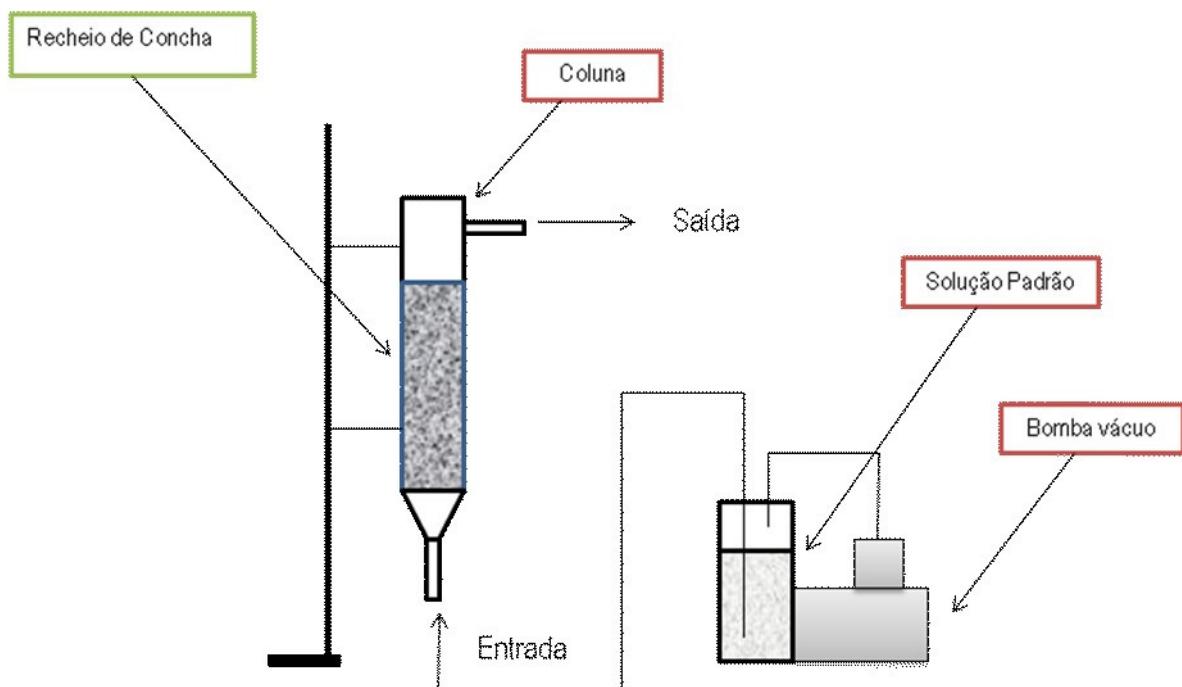


Figura 22: Esquema de coluna com recheio de conchas.

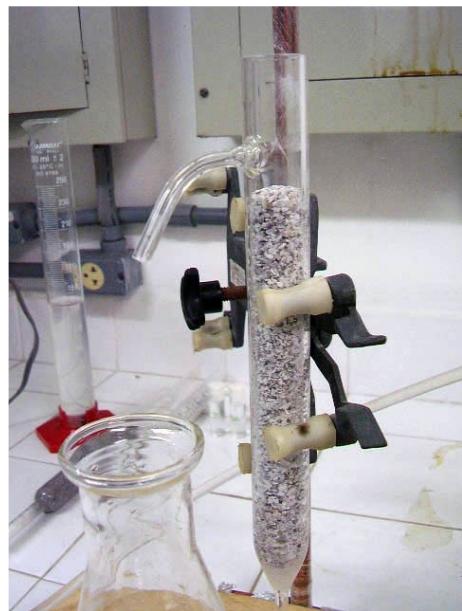


Figura 23: Coluna de vidro com alimentação em fluxo ascendente.



Figura 24: Sistema de alimentação da coluna.

Tabela 6: Dimensões da coluna.

Diâmetro externo	24,0mm
Diâmetro interno	19,0mm
Diâmetro externo do dreno	6,0mm
Diâmetro interno do dreno	3,0mm
Altura útil da	190,0mm
Altura total	360,0mm

As condições dos testes em coluna foram:

Vazão média de alimentação: 16 ml/min.
Condição de alimentação na coluna: Ascendente
Massa recheio coluna: 25 g
Granulometria concha: 0,5mmx2,0mm
Volume de Recheio: 53,87 cm³
Tempo de contato: 3 min e 21 segundos
Tempo de alimentação: 125 minutos
Volume da alimentação: 2000 ml

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CONCHAS

6.1.1 Parâmetros Físicos

As amostras foram coletadas, medidas e pesadas em balança de precisão tomando-se como referência 20 animais inteiros de cada espécie por localidades. Posteriormente foram pesadas somente as conchas como forma de determinar o percentual da fração calcária presente (Tabelas 7, 8 e 9).

Enseada do Brito:

Tabela 7: Relação peso x tamanho – Enseada do Brito.

Parâmetros	OSTRA	MEXILHÃO
Tamanho médio das conchas	81,81mm	88,95mm
Peso médio do animal inteiro	35,13g	32,31g
Peso médio de concha	30,07g	26,19g
Percentual de concha	85,60%	81,05%

Ganchos de Fora:

Tabela 8: Relação peso x tamanho – Ganchos de Fora.

Parâmetros	OSTRA	MEXILHÃO
Tamanho médio das conchas	68,16mm	79,50mm
Peso médio do animal inteiro	31,67g	28,28
Peso médio de concha	23,16g	16,85

Percentual de concha	73,13%	59,58%
----------------------	--------	--------

Sambaqui:

Tabela 9: Relação peso x tamanho – Sambaqui.

Parâmetros	OSTRA	MEXILHÃO
Tamanho médio das conchas	117,13mm	69,86mm
Peso médio do animal inteiro	107,73g	27,03g
Peso médio de concha	86,87g	14,91g
Percentual de concha	80,64%	55,16%

Tabela 10: pH das

Localidade	pH
Ostra Governador Celso Ramos	8,97
Ostra Sambaqui	8,99
Ostra Enseada de brito	8,83
Mexilhão Governador Celso Ramos	8,96
Mexilhão Sambaqui	8,94
Mexilhão Enseada de Brito	9,01

conchas à 10%.

O percentual em peso das conchas, considerando o animal inteiro, variaram de 73% a 85%, para as conchas de ostras e de 55% a 80% para as conchas de mexilhão.

O pH das conchas em suspensão à 10% apresentou valores próximos de 9,0, independente da localidade, conforme tabela 10 a seguir.

As amostras moídas para o processo de queima apresentaram distribuição granulométrica conforme tabela 11. A fração maior que 0,50mm representou cerca de 70% do total para ambas as matrizes (conchas de ostras e conchas de mexilhões). A distribuição das frações retidas por malhas são mostradas nas figuras 25 e 26.

As frações menores que 0,15mm (100 mesh) corresponderam a 0,5% para as conchas de ostras e 5% para as conchas de mexilhões.

6.1.2 Distribuição granulométrica da fração moída para pirólise:

Tabela 11: Distribuição granulométrica fração moída.

Malha (mm)	Ostra		Mexilhão	
	% Retido	% Acumulado	% Retido	% Acumulado
2,00	0,49	0,49	1,92	1,92
1,00	37,83	38,32	40,82	42,74
0,50	28,05	66,37	27,80	70,54
0,35	14,80	81,17	7,44	77,98
0,25	12,33	93,50	7,40	85,38
0,15	5,98	99,48	9,53	94,91
Fundo	0,52	100,00	5,09	100,00
Diâmetro médio	0,99 mm		1,11 mm	

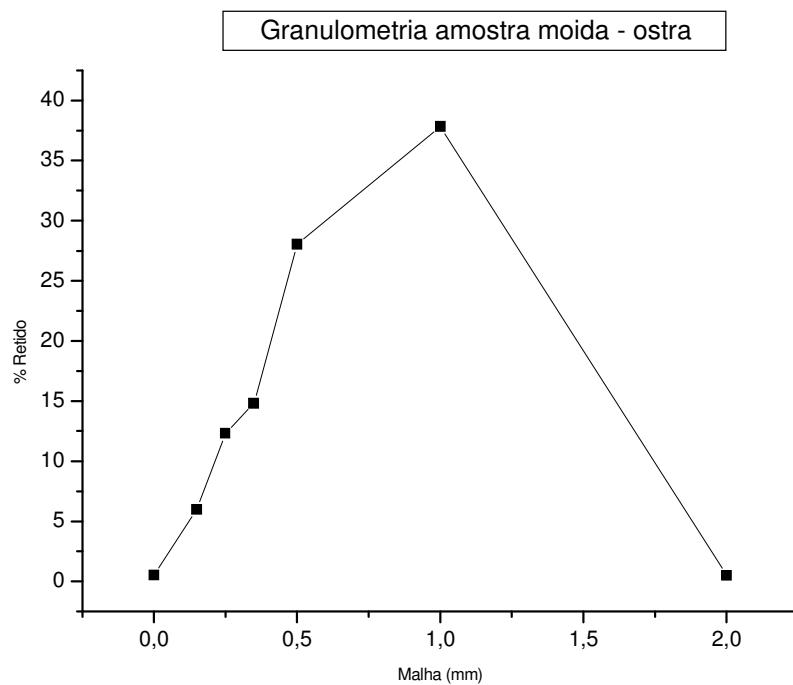


Figura 25: Distribuição das frações retidas de conchas de ostras moídas.

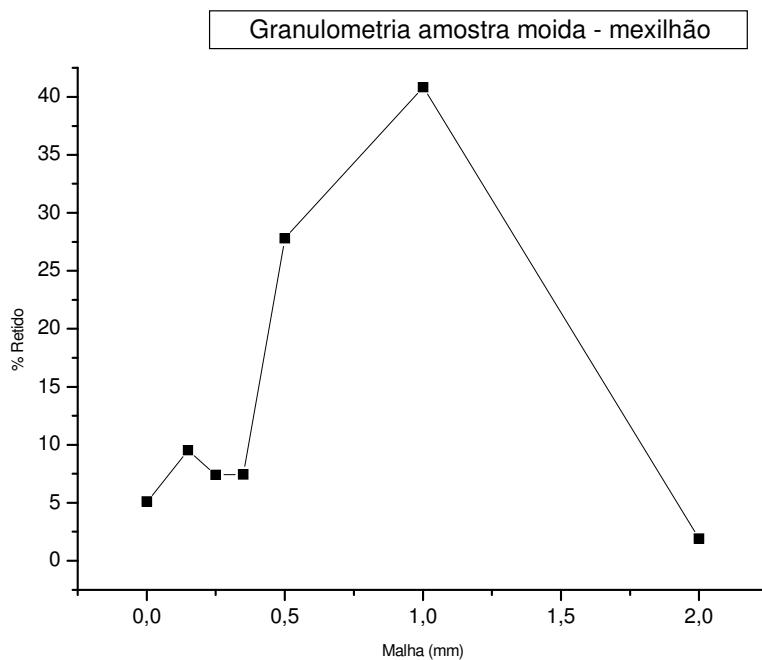


Figura 26: Distribuição das frações retidas de conchas de mexilhões moídas.

Caracterização Física das Conchas moídas (Fração < 2,00mm)

Os parâmetros analíticos físicos para as amostras de conchas de ostras e de mexilhões (Tabela 12) apresentaram diferenciação principalmente com relação à densidade aparente. Verificou-se que as conchas de mexilhões apresentam densidade aparente superior às conchas das ostras (Figura 27). Os valores variaram de $1,50\text{g/cm}^3$ a $1,61\text{g/cm}^3$ para as conchas de ostras, enquanto as conchas de mexilhões oscilaram entre $2,34\text{g/cm}^3$ e $2,39\text{g/cm}^3$. Apesar de possuírem a mesma constituição química, pois ambas as matrizes contém basicamente CaCO_3 , o fenômeno pode ser justificado pela estrutura do arranjo e empacotamento cristalino. Na aragonita, o sistema cristalino é ortorrômbico (conchas de mexilhões) e na calcita, trigonal (conchas de ostras). A clivagem do retículo cristalino (propriedade de coesão dos átomos) diferenciado da aragonita em relação à calcita, contendo uma maior quantidade de ligações químicas por unidade de volume, justifica os valores apresentados.

A densidade real apresenta-se também superior no caso das conchas de mexilhões.

As concentrações de cinzas, demonstradas na figura 28, apresentaram valores um pouco superior das conchas de ostras, oscilando entre 55% contra 52% para as conchas de mexilhão.

A diferença de cerca de 3% justifica-se por estes conterem uma concentração maior de constituintes orgânicos como, por exemplo, a camada externa que envolve o molusco.

Os teores de pH (Figura 29), considerando uma mistura de 10% do pó de conchas em meio aquoso, não apresentaram diferenciação quando comparados, apresentando características alcalinas (pH próximo de 9,0).

Comparando os pontos de amostragens diferenciados, os resultados analíticos físicos não apresentaram diferenças consideráveis para as conchas de ostras, assim como as de mexilhões.

Tabela 12: Parâmetros físicos analisados.

Parâmetro	Unidade	Localidade					
		Ganchos de Fora		Enseada do Brito		Sambaqui	
		Ostra	Mexilhão	Ostra	Mexilhão	Ostra	Mexilhão
Densidade Aparente	g/cm ³	1,6139	2,390	1,5476	2,3471	1,5010	2,3616
Densidade Real	g/cm ³	2,5284	2,6947	2,6374	2,7136	2,4921	2,6961
pH (10%)	-	8,97	8,96	8,83	9,01	8,99	8,94
Cinzas	%	54,67	52,58	55,15	52,76	55,11	51,45
Umidade	%	0,55	0,92	0,77	0,93	0,72	1,22

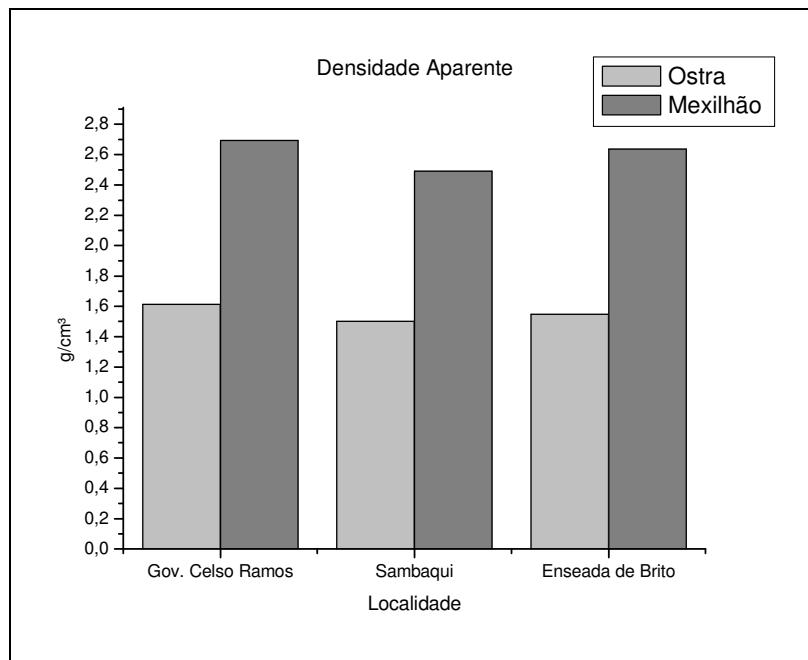


Figura 27: Gráfico comparativo de densidade aparente – Ostra x Mexilhão.

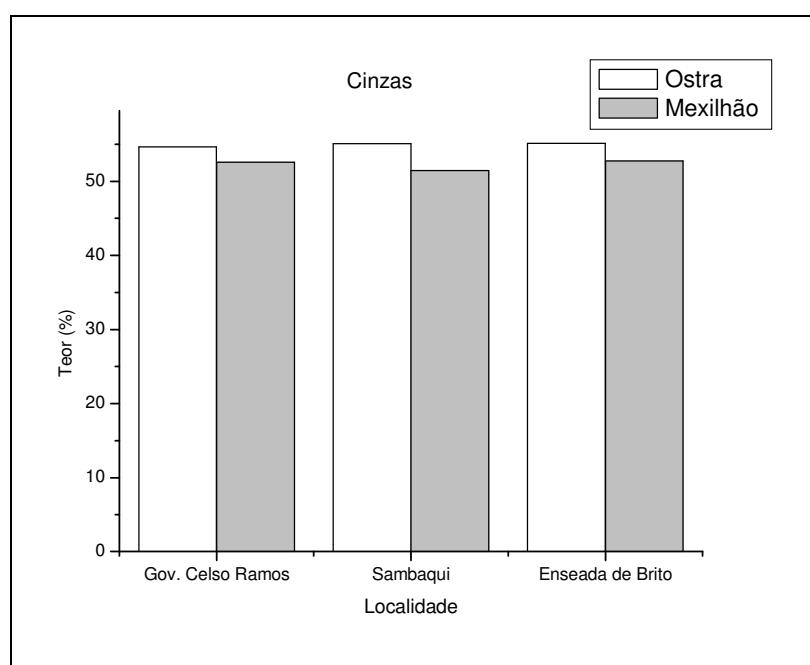


Figura 28: Gráfico comparativo de Cinzas – Ostra x Mexilhão.

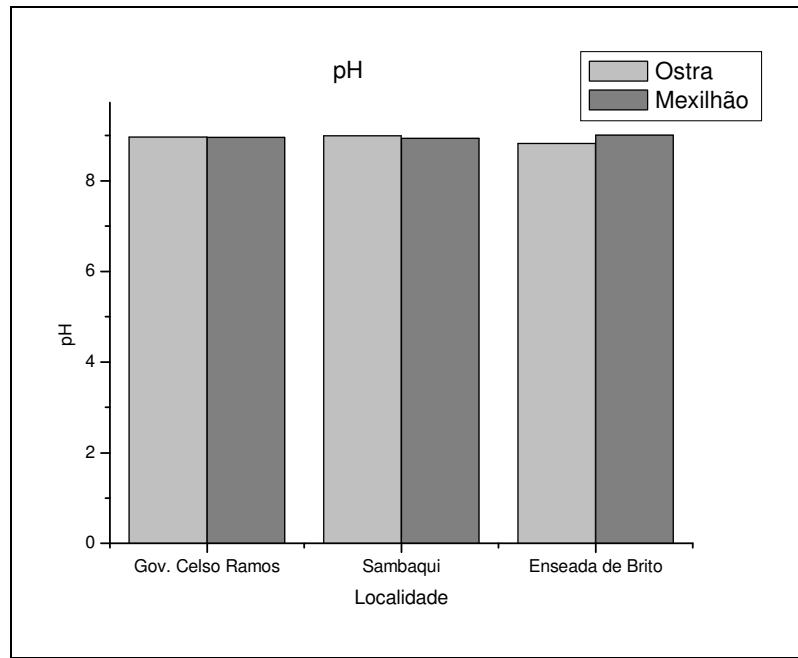
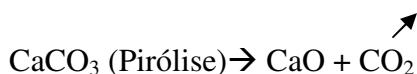


Figura 29: Gráfico comparativo de pH – Ostra x Mexilhão.

Análises Termogravimétrica (TGA)

TGA – Análise em atmosfera de Nitrogênio e Ar – Conchas de Ostras e Mexilhões

As curvas TG/DTG das amostras das conchas (Figuras 30 a 35) exibem dois eventos térmicos distintos para a maioria das amostras analisadas. No caso das ostras, a primeira perda de massa é de 1% a 3%, ocorrendo entre 250°C e 500°C, correspondente à perda da fração orgânica (proteínas, glicoproteínas e aminoácidos). O segundo evento ocorre entre 700°C e 800°C com perda em torno de 40% a 42%. Isto ocorre devido à degradação dos carbonatos, principalmente carbonato de cálcio com formação de CO₂, segundo a reação:



Acima de 800°C, ocorre a formação de óxidos, cessando a perda de massa. A cinza resultante pode ser considerada como óxido de cálcio para o residual de queima entre 55% e 57%. Verifica-se comparativamente que as perdas de massa apresentam valores superiores quando o processo de queima é com ar quando comparado com atmosfera de nitrogênio.

Para as conchas de mexilhões, ocorrem também dois eventos de perda de massa quando a condição de queima é com nitrogênio. A perda é um pouco maior quando comparado com as conchas de ostras, em função de apresentarem substancial formação de material orgânico em suas valvas externas. O primeiro evento ocorre entre 250°C e 400°C com perda de massa variando de 4% a 6% (o dobro quando comparado com as ostras). A segunda perda de massa é observada entre 700°C e 800°C e também se situa entre 40% e 42%. Observam-se também três eventos de perda de massa quando se utiliza ar no processo de queima na análise térmica para as conchas de mexilhões. A primeira perda é verificada entre 250°C e 400°C com 4% a 6% da massa. A segunda entre 500°C e 600°C com 1% a 2% da massa, e a terceira entre 700°C e 800°C com 40% a 41% da massa.

Não se verificou diferenças substanciais nos ensaios térmicos entre as amostras coletadas em pontos diferenciados.

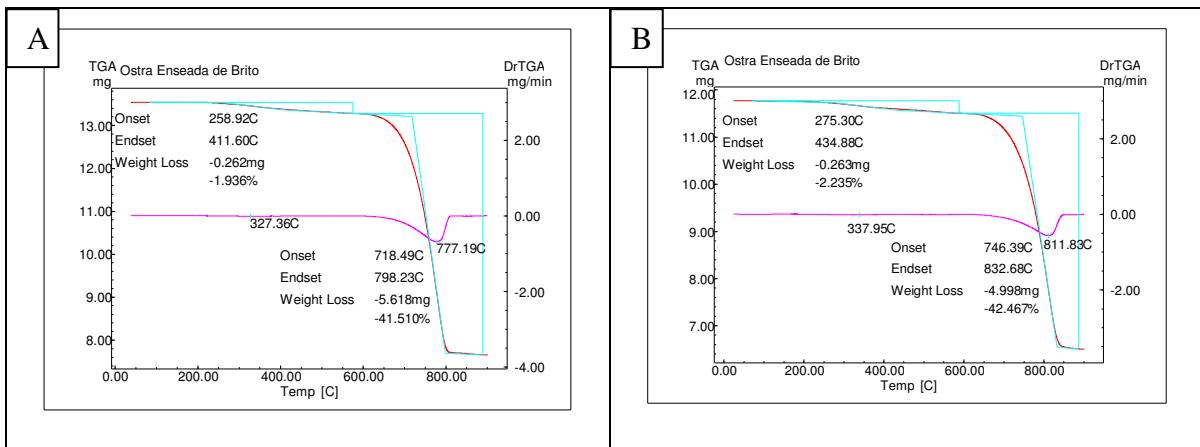


Figura 30: TGA Ostra Enseada de Brito – (A) c/N₂ – (B) c/Ar

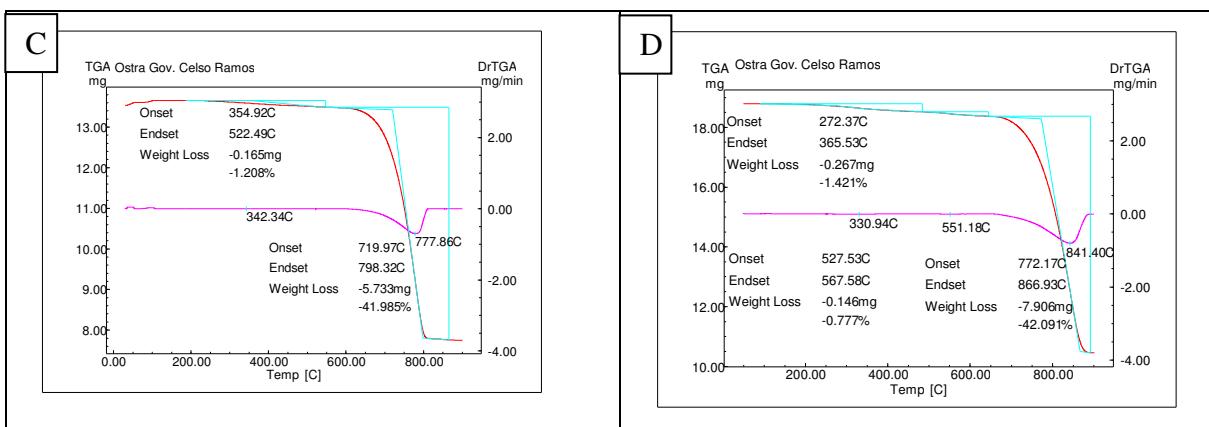


Figura 31: TGA Ostra Gov. Celso Ramos – (C) c/N₂ – (D) c/Ar

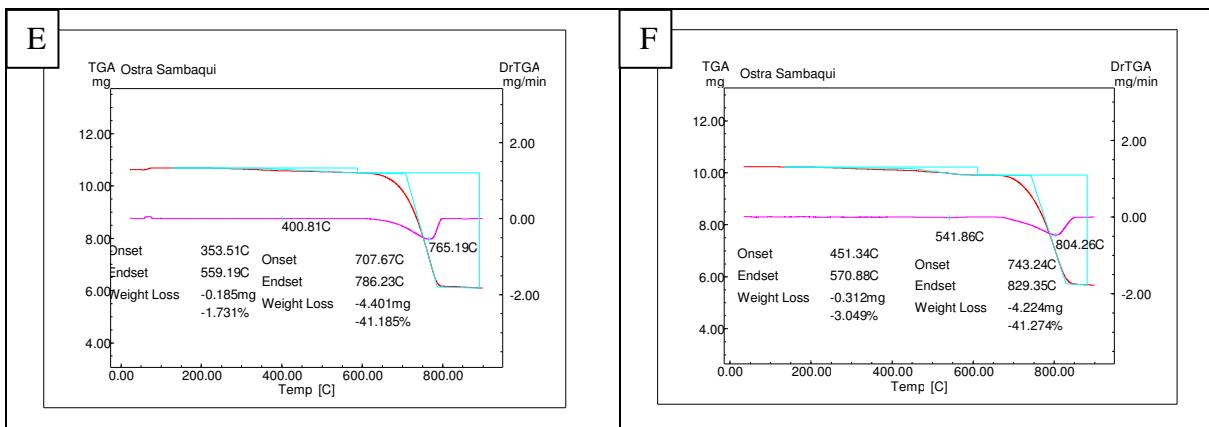


Figura 32: TGA Ostra Sambaqui – (E) c/N₂ – (F) c/Ar

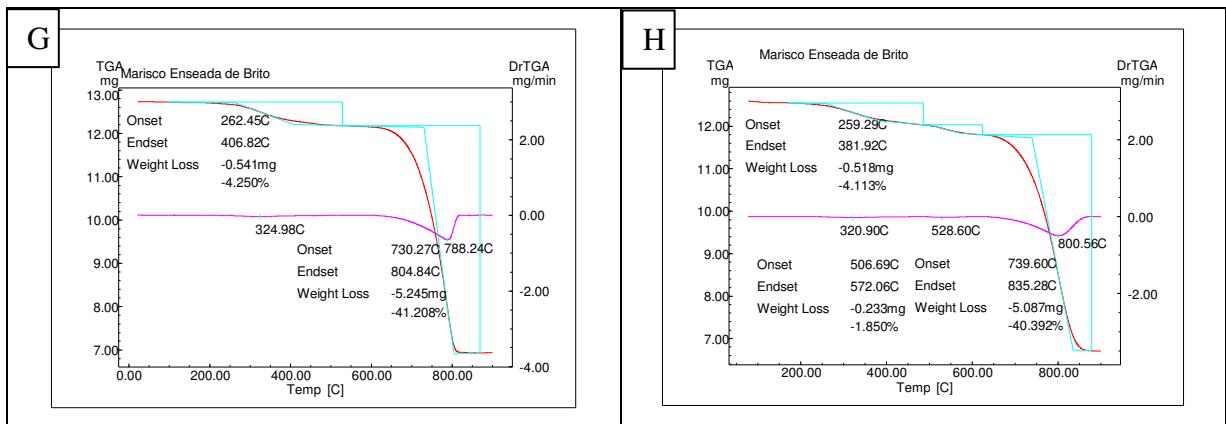


Figura 33: TGA Mexilhão Enseada de Brito – (G) c/N₂ – (H) c/Ar

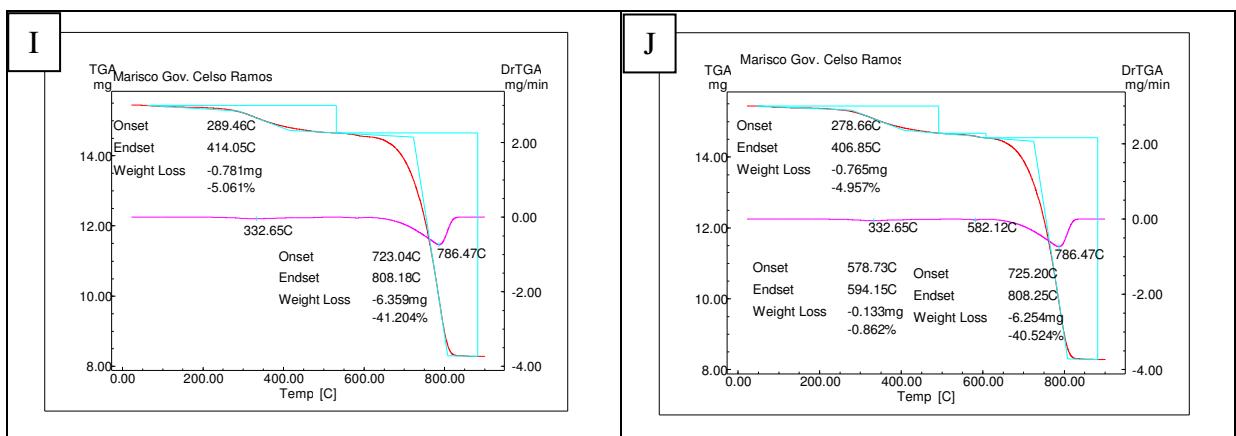


Figura 34: TGA Mexilhão Gov. Celso Ramos – (I) c/N₂ – (J) c/Ar

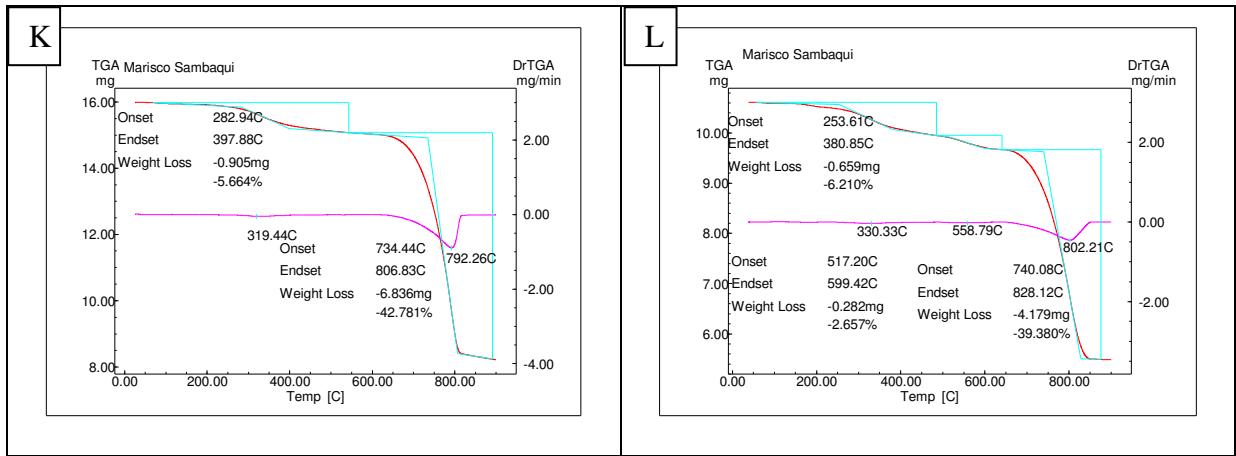


Figura 35: TGA Mexilhão Sambaqui – (K) c/N₂ – (L) c/Ar

Microscopia Eletrônica de Varredura (Mev)

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura nas amostras ativadas de diferentes pontos de coletas, assim como das amostras brutas acumuladas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSC.

As micrografias apresentam estruturas cristalinas diferenciadas quando comparadas as matrizes de conchas de ostras brutas com as conchas de mexilhões brutos. É possível verificar as camadas de calcita em formas de lamela que formam a estrutura das conchas (Figura 38). Basicamente a estrutura cristalina na forma bruta encontra-se na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3). Essas estruturas em camadas são resultado da biomíneralização realizada por proteínas.

As amostras calcinadas apresentam micrografias em que pode ser verificado uma estrutura amorfa, resultado da degradação de parte do carbonato de cálcio em seu respectivo óxido (Figuras 40 e 41).

É possível verificar as diferenças estruturais mineralógicas entre as conchas de ostras e as conchas de mexilhões. As conchas de mexilhões, em virtude de apresentarem uma espécie de capa orgânica em sua camada externa, apresentam coloração diferenciada. Nas microgravuras (Figura 39) das conchas de mexilhões pode-se observar na camada externa, as camadas de aragonita; a camada nacarada; a camada exibindo fração orgânica e a camada nacarada exibindo tabletes poligonais.

A concha de mexilhão apresenta estrutura cristalina majoritária de aragonita (Figura 37), ao passo que na concha de ostra a estrutura é de calcita (Figura 36).

Tanto a calcita quanto a aragonita apresentam estrutura ABX_3 (CaCO_3). O sistema cristalino da calcita é trigonal (romboédrico) e o da aragonita, hexagonal (ortorrômbica), que é um polimorfo da calcita, diferindo dela na forma de cristalização ortorrômbica.

A estrutura da calcita deriva da estrutura da halita distorcida (cf. Bragg), com Ca^{2+} ($\text{NC}=6$) no lugar de Na^+ e CO_3^{2-} no lugar de Cl^- . O ânion CO_3^{2-} distorce a cela unitária cúbica da halita em uma cela romboédrica.

Na aragonita o NC do Ca^{2+} é $8 > P$ de formação. Os ânions $(\text{CO}_3)^{2-}$ arranjam-se em camadas perpendiculares ao eixo c, alternando a direção em cada camada, dando origem ao hábito pseudo-hexagonal da aragonita, mas ela é classificada como ortorrômbica.

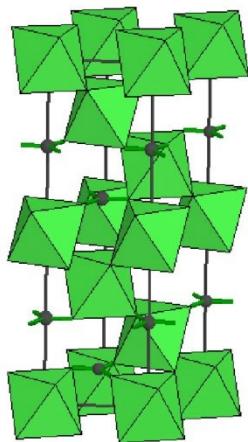


Figura 36: Estrutura cristalina da calcita (Concha de Ostra).

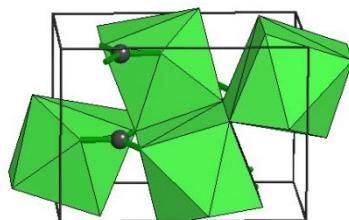


Figura 37: Estrutura cristalina da aragonita (Concha de Mexilhão).

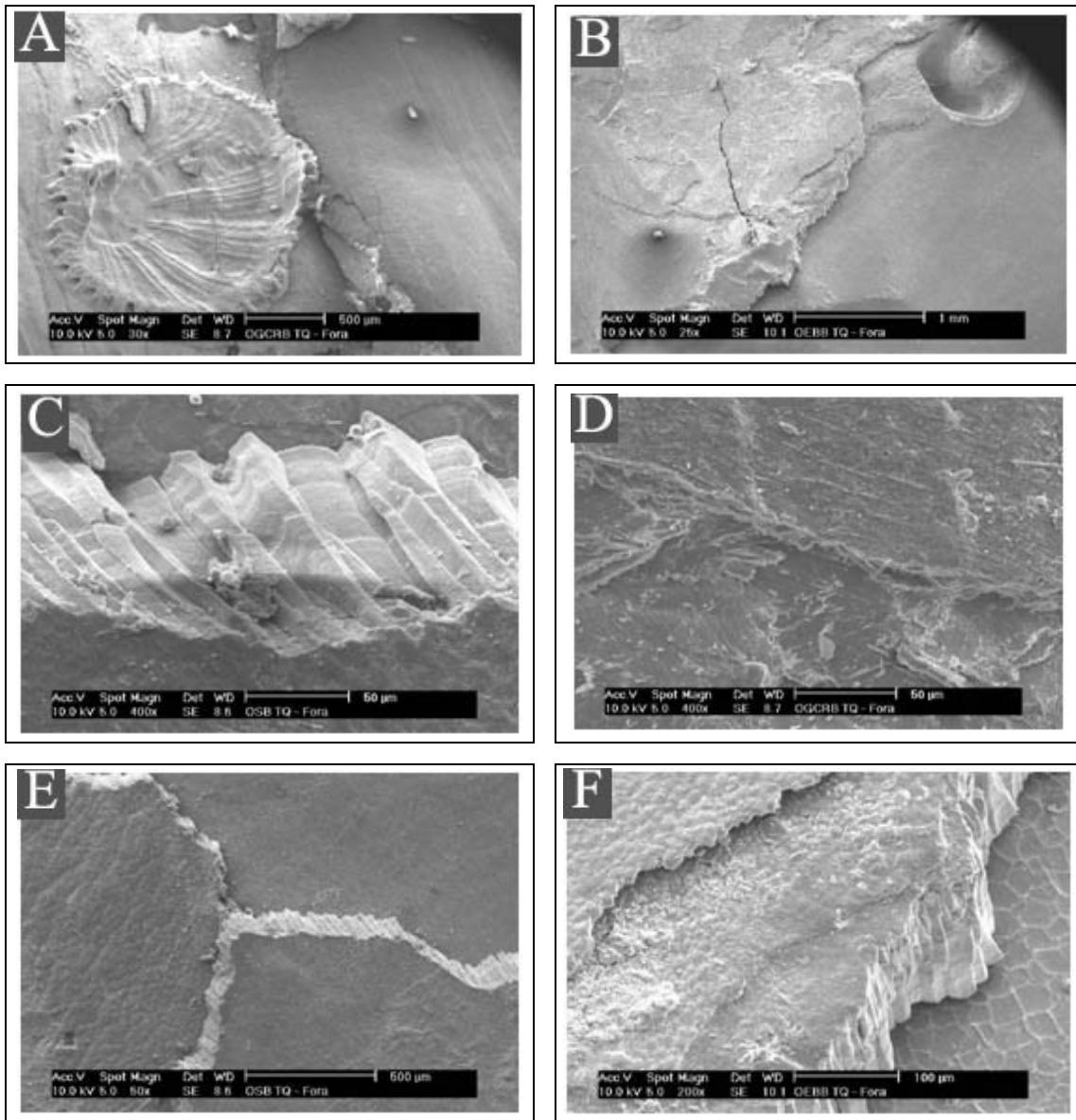


Figura 38: MEV – Conchas ostras brutas.
 A: Detalhe de incrustação (craca); B e D: Camada externa;
 C, E e F: Fratura exibindo camada de calcita.

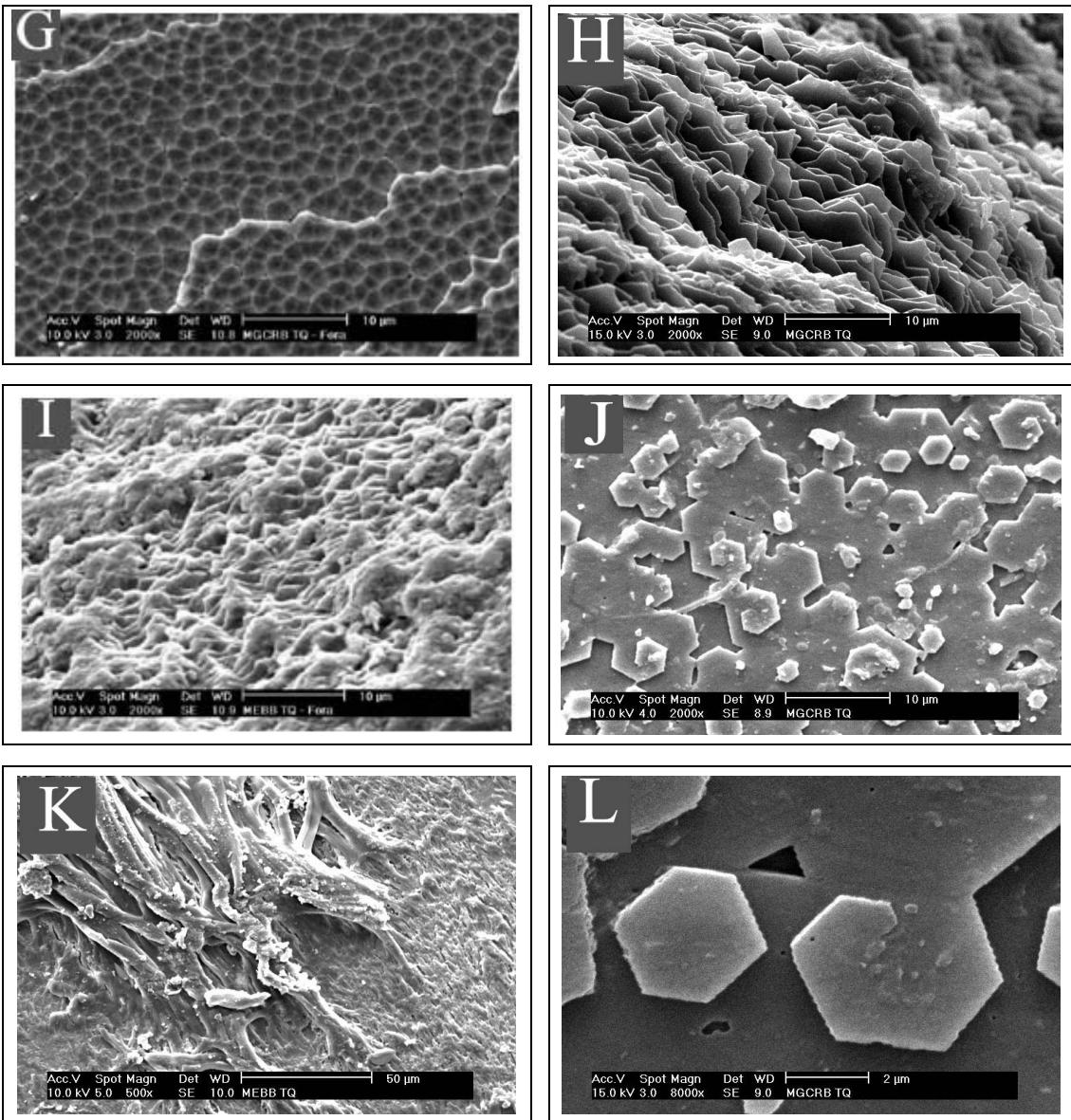


Figura 39: MEV – Conchas mexilhões brutas.
G: Camada externa; **H:** Camadas de aragonita; **I:** Camada nacarada;
K: Camada exibindo fração orgânica; **J, L:** Camada nacarada exibindo tabletes poligonais.

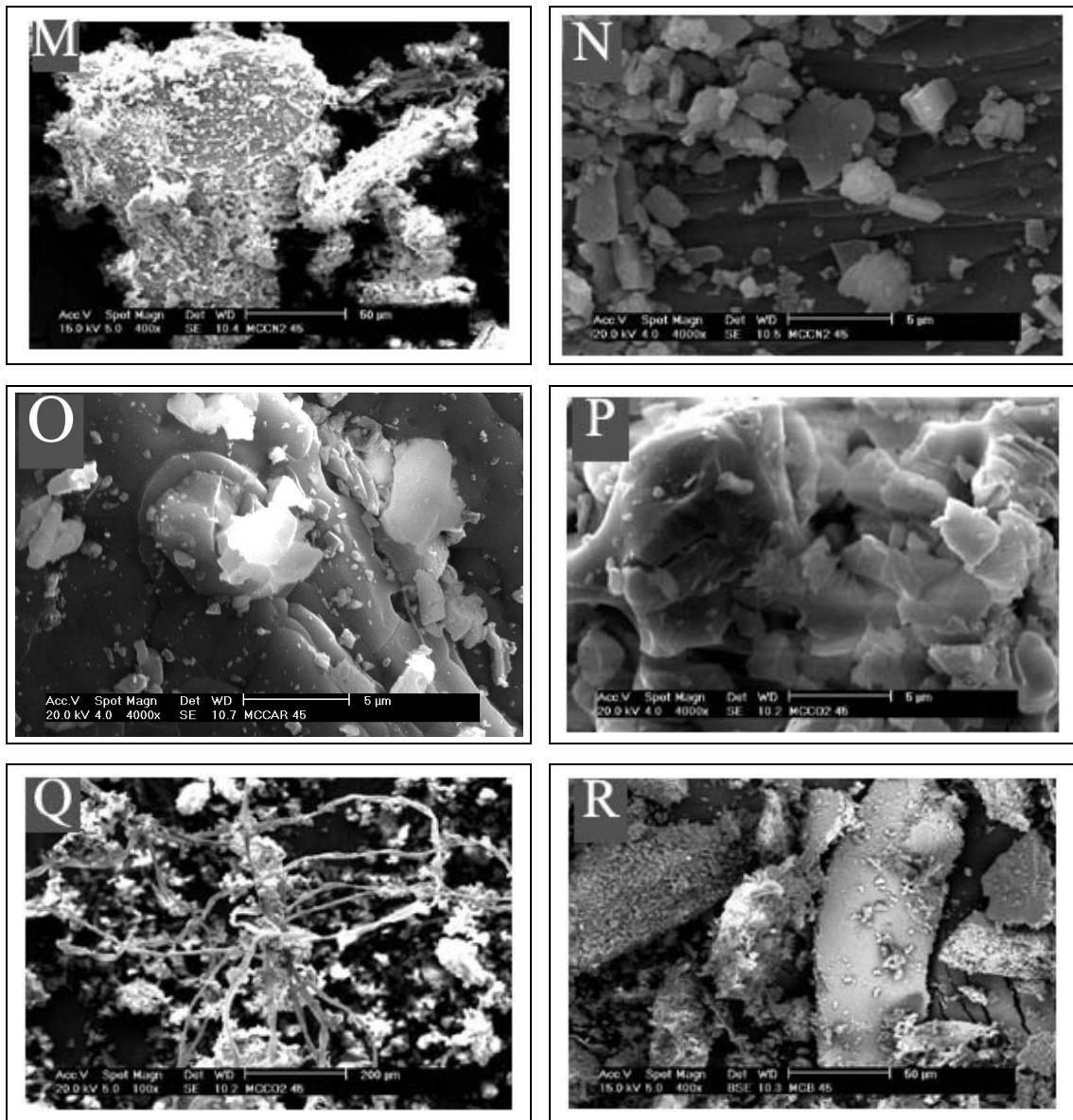


Figura 40: MEV – Conchas mexilhões calcinadas.
 M e R: Detalhe de partículas aragonita calcinada; N e P: Cristais de aragonita;
 O: Detalhe de cristais de óxido de cálcio formado na queima; Q: Detalhe de matéria fibrosa.

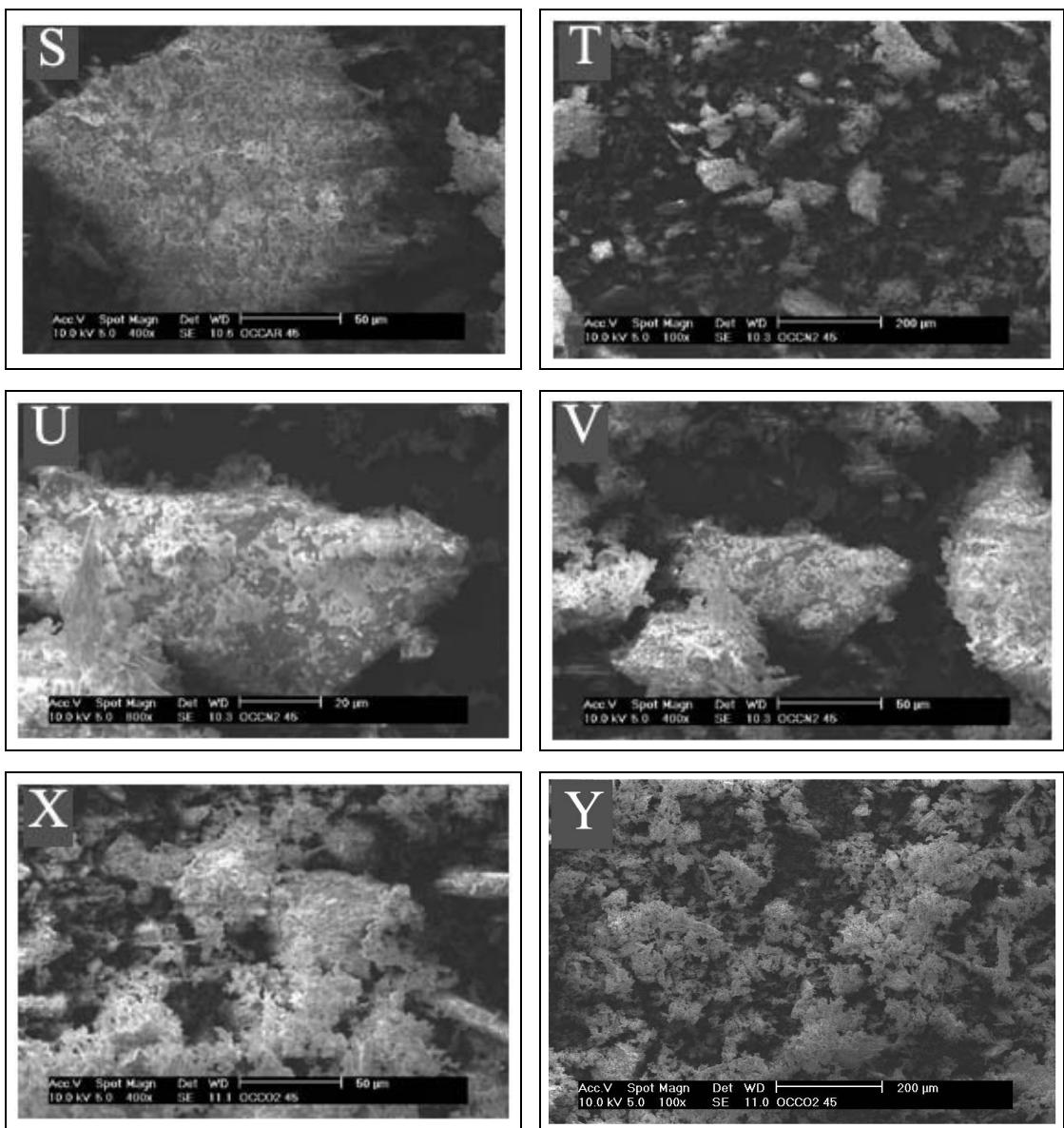


Figura 41: MEV– Conchas ostras calcinadas.
 T: Cristais calcinados; S,U, V: Detalhe de cristais de calcita parcialmente calcinados;
 X e Y: Camada superficial do óxido formado.

6.1.2. Parâmetros Químicos

ANÁLISE ELEMENTAR (CHN-S)

A analise elementar (CHN-S) das amostras de conchas de ostras e de mexilhões (Tabela 13) indica teores de carbono compatíveis com os teores de carbono inorgânico na forma do carbonato presente. Verifica-se linearidade nos resultados nas amostras coletadas em pontos diferenciados, sendo que todas as amostras de conchas de ostras apresentam valores próximos de 12% e o de mexilhões de 13%. O valor percentual de carbono ligeiramente superior nas conchas de mexilhões pode ser justificado pela presença de camada orgânica que recobre as valvas desses moluscos. Esse indicativo é reforçado pelos valores de nitrogênio quase 4 vezes superior nas conchas dos mexilhões, assim como a presença de hidrogênio nessa matriz.

Os teores de carbono médio presentes nas conchas de ostras e mexilhões foram respectivamente 11,99% e 13,53%. Considerando que o teor de carbonato de cálcio foi de aproximadamente 86% para ambas as matrizes, determinado pela técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (lido como CaO), pode-se deduzir que os teores de carbono orgânico nas amostras de mexilhões apresentam valores quase duas vezes superior ao encontrado nas conchas de ostras conforme mostrado na tabela 14. O teor de carbono orgânico indica presença de proteínas e aminoácidos, como, por exemplo, o ácido poliaspártico, responsáveis pela biominalização do carbonato de cálcio das conchas. Os níveis de nitrogênio nas conchas de mexilhões indicam maior presença de radical amino na fração orgânica.

Tabela 13: Análise elementar.

Parâmetros	Conchas de Ostras			Conchas de Mexilhões		
	Enseada do Brito	Ganchos de Fora	Sambaqui	Enseada do Brito	Ganchos de Fora	Sambaqui
Carbono Total (%)	12,09	11,95	11,94	13,4	13,52	13,76
Hidrogênio (%)	ND	ND	ND	0,49	0,57	0,58
Nitrogênio (%)	0,23	0,15	0,18	0,78	0,8	0,93
Enxofre (%)	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tabela 14: Teores de carbono orgânico e inorgânico.

Parâmetros	Concha de Ostra	Concha de mexilhão
Carbono Inorgânico (%)	10,35	10,27
Relação Percentual C(orgânico)	86%	76%
Carbono Orgânico (%)	1,64	3,26
Relação Percentual C(inorgânico)	14%	24%

Teores de óxidos

Os teores de óxidos nas amostras, determinados por técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (Tabela 15), revelam o óxido majoritário como sendo o óxido de cálcio (CaO), presente tanto nas conchas de ostras quanto nas de mexilhões, com teores próximos de 48%. Pode-se considerar na perda ao fogo (P.F.), a liberação de CO₂ do carbonato durante o processo de degradação à altas temperaturas, segundo a reação:



Estequiometricamente nessa reação, considerando o rendimento de total de formação de óxido de cálcio, o teor de CaO é de 56%, liberando 44% de gás carbônico (CO₂).

Os valores obtidos de óxido de cálcio (CaO) nas amostras de 48,3% e 47,91% para as conchas de ostras e de mexilhão respectivamente, determinam teores de carbonato de cálcio nas conchas de 86,25% (Ostra) e 85,55% (Mexilhão). A perda ao fogo, que seria teoricamente CO₂, apresenta valores superiores para essa concentração de carbonato de cálcio, indicando a oxidação da matéria orgânica presente nas conchas, além do gás carbônico liberado. A concentração dos outros óxidos presentes podem ser expressos na seguinte ordem de grandeza:

Majoritário (Ostra e Mexilhão): CaO

Minoritários (Ostra): Na₂O > SiO₂ > MgO > Al₂O₃ > P₂O₅ > SrO > K₂O > Fe₂O₃

Minoritários (Mexilhão): Na₂O > SiO₂ > MgO > Al₂O₃ > SrO > P₂O₅ > K₂O; TiO₂

Os teores de silício, alumínio, ferro, potássio, manganês e fósforo nas amostras de conchas de ostras apresentam valores superiores aos apresentados nas amostras de conchas de mexilhão.

Tabela 15: Espectrometria de Fluorescência de Raios X – Amostras Brutas.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SrO (%)	P.F. (%)
Ostra Bruta	0,91	0,42	0,05	48,3	0,98	0,07	N.D	0,03	0,68	0,15	0,13	43,9
Mexilhão Bruto	0,35	0,18	N.D	47,9	0,82	0,02	N.D	0,02	0,22	0,04	0,16	46,2

Tabela 16: Espectrometria de Fluorescência de Raios X – Amostras calcinadas.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SrO (%)	P.F. (%)
Mexilhão c/ N₂	N.D	0,04	N.D	50,6	0,84	N.D	N.D	0,01	0,33	0,06	0,2	43,27
Mexilhão c/ Ar	0,22	0,12	N.D	50,9	0,85	N.D	N.D	0,01	0,31	0,06	0,19	43,17
Ostra c/ N₂	0,38	0,21	0,03	49,9	1,09	0,04	N.D	0,01	0,7	0,15	0,13	42,71
Ostra c/ Ar	0,70	0,30	0,05	50,0	1,17	0,06	N.D	0,02	0,73	0,16	0,13	42,35

A técnica de FRX também foi adotada para determinação dos óxidos presentes nas amostras calcinadas (Tabela 16) pelo processo de ativação das conchas em diferentes atmosferas de queima. Observa-se a redução da perda ao fogo, quando comparadas com as análises realizadas nas amostras brutas. Entretanto, os valores apresentados indicam que a queima no processo de ativação das amostras não apresentou a eficácia na formação de CaO. Os teores médios de óxido de cálcio de 50% podem apresentar como apenas parte de óxido de cálcio já formado durante o processo de queima. Estequiométricamente os teores de óxido de cálcio, para um processo de pirólise ideal, deveriam representar acima de 80%. Esta indicação é confirmada pelos índices extremamente elevados para perda ao fogo (PF) nas amostras calcinadas.

Matéria orgânica

A matéria orgânica (Tabela 17), apresenta valores diferenciados considerando-se as matrizes de concha de ostras e conchas de mexilhão. Conforme determinado pela técnica de CHN-S, as conchas de mexilhão apresentam valores superiores quando comparado às de ostras em função da presença de constituintes orgânicos que recobrem a camada externa do molusco.

A determinação da matéria orgânica foi realizada, aquecendo-se a amostra à 550°C. Toda matéria orgânica é degradada nesta temperatura, ocorrendo também perdas de água estrutural, o que justifica valores superestimados quando comparado com o carbono total obtido pela técnica de análise elementar (CHN-S).

O teores obtidos das conchas de mexilhões para a matéria orgânica apresentam o dobro dos valores obtidos nas conchas de ostras.

Tabela 17: Matéria orgânica.

Conchas de Ostras			Conchas de Mexilhões		
Enseada do Brito	Ganchos de Fora	Sambaqui	Enseada do Brito	Ganchos de Fora	Sambaqui
3,12	2,64	3,27	6,28	7,17	7,72

Metais

A Tabela 19 apresenta os metais obtidos por técnica de espectrometria de absorção atômica e por forno de grafite. O cálcio apresenta-se como o elemento de maior percentual, em função da estrutura de constituição da concha ser predominantemente carbonato de cálcio.

Os teores obtidos para o elemento cálcio, coletados em localidades diferenciadas, apresentam similaridade, independente do ponto de coleta considerado, apresentam-se ligeiramente superiores nas conchas de ostras quando comparados com as conchas de mexilhões. O elemento magnésio também apresentou teor superior nestas conchas.

O cálcio na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3) apresenta teor de pureza que pode ser expresso segundo a Tabela 18.

Tomando-se como referencial o teor de cálcio, a quantificação de carbonato de cálcio presente nas conchas das ostras é aproximadamente de 86,7%, contra 82,2% presentes nas conchas de mexilhões.

Entre os metais minoritários, o estrôncio apresenta índices elevados, oscilando entre 850 ppm para concha de ostra e de 1100 ppm a 1400 ppm para conchas de mexilhões. Os teores de cromo apresentaram-se diferenciados entre as matrizes, sendo observados valores medios de 77,05 mg/kg em conchas de mexilhão e de 2,83 mg/kg nas conchas de ostras.

Tabela 18: Teor de Carbonato de Cálcio estequiométrico.

Conchas de Ostras			Conchas de Mexilhões		
Enseada do Brito	Ganchos de Fora	Sambaqui	Enseada do Brito	Ganchos de Fora	Sambaqui
85,77%	87,07%	87,17%	82,62%	81,18%	82,77%

Tabela 19: Metais presentes nas conchas.

Parâmetros	Ostras			Mexilhões		
	Enseada de Brito	Sambaqui	Governador Celso Ramos	Enseada de Brito	Sambaqui	Governador Celso Ramos
Cálcio (%)	34,31	34,83	34,87	33,05	32,47	33,11
Magnésio (mg/kg)	2700	2800	2800	500	1100	400
Ferro (mg/kg)	360,72	483,78	145,98	478,09	683,50	669,62
Manganês (mg/kg)	42,29	45,54	19,15	25,90	35,87	23,28
Zinco (mg/kg)	9,29	5,96	5,30	3,34	11,32	6,56
Estrôncio (mg/kg)	867,08	866,40	836,36	1.120,96	1.132,78	1.426,99
Sódio (mg/kg)	81,80	81,80	71,16	60,36	63,93	55,89
Potássio (mg/kg)	4,10	3,03	2,46	1,53	1,24	1,24
Níquel (mg/kg)	1,77	0,792	1,136	6,163	1,635	2,565
Cobre (mg/kg)	1,815	2,18	1,21	2,705	3,238	1,661
Cádmio (mg/kg)	0,032	0,023	0,027	0,031	0,037	0,03
Chumbo (mg/kg)	0,41	0,303	0,246	0,755	1,462	0,428
Cromo (mg/kg)	3,824	1,911	2,773	80,232	71,074	79,859

Difratometria de Raio X

Para análise quantitativa da fase cristalina, usou-se a técnica de difração de raios-X. Os resultados obtidos demonstram a existência de dois polimorfos do carbonato de cálcio, aragonita e calcita, como constituintes de formação das conchas de mexilhões e ostras. A microanálise por energia dispersiva (Figura 42 e 44) em ambas as matrizes confirma a natureza calcária das conchas, com alta concentração de cálcio e presença de carbono e oxigênio. As fases cristalinas apresentam a estrutura da calcita como majoritária para as conchas de ostras (Figura 43) e de aragonita para as de mexilhões (Figura 45). Em ambas as estruturas, o carbonato de cálcio é o constituinte principal de formação da fase cristalina. As tabelas 20 e 21 mostram as proporções percentuais de calcita e aragonita encontradas. A

concha de ostra é composta exclusivamente por estrutura cristalina de calcita, ao passo que a concha de mexilhão consiste de 92% de aragonita e 8% de calcita (Tabela 22).

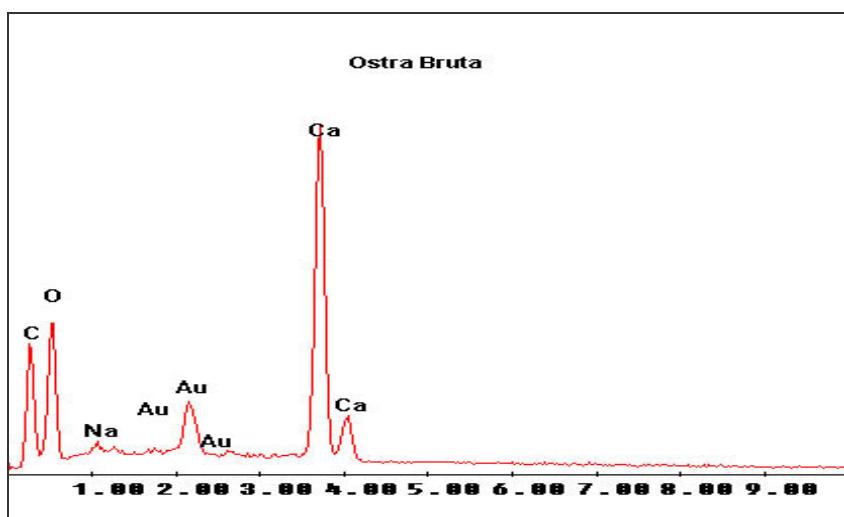


Figura 42: Microanálise por energia dispersiva- Concha Ostra.

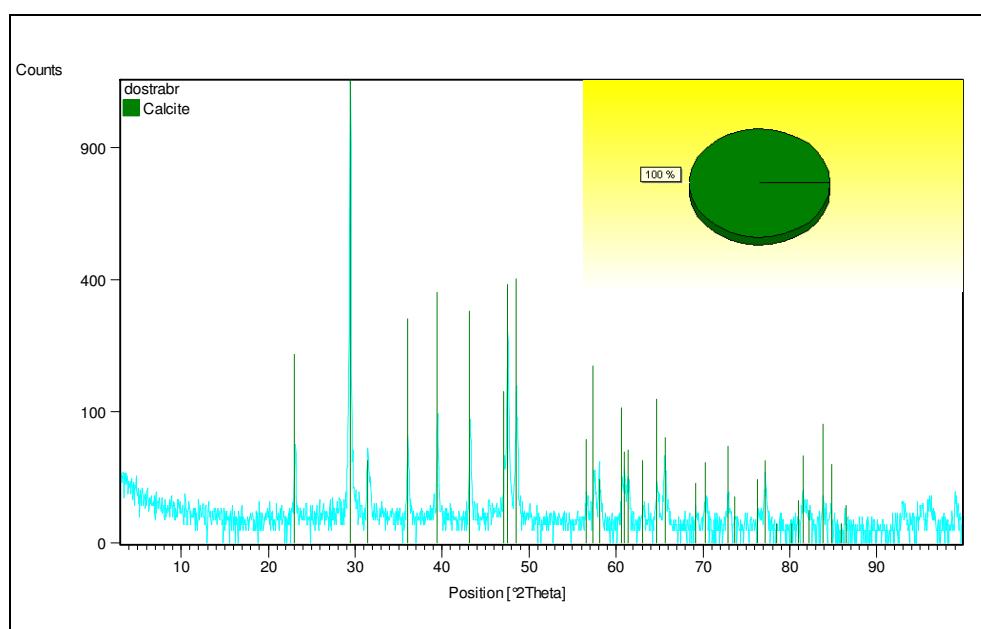


Figura 43: Difratograma de Raio X – Concha Ostra.

Tabela 20: Composição semi quantitativa da concha de ostra por DRX.

No.	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor	SemiQuant [%]
1	01-086-2334	Calcite	Ca (CO ₃)	83	0,935	100

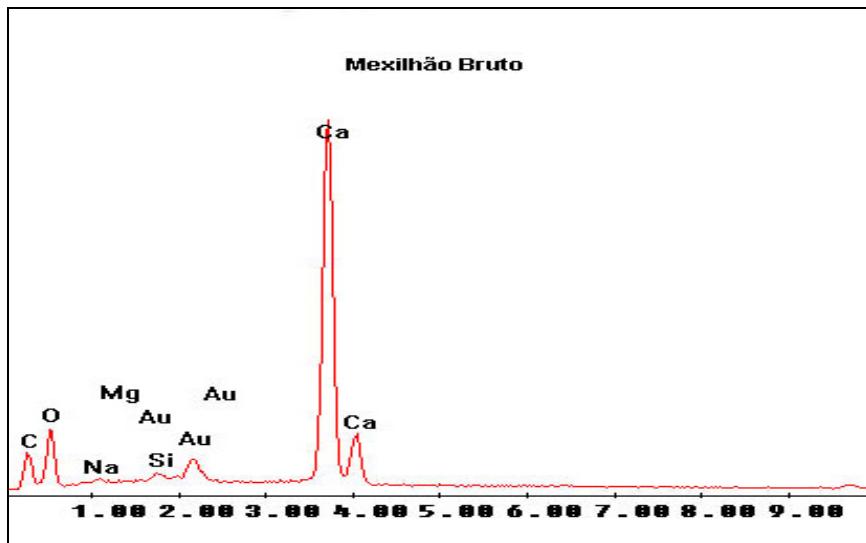


Figura 44: Microanálise por energia dispersiva – Concha Mexilhão.

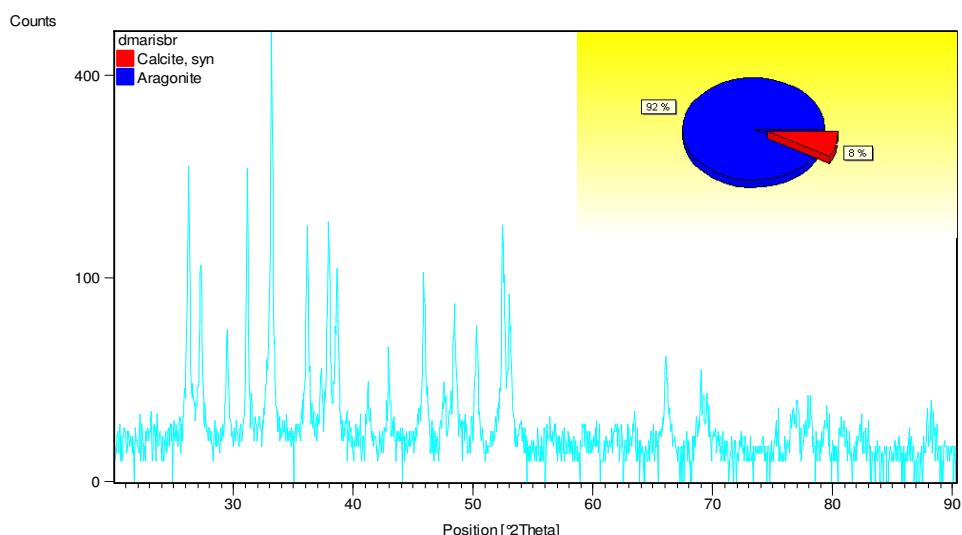


Figura 45: Difratograma de Raio X – Concha Mexilhão.

Tabela 21: Composição semi quantitativa da concha de mexilhão por DRX.

No.	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor	SemiQuant [%]
1	01-086-0174	Calcite, syn	Ca (CO ₃)	15	0,097	8
2	00-041-1475	Aragonite	Ca CO ₃	55	0,472	92

Tabela 22: Proporção das fases cristalinas nas conchas.

Matriz	Estrutura Cristalina	Percentual
Concha de Ostra	Calcita	100%
Concha de Mexilhão	Aragonita	92%
	Calcita	8%

Espectroscopia de absorção de infravermelho

As análises de espectrometria de infravermelho realizadas nas amostras brutas apresentam bandas de absorção características de carbonato de cálcio (Figura 46) conforme observado nos espectros das conchas de ostras e de mexilhões (Figuras 47 e 48). A sobreposição de bandas do espectro de infravermelho é demonstrada na figura 49.

A análise de IR em padrões de calcita apresenta espectros com absorção característica em 876 cm^{-1} e 710 cm^{-1} . Padrões de aragonita apresentam absorção muito similar, porém com pequeno desvio nessa região, situando-se entre 858 cm^{-1} e $712\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

Isto fica evidenciado nas amostras analisadas, em que se encontra absorção de 712 cm^{-1} e 873 cm^{-1} para concha de ostra (calcita) e 704 cm^{-1} e 866 cm^{-1} para concha de mexilhão (aronita). Esta técnica pode ser um ferramental a ser utilizado para diferenciação entre calcita e aragonita.

Outras áreas de absorção entre $2520\text{-}2650\text{ cm}^{-1}$ indicam o radical HCO_3^- residente no mineral, ou na interface orgânica-mineral, que sugere uma participação potencial de grupos HCO_3^- na formação da concha.

As bandas que aparecem após 2800 cm^{-1} no espectro da concha de mexilhão, estão associadas com diferentes modos vibracionais de OH, CH e NH.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os produtos obtidos de calcinação também foram considerados na presente técnica (figuras 50, 51 e 52). Observa-se que a remoção total do carbono orgânico e inorgânico apresenta espectro de infravermelho sem a presença de bandas características de carbonato. O produto resultante da queima é caracterizado como óxido de cálcio. A presença de impurezas nas conchas justifica a absorções presentes nessas matrizes e ausentes no óxido de cálcio puro. A sobreposição de bandas dos compostos calcinados de CaCO_3 puro, concha de ostra e concha de mexilhão (Figura 53) indica certa similaridade entre os constituintes presentes.

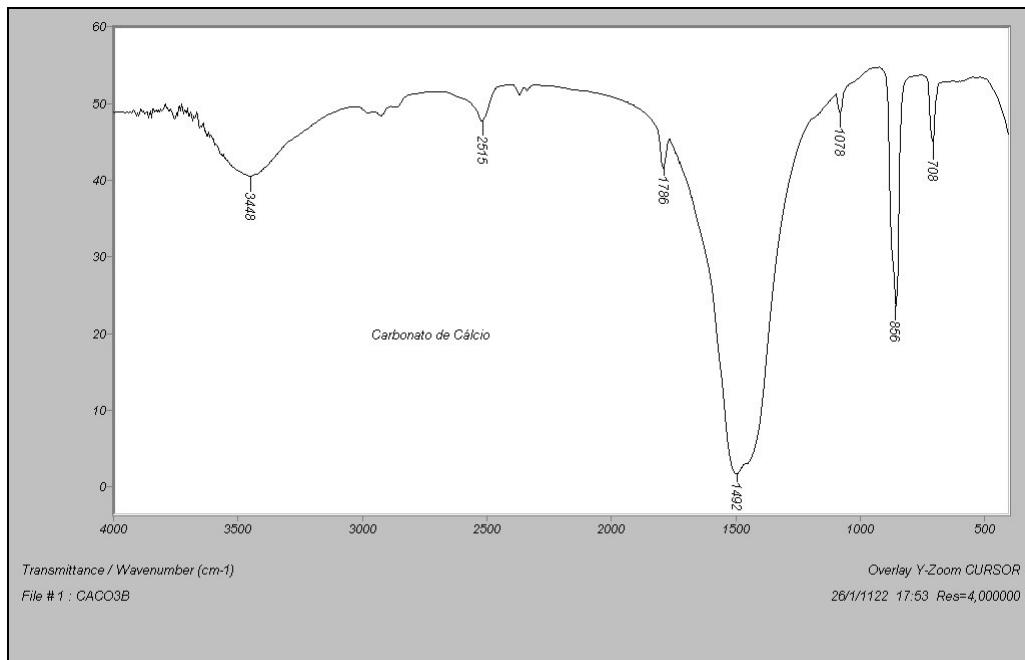


Figura 46: Espectro de IR do carbonato de cálcio (P.A) – pureza >99%.

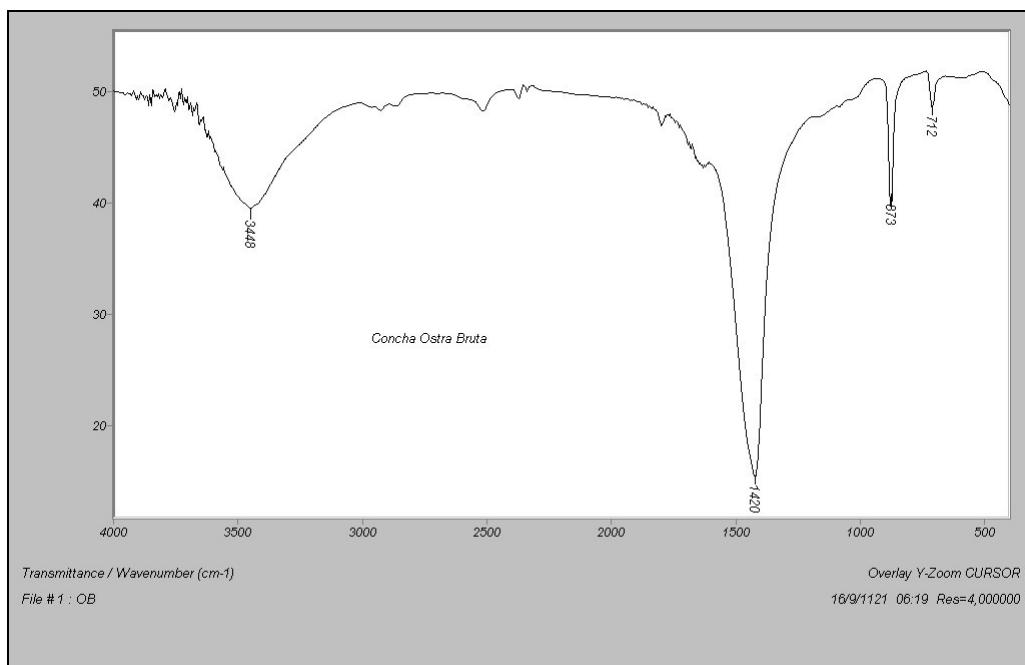


Figura 47: Espectro de IR da concha de ostra bruta.

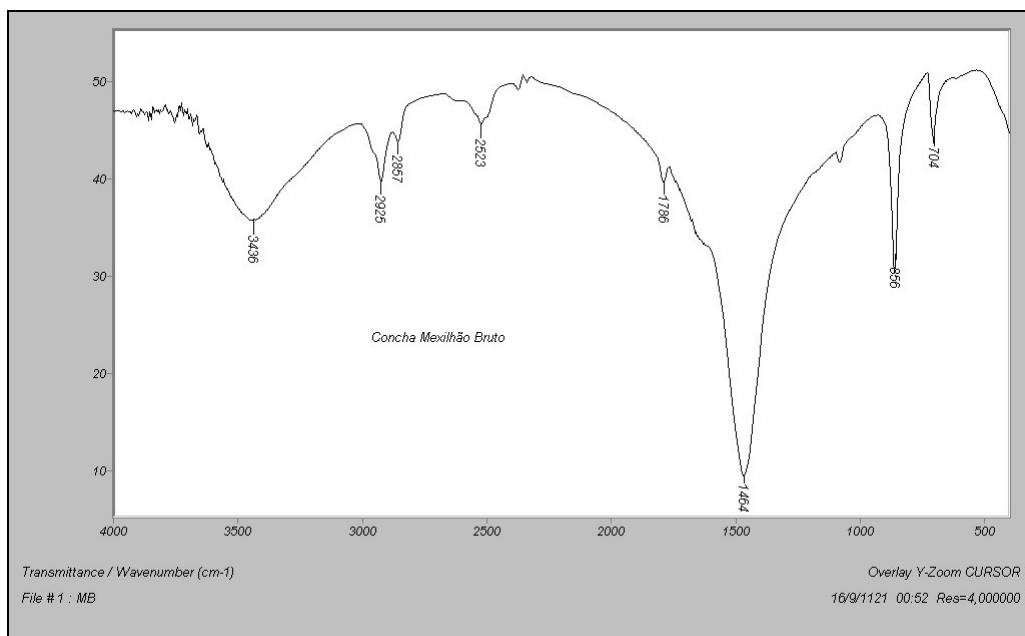


Figura 48: Espectro de IR da concha de mexilhão bruto.

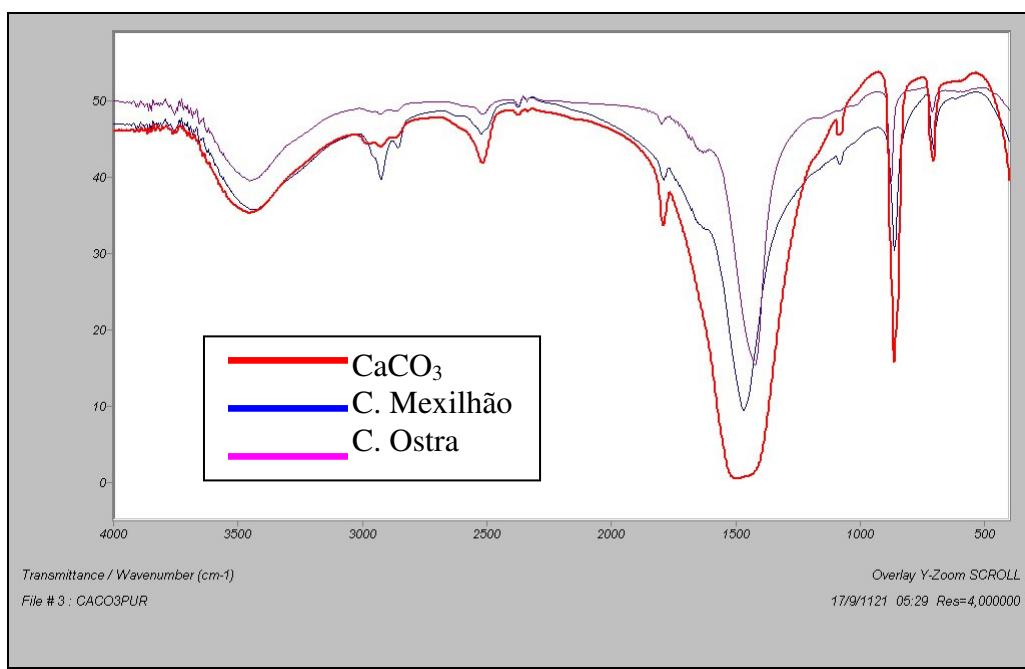


Figura 49: Espectro de Infravermelho sobrepostos (CaCO_3 ; C. Ostra e C. Mexilhão).

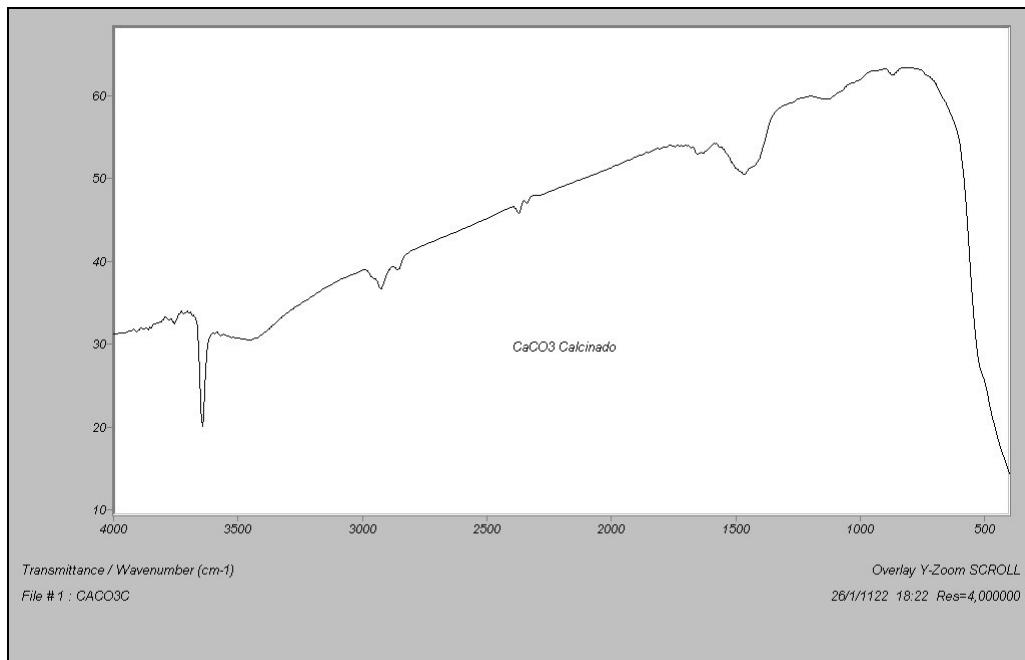


Figura 50: Espectro de IR CaCO₃ calcinado.

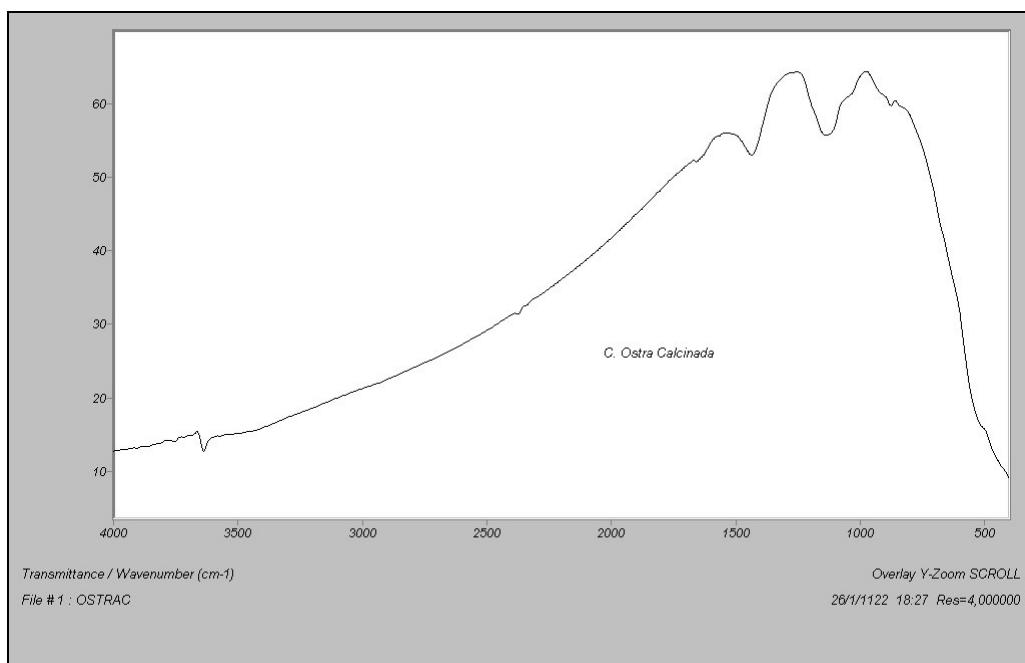


Figura 51: Espectro de IR C. Ostra calcinada.

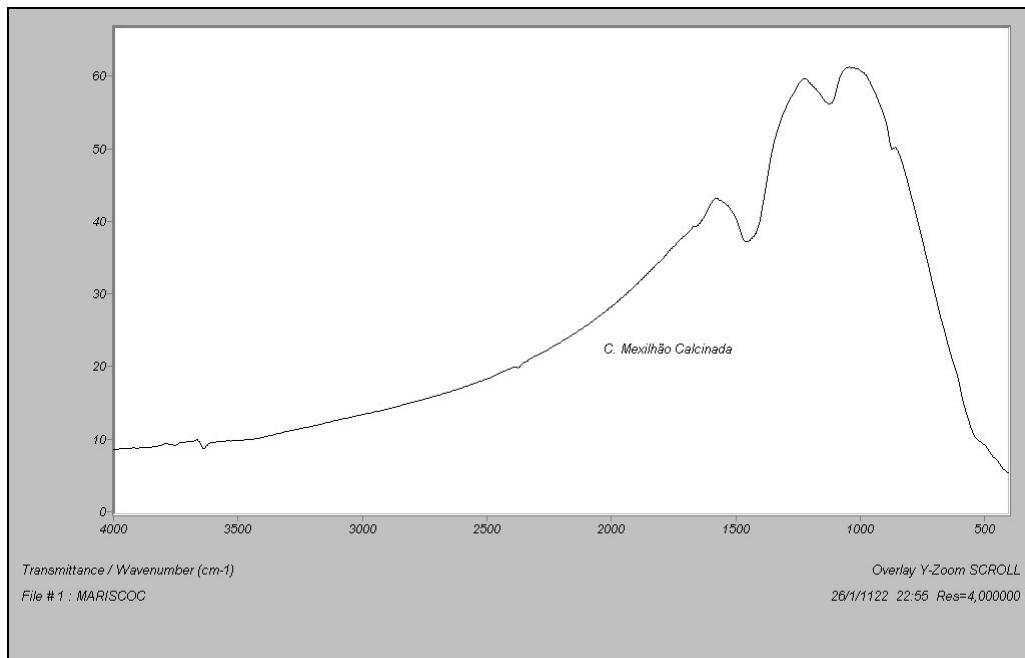


Figura 52: Espectro de IR C. Mexilhão calcinada.

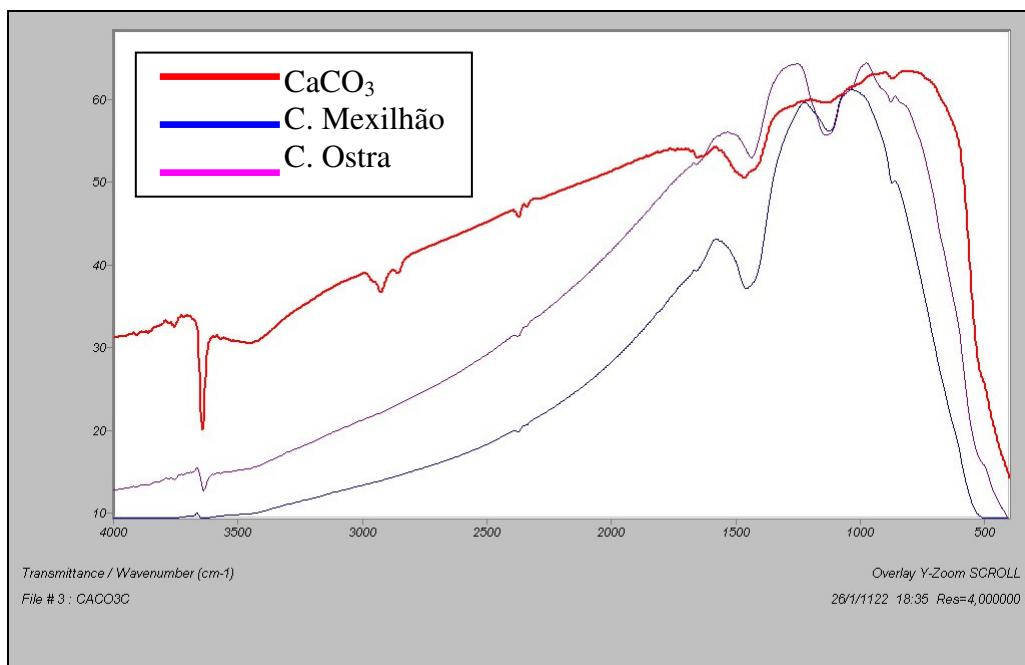


Figura 53: Espectro de IR sobrepostos dos produtos calcinados.

6.2. CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE ÍONS

6.2.1 Identificação do fenômeno de remoção (Precipitação / Adsorção)

Os ensaios conduzidos para determinação do tipo de fenômeno responsável pela remoção dos analitos considerados revelaram tratar-se de precipitação.

As reações de precipitação podem ser descritas:

- Formação do óxido a partir do carbonato:
 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- Hidrólise do óxido com formação do hidróxido correspondente:
 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$
- Precipitação do fosfato:
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- Precipitação do metal na forma de hidróxido:
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$

Os testes de dosagem de fosfato foram realizados nas frações maiores que 0,18mm e menores que 0,18mm, com granulometria da amostra menor que 2,0 mm. As condições foram tempo de contato de 15 minutos, massa de amostra de 1,0 e concentração de fosfato de 50 ppm. Observa-se que a própria matriz de conchas brutas contém fosfatos em torno de 30 ppm, verificado nos ensaios do branco.

Teor de Fosfato no teste de capacidade de adsorção

Amostra Concha Ostra em água

Branco (1g amostra + 50 ml de água):

Filtrado: 0,0 ppm PO₄
>80 mesh: 17,44 ppm
<80 mesh: 11,90 ppm

Amostra Concha Ostra calcinada com atmosfera de N₂

Teste 1 (1g amostra + 50 ml de solução a 50 ppm):

Filtrado: 1,24ppm
>80 mesh: 23,00ppm
<80 mesh: 60,35ppm

Amostra Concha Ostra calcinada com atmosfera de ar

Teste 2 (1g amostra + 50 ml de solução a 50 ppm):

Filtrado: 1,81ppm
>80 mesh: 22,03ppm
<80 mesh: 59,00ppm

Não foram detectados nos ensaios indícios de fosfatos adsorvidos. Os valores encontrados nas frações menores que 0,18mm indicam ser produto de precipitação dos íons fosfatos na forma de fosfato de cálcio. A figura 54 mostra os valores de fosfato precipitados, considerando as matrizes concha de ostra calcinada com N₂ após o tempo de contato em solução de fosfato de 50 ppm. Os elevados valores de fosfatos nas frações menores que 0,18 mm, tanto na amostra calcinada com N₂, quanto em ar (Tabela 23), confirmam a ocorrência de precipitação do fosfato. Os níveis encontrados próximos de 60 ppm nas faixas granulométricas inferiores e de 20 ppm nas faixas superiores, totalizando valores próximos de 80 ppm, é justificado considerando que a amostra bruta das conchas (branco) possuem aproximadamente 30 ppm de fosfato e que foram adicionados nos testes solução padrão de 50 ppm de PO₄ ostra bruta.

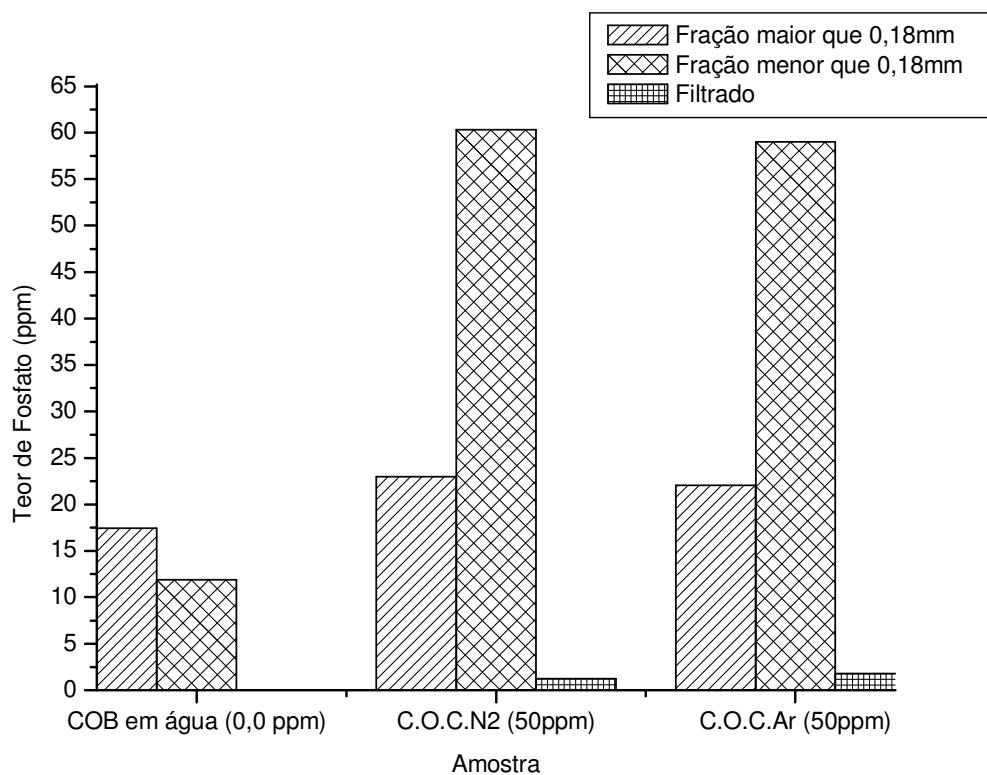


Figura 54: Teor de fosfato por fração granulométrica após tempo de contato.

Tabela 23: Teores de PO₄ por fração granulométrica.

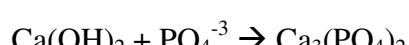
Amostra	PO ₄ na fração >0,18mm	PO ₄ na fração <0,18mm	PO ₄ no Filtrado
Branco com água (0,0 ppm)	17,44	11,90	0
C.O.C.N ₂ (50ppm)	23,00	60,35	1,24
C.O.C.Ar (50ppm)	22,03	59,00	1,81

6.2.2 Remoção de Analitos

6.2.2.1 Com variação de concentração

Fosfatos

Considerando nos testes uma variação de concentração de fosfatos de 50ppm, 100ppm, 500ppm e 1000 ppm para t=40 minutos e [concha]=20g/L, tanto as conchas de ostras calcinadas com atmosfera inerte (N₂), quanto em atmosfera oxidante (ar), apresentaram valores expressivos de remoção, próximos de 100% para concentrações de 50 ppm e 100 ppm de fosfatos e de 70 % a 80% para concentrações de 500 ppm e 1000 ppm. Ao contrário das amostras calcinadas, a amostra sem tratamento não apresentou eficiência relativa de remoção. Os valores obtidos nessa matriz oscilaram entre 10% de eficiência para concentração de PO₄ de 50 ppm e de 5% a 3% para as concentrações entre 100 ppm e 1000 ppm (Figura 55). A concentração de óxido de cálcio presente nas amostras calcinadas com formação do hidróxido correspondente em meio aquoso justifica a remoção de fosfato por precipitação de fosfato de cálcio, segundo reação:



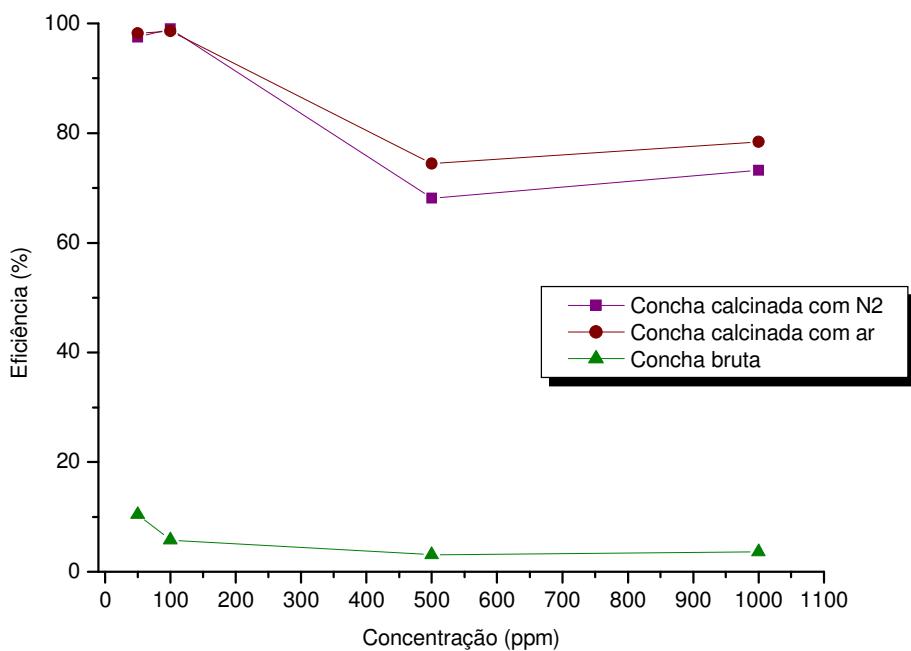


Figura 55: Remoção de PO_4 com variação de concentração.

Cobre

Procedimento semelhante, utilizando conchas de ostras calcinadas, foi realizado com solução padrão de cobre, também variando as concentrações entre 50 ppm até 1000 ppm. A eficiência de remoção também foi elevada, alcançando valores próximos de 100% de remoção (Figura 56).

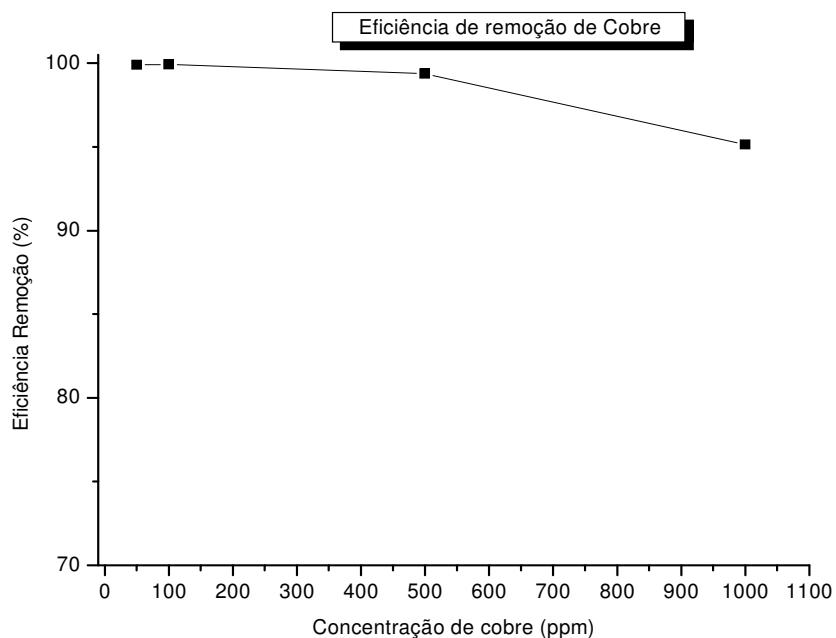


Figura 56: Curva de remoção de cobre com variação de concentração.

6.2.2.2 Com variação de tempo

Fosfatos

A remoção de fosfatos nos testes, considerando o tempo de contato de 0,5 hora até 12 horas, sob agitação nas amostras padrões contendo 50 ppm de fosfato e 1,0 grama de amostra, apresentaram resultados distintos quando considerado o tipo de tratamento utilizado. Em conchas de ostras brutas a eficiência máxima foi de 32,7% após 9,0 horas de contato. Conchas de mexilhões apresentaram para esse tipo de amostra valores pouco superiores, alcançando o pico máximo após 9,0 horas de 48,37% (Figura 57).

Em ambas as amostras, ocorreram quedas nas remoções quando o tempo considerado foi de 12 horas. A justificativa para o fenômeno poderia ser que, após determinado tempo, parte do fosfato insolúvel, torna-se solubilizado no meio aquoso.

O pH inicial da solução padrão de fosfato, elevou-se de 5,80 para níveis entre 8,1 e 8,5 (Figura 58) em ambas as matrizes.

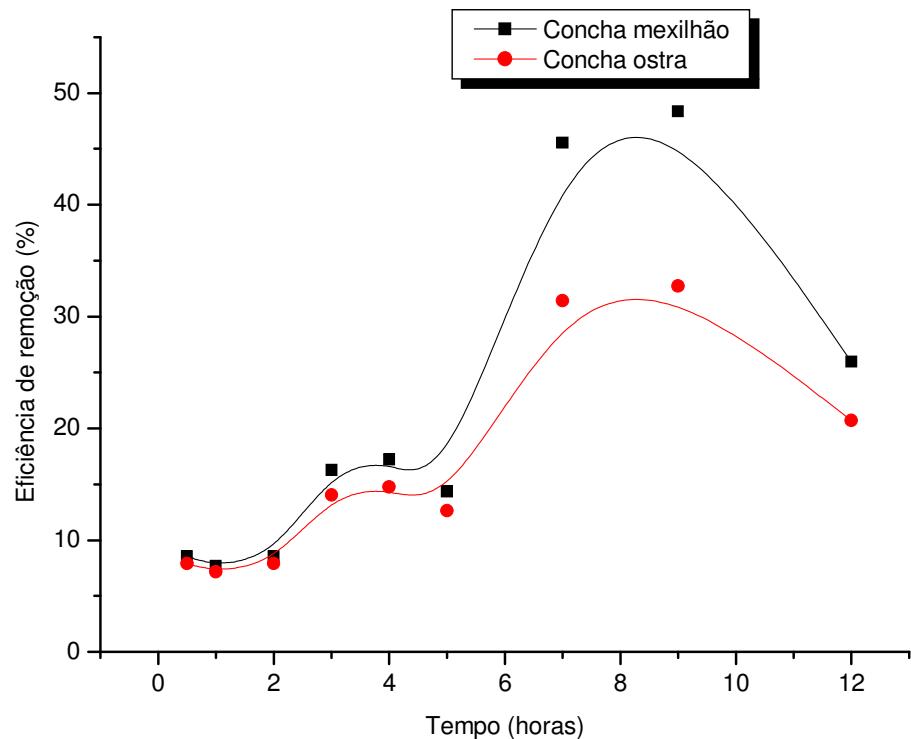


Figura 57: Curva de remoção de fosfato – Conchas brutas.

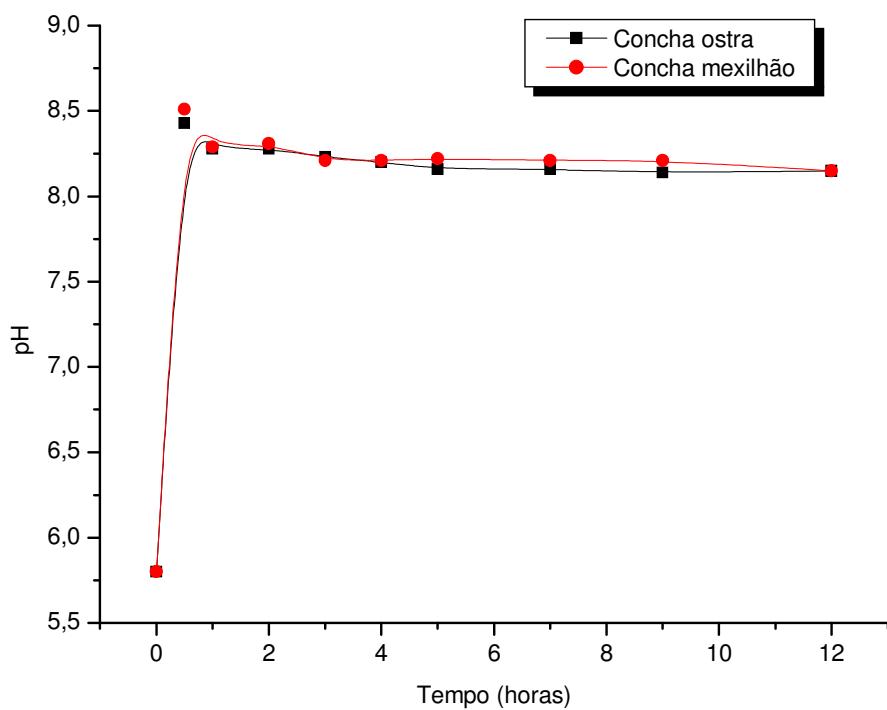


Figura 58: Variação pH na solução de fosfato – Conchas brutas.

Para todas as amostras calcinadas (conchas de ostra e de mexilhão), considerando a queima em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante, o percentual de remoção de fosfato foi bastante elevado, chegando a níveis de remoção de 100% de PO_4 do meio aquoso. A concha de mexilhão calcinada com ar apresentou valores ligeiramente inferiores, porém ainda com elevada eficiência, conforme mostrado na figura 59.

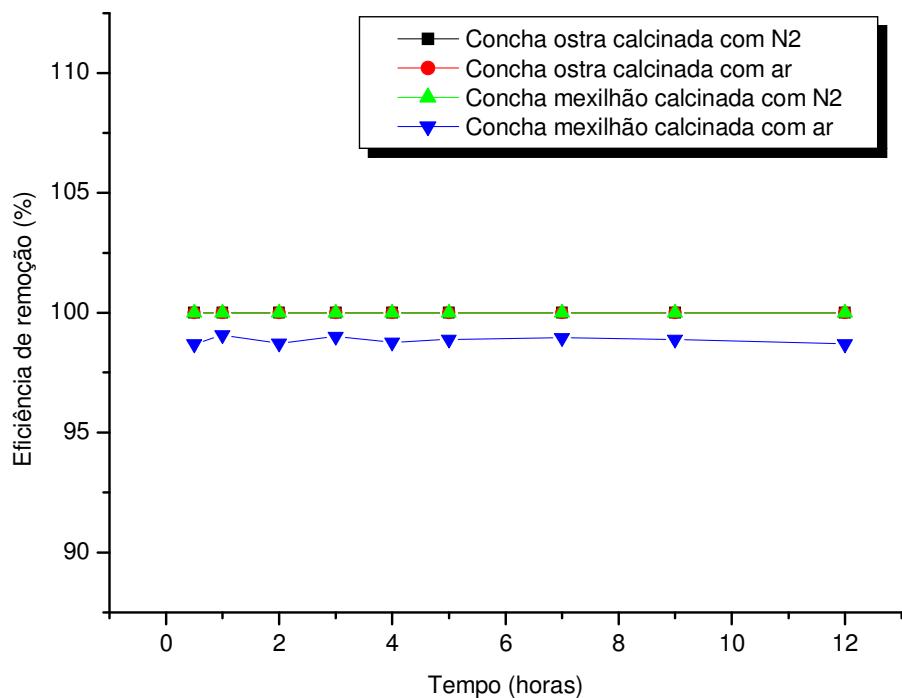


Figura 59: Remoção de fosfatos com conchas calcinadas.

Os valores de pH, considerando os testes com amostras calcinadas, apresentaram acentuada elevação da solução padrão, passando de 5,80 inicial para valores entre 9,5 e 11,5 (Figura 60). Os níveis de pH obtidos são devidos à alcalinidade produzida na solução pela hidrólise do óxido de cálcio na forma do hidróxido correspondente, sendo a formação do óxido na matriz inicial uma relação direta com a eficiência de queima das amostras.

Em todos os testes os valores do pH decresceram ligeiramente numa relação direta com o tempo de contato considerado.

As tabelas referentes aos ensaios de tempo de contato encontram-se no anexo.

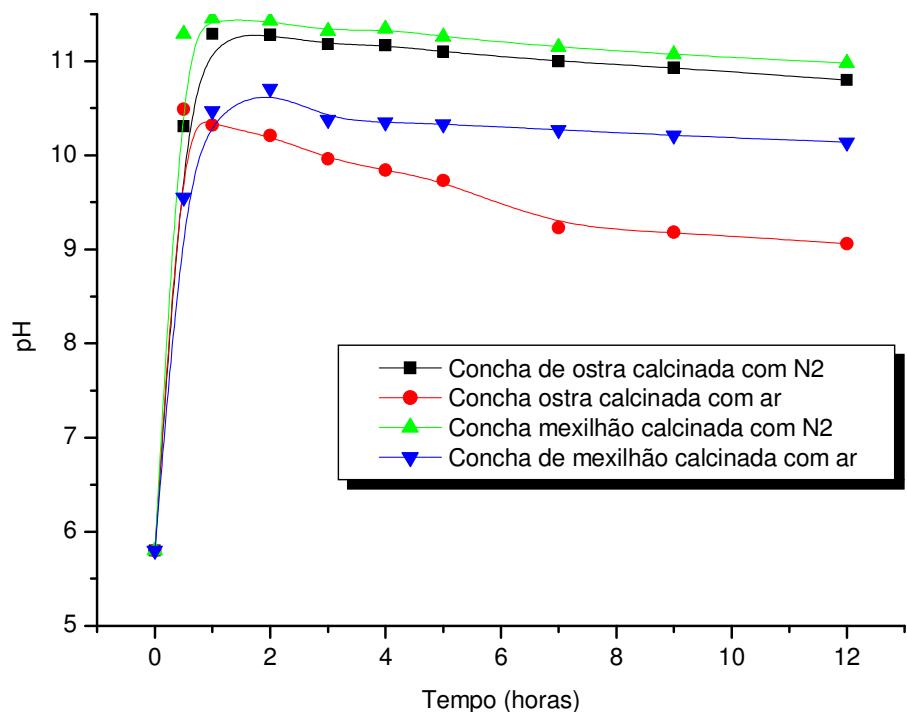
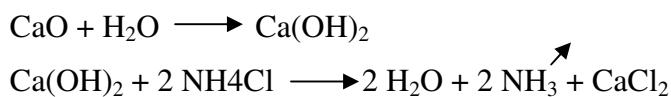


Figura 60: Variação pH na solução de fosfato – Conchas calcinadas.

6.2.3 Remoção de Amônia (NH₃)

Os resultados para remoção de amônia não apresentaram eficiência quando considerado qualquer tipo de amostra. O íon NH₃ não apresentou qualquer tipo de reação para as amostras de conchas, considerando brutas ou calcinadas.

O pH da solução padrão de amônia elevou-se de 5,46 para níveis entre 7,8 e 8,5 para amostras brutas, e de 5,46 para 8,0 a 11,0 para as amostras calcinadas conforme demonstrado na figura 61. A elevação do pH na fração de amostras brutas podem ser justificada em função do excesso de carbonato de cálcio presente na condução do teste. Nos ensaios com amostra calcinada, a presença de CaO das conchas e NH₄Cl do analito, eleva o pH segundo reação:



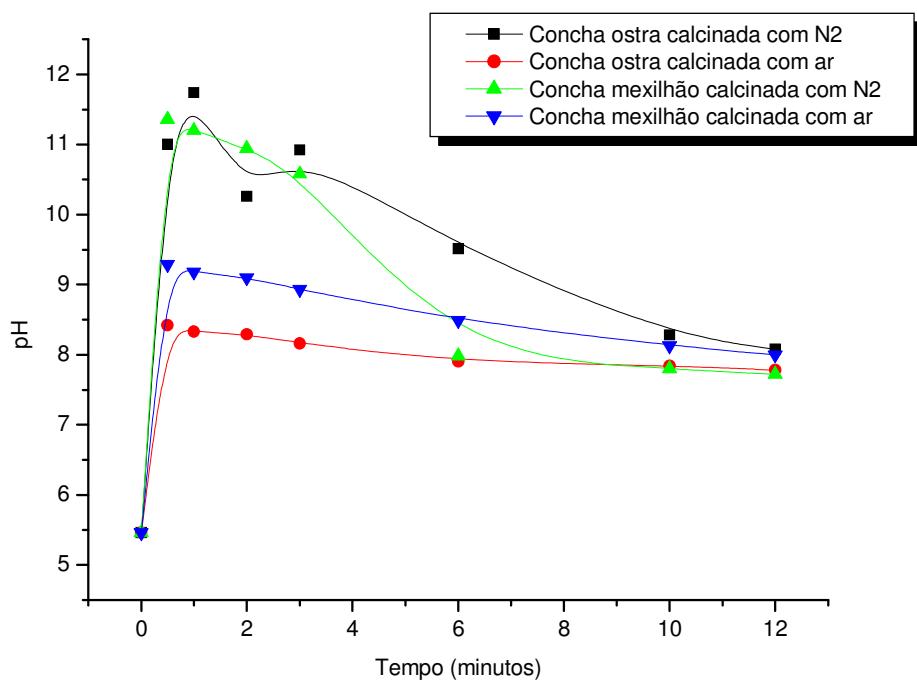
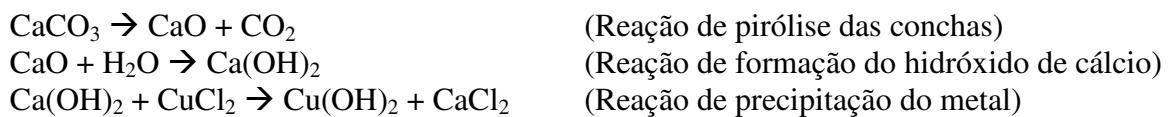


Figura 61: Variação pH na solução de amônia – Conchas calcinadas.

6.2.4 Remoção de Cobre (Cu)

Na remoção de metais, utilizando-se o cobre (Cu) como referência, os resultados de remoção foram elevados considerando-se as matrizes pirolizadas. Os níveis de remoção de cobre das amostras foram de 100% (Figura 62). Amostras brutas, tanto de conchas de ostras, quanto de mexilhões também apresentaram eficiência razoável de remoção, sendo que os percentuais de cobre removidos foram aumentando ao longo do tempo considerado. Após 6,0 horas, os níveis do íon Cu⁺² em solução foram reduzidos para 70% a 85% do valor inicial (Figura 63). As conchas de ostras apresentaram eficiência pouco superior às conchas de mexilhão. Observou-se também elevação acentuada do pH para níveis excessivamente alcalino logo na fase inicial de contato para as amostras ativadas.

Para as amostras calcinadas, a remoção ocorre principalmente pela presença de óxido de cálcio (CaO) nas conchas. O CaO em meio aquoso se converte em hidróxido de cálcio. O radical hidróxido, elevando o pH do meio, precipita o metal dissolvido, segundo reação:



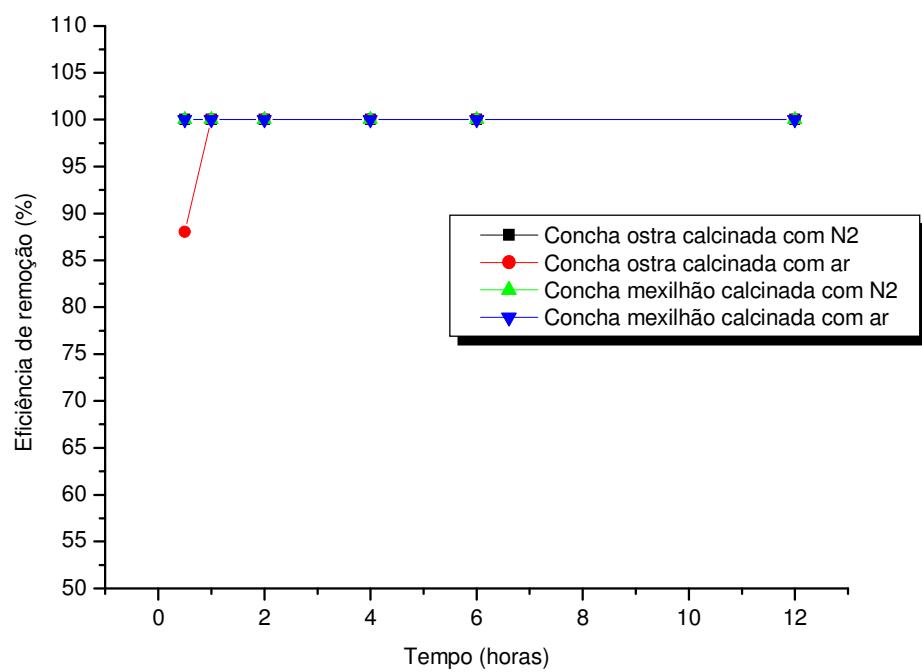


Figura 62: Remoção de cobre com conchas calcinadas.

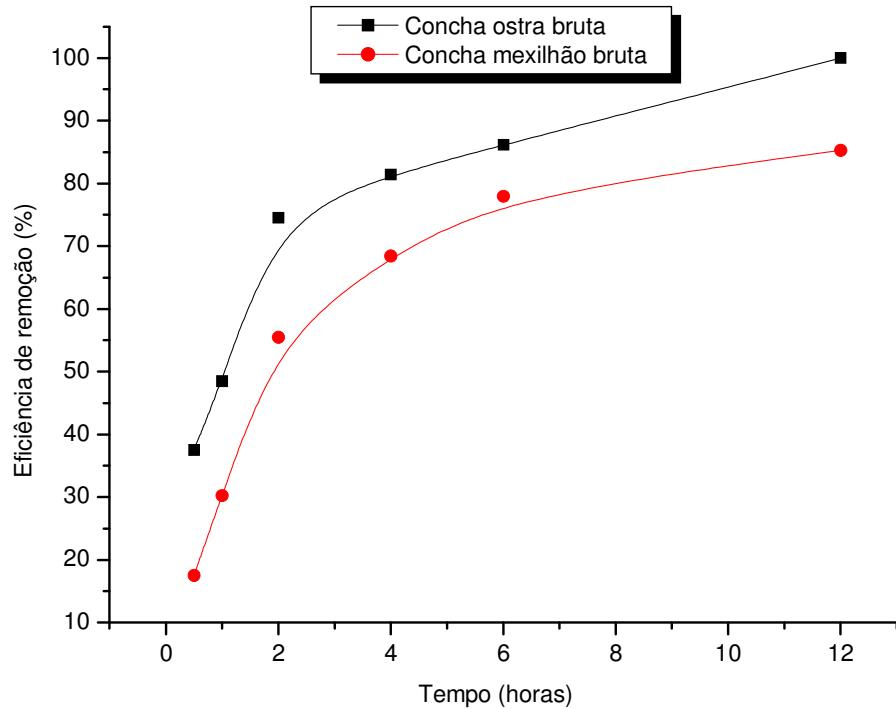


Figura 63: Remoção de cobre com conchas brutas.

O pH, considerando amostras brutas, foi elevado na solução padrão de cobre de 2,43 para valores entre 6,5 e 6,8. Neste caso, além da remoção de cobre da solução, houve um acréscimo de pH, passando de condição ácida da solução inicial para níveis próximos de neutro (Figura 64).

Os testes realizados com amostras calcinadas elevaram o pH da solução padrão para níveis entre 6,0 e 10. O pH, após elevar-se, apresentou ligeiro decréscimo com o decorrer do tempo (Figura 65).

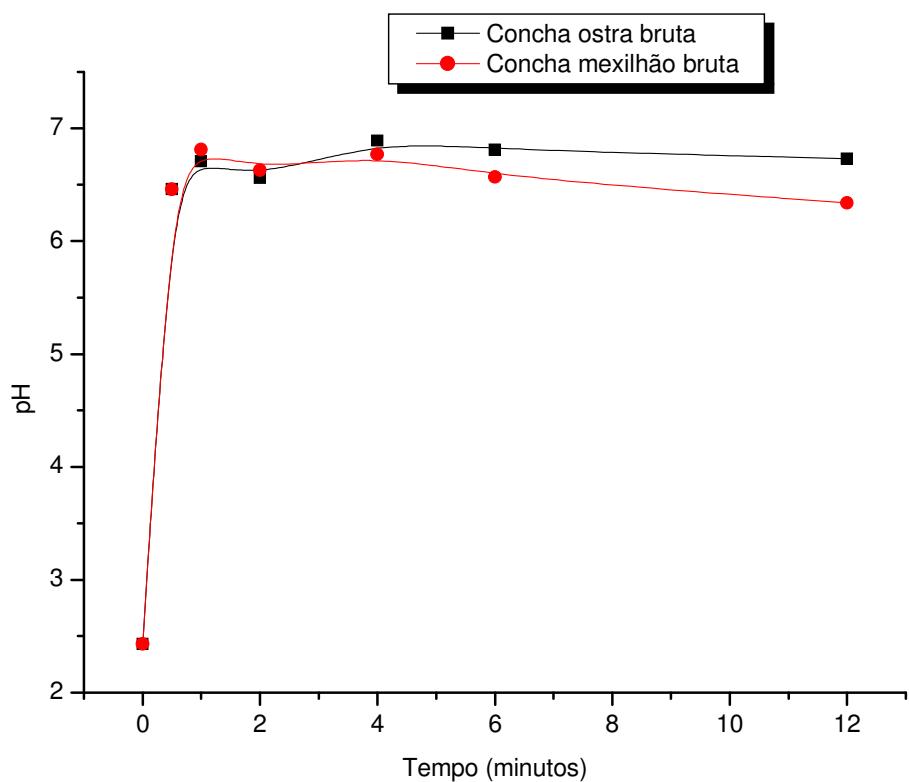


Figura 64: Variação pH na solução de cobre – Conchas brutas.

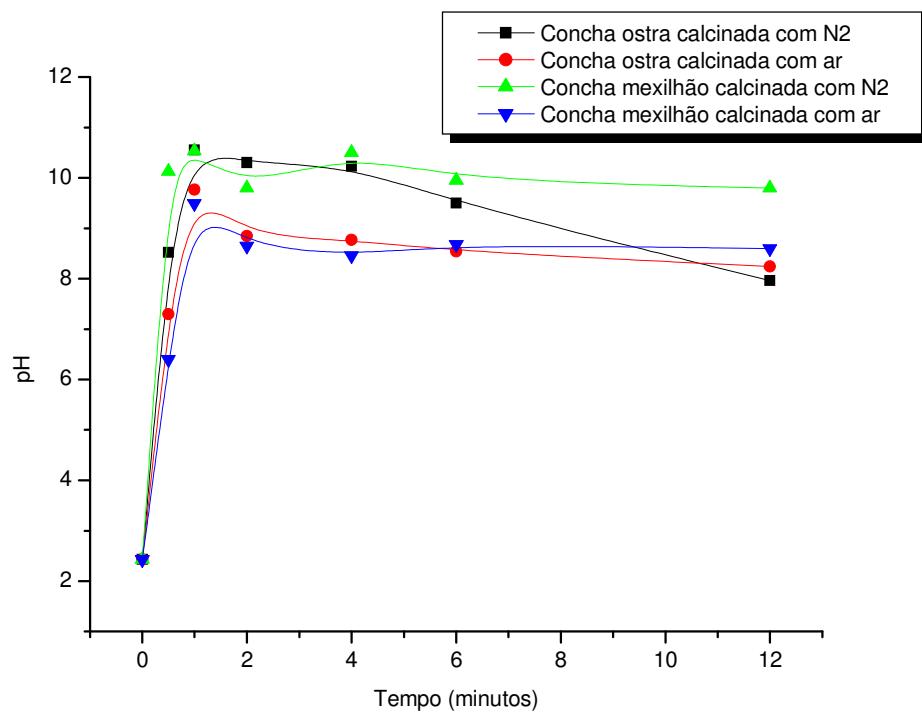


Figura 65: Variação pH na solução de cobre – Conchas calcinadas.

6.2.4 Teste em coluna

Os ensaios em coluna de vidro, contendo recheio de concha de ostras foram conduzidos em 02 (duas) condições específicas em fluxo ascendente.

Na primeira, foi verificado qual a eficiência na retenção de fosfatos e metais (como cobre) tendo como material de carga de enchimento concha de ostra bruta e, posteriormente, considerando o mesmo ensaio com concha de ostra calcinada.

6.2.4.1 Remoção de Fosfatos

Concentração de PO_4 na alimentação: 100 ppm

pH Alimentação: 5,80

Nos ensaios de remoção de fosfato os resultados apresentaram-se diferenciados quando consideradas as condições do recheio da coluna.

Conchas de ostras calcinadas apresentaram uma eficiência superior quando comparadas com conchas brutas. Em ambos os testes, a efetiva capacidade de remoção foi sendo reduzida em

função do tempo. Em conchas calcinadas, a remoção de fosfato foi elevada nos primeiros 10 minutos, atingindo índices entre 80% e 90% e de média eficiência de retenção aos 40 minutos de condução do teste. Após esse tempo, a efetividade de retenção caiu a níveis abaixo de 40%, chegando a valores próximos de 19% aos 125 minutos de teste .

Conchas brutas apresentaram remoção apenas no primeiro minuto da condição de trabalho. A redução de fosfato foi reduzida a níveis muito baixo de eficiência (Figura 66).

O pH da solução passante pela coluna também apresentou declínio, passando da condição alcalina (quando conduzido com ostras calcinadas) à condição quase neutra, no final do teste. Quando considerado os testes com conchas brutas, não foi verificado variação considerável de pH, mantendo-se a níveis próximos do neutro (Figura 67).

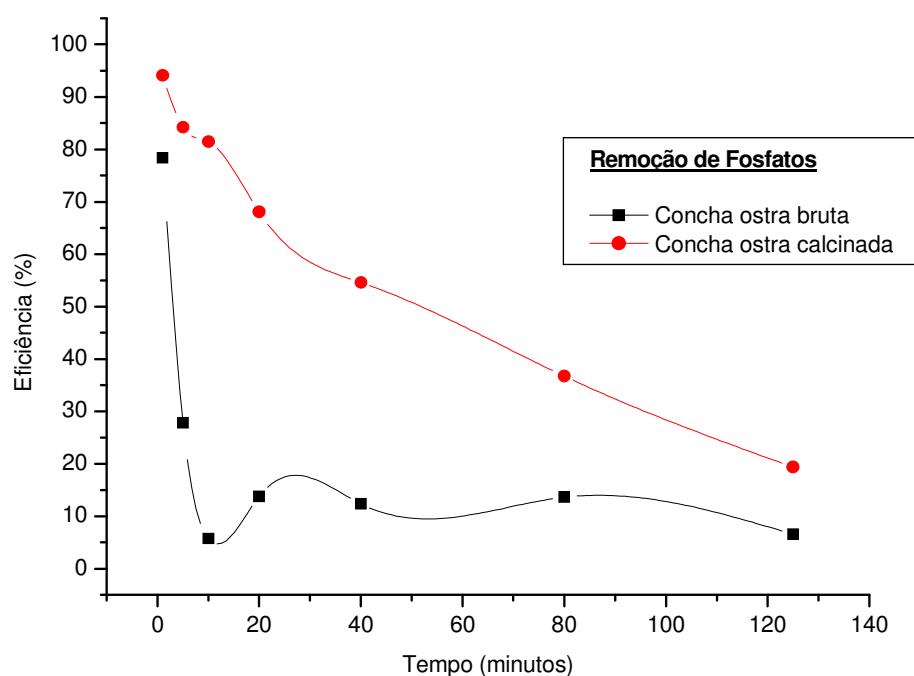


Figura 66: Eficiência de remoção de fosfato em coluna.

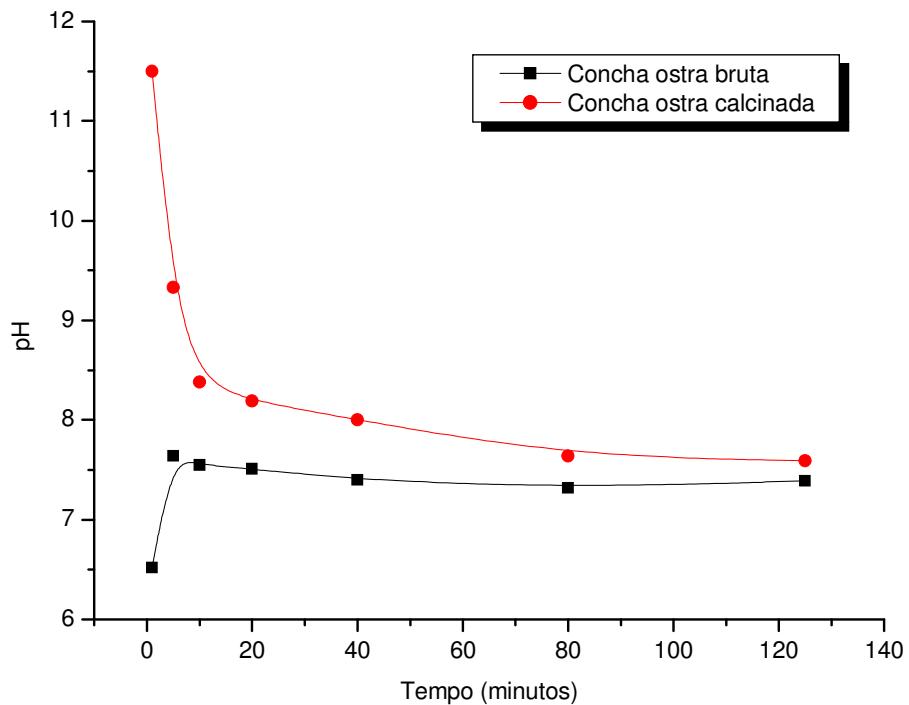


Figura 67: pH da solução passante em coluna.

6.2.4.2 Remoção de Cobre

Os ensaios em coluna para remoção de cobre realizados nas conchas de ostra bruta e calcinada apresentaram elevada eficiência no primeiro minuto de contato, com valores de 96% e 80% de remoção para as amostras de concha bruta e concha calcinada, respectivamente. Após esse intervalo de tempo, a taxa de remoção foi decaindo substancialmente.

Considerando o teste na amostra bruta, a taxa de redução após 20 minutos de contato foi de 34%, e de apenas 7% após 2 horas de alimentação. O pH no primeiro minuto elevou-se para 8,0 decaindo para valores próximos de 6,0 até o final do experimento.

A amostra calcinada apresentou eficiência de remoção de 80% no primeiro minuto, mantendo-se próximo de 70% até o vigésimo minuto de teste. Após 2 horas, a redução de cobre alcançada foi de 25%. O pH também se elevou no primeiro minuto para 10, decaindo posteriormente e mantendo-se próximo de 6,0 ao longo do experimento.

A impossibilidade de manter-se uma vazão constante de alimentação em razão de perda de carga no sistema, pode justificar a variação na eficiência de remoção, pois considerando uma menor vazão de alimentação, o tempo de contato entre a solução e o recheio da coluna é maior.

Verifica-se que o valor de pH elevado na saída da coluna (acima de 8,0) mantém os níveis de cobre reduzidos na saída. Isso ocorre em função da precipitação do cobre na forma de Cu(OH)₂. As figuras 68 e 69 demonstram o comportamento de eficiência de remoção e do pH respectivamente.

Condições de teste:

Vazão média de alimentação: 16ml/min.

Volume da solução padrão: 2000 ml

Massa recheio coluna: 25 g

Granulometria recheio: >1,0mm x <2,0 mm

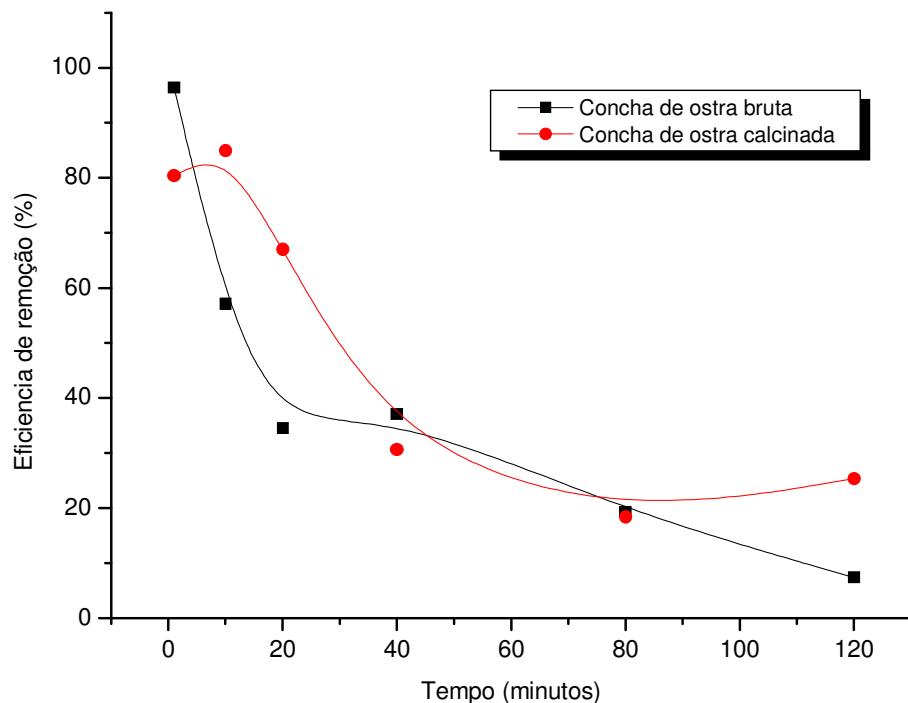


Figura 68: Curva de eficiência de remoção de cobre em coluna.

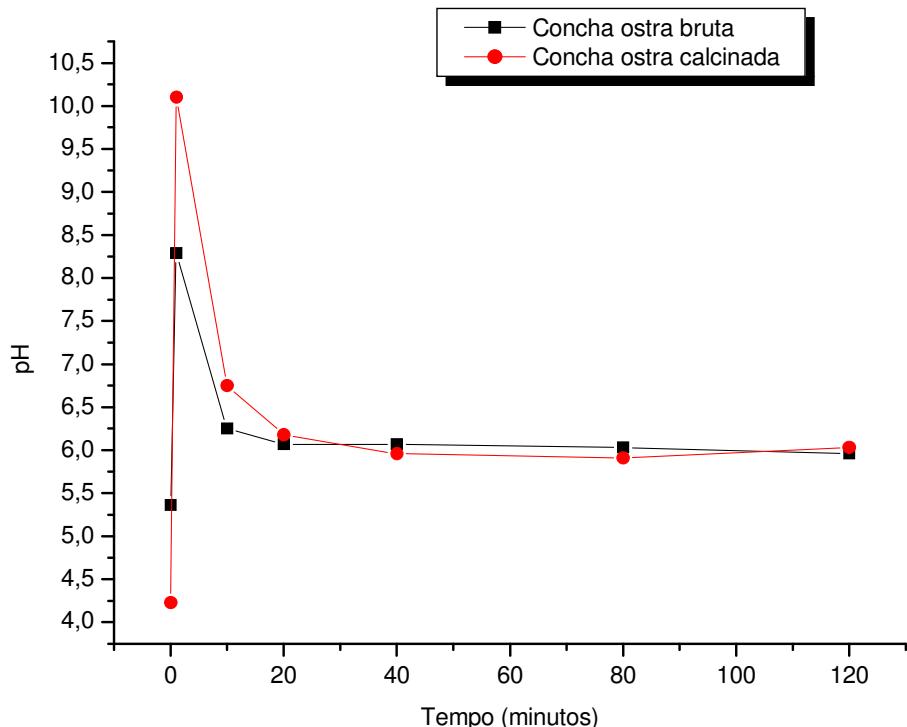


Figura 69: Curva de pH na remoção de cobre.

6.2.4.3 Testes com lixiviado de aterro sanitário

Parâmetros: DBO, DQO, SS, SD, ST, pH

Os testes de coluna foram conduzidos utilizando-se como recheio, conchas de ostras brutas moídas. Ensaios iniciais utilizando-se conchas moídas calcinadas na coluna apresentaram colmatação, devido à presença de partículas suspensas muito finas no lixiviado, além de o recheio apresentar facilidade de desagregação e quebra das partículas. Posteriormente, o lixiviado foi filtrado e os testes conduzidos com conchas brutas. A passagem do lixiviado (chorume) foi realizada em condição ascendente, tendo como parâmetros teores de pH, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, sólidos totais, DBO e DQO.

Verificou-se que as condições de saída do lixiviado não apresentaram variações substanciais em relação às condições de alimentação (Anexo F).

A taxa de redução de DBO foi de aproximadamente 22%, o que demonstra efetividade moderada na remoção de matéria orgânica, após passagem pelo leito de conchas. A relação DBO/DQO na alimentação que era de 0,29 passou para 0,22.

A redução da DQO não foi observada, sendo verificado um ligeiro acréscimo de 7%, o que pode ser justificado pelo arraste de metais oxidáveis da coluna.

Os valores de redução de DBO e acréscimo de DQO estão demonstrados na figura 70 e os demais parâmetros na figura 71.

Os níveis de pH e sólidos totais se mantiveram praticamente constantes.

Concha Bruta:

Vazão de alimentação: 16ml/min.

Massa recheio coluna: 25 g

Volume lixiado: 2000 ppm

Granulometria concha: 0,5mmx2,0mm

pH alimentação: 8,32

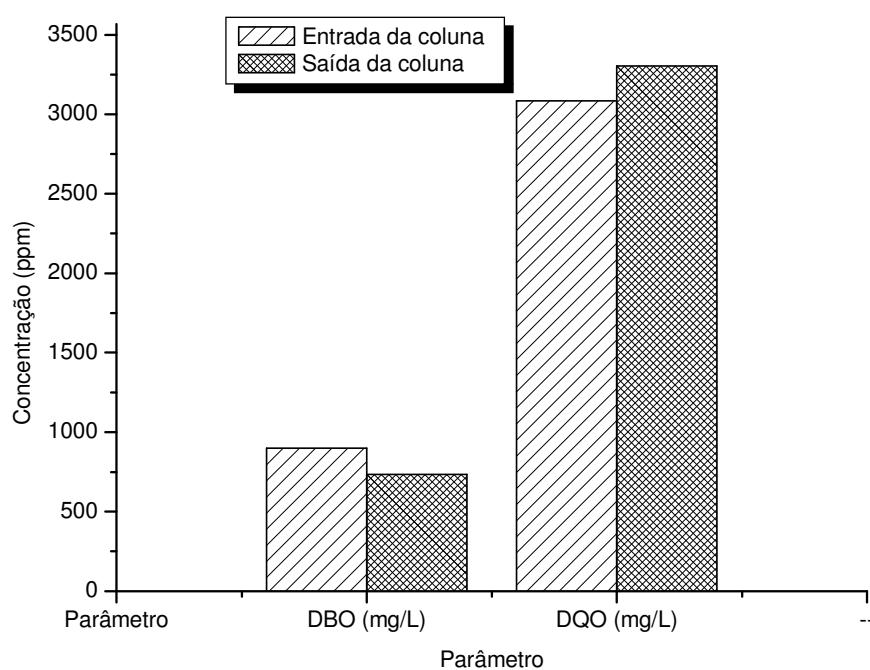


Figura 70: DBQ e DQO (Entrada e saída da coluna).

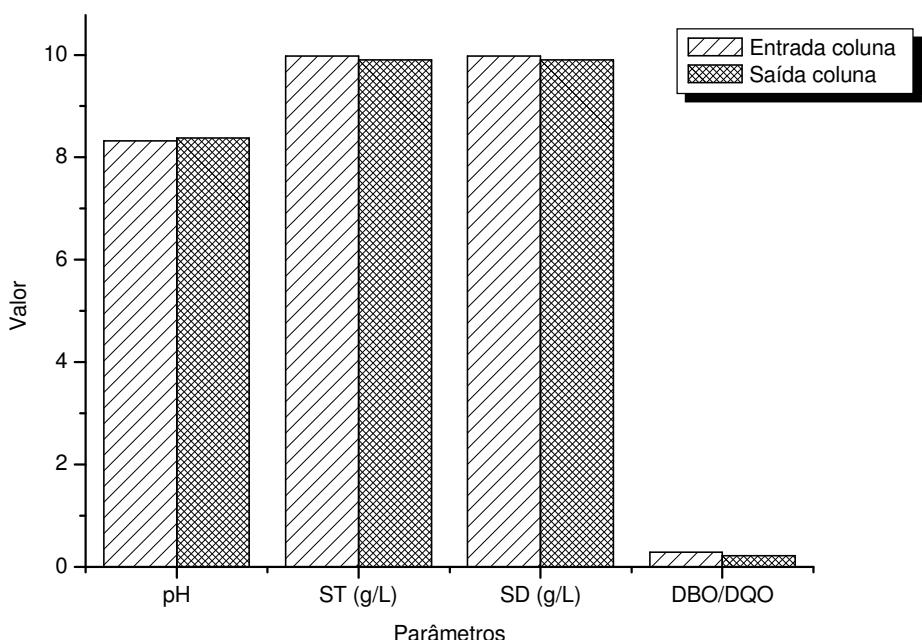


Figura 71: Parâmetros analíticos (entrada e saída da coluna).

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O estudo determinou que conchas de ostras e mexilhões apresentam grande potencial de reaproveitamento. O elevado teor de cálcio, aproximadamente 35%, assim como baixos níveis de metais potencialmente tóxicos, são indicadores do pleno aproveitamento desse resíduo. Dentre os elementos minoritários, os teores de estrôncio em ambas as matrizes destacaram-se dos demais, com valores correspondente entre 800 mg/kg e 1000 mg/kg para conchas de ostras e mexilhões respectivamente. Esse metal está geralmente associado à estrutura cristalina das conchas. O possível papel de estrôncio pode estar associado na mineralização e formação de concha. O fator negativo foi a presença de cromo em concentrações elevadas nas conchas de mexilhões, na ordem de 80 mg/kg. A determinação apenas de cromo total, não sendo considerado o seu estado de valência (Cr^{+6} ou Cr^{+3}), não possibilita afirmar o grau de toxicidade desse elemento.

Quimicamente, tanto as conchas de ostras como as de mexilhão, não apresentaram diferenças significativas de constituição química da fração inorgânica, sendo que as diferenças básicas são os parâmetros físicos microestrutural como o tipo de estrutura cristalina, densidade e matéria orgânica.

Independentemente da localidade considerada, não verificou-se diferenças de constituição química e física.

O estudo demonstrou que, quando ativadas em condições específicas, as conchas podem transformar-se em um produto efetivo para remoção de metais como o cobre e fosfatos, por exemplo. O tratamento de lixiviados (Chorume) apresentou redução de 22% nas taxas de DBO e ligeiro acréscimo (7%) nos níveis de DQO, para as condições operacionais exigidas..

DIFICULDADES

As dificuldades no presente trabalho foram encontradas principalmente durante o processo de pirólise das amostras. A carga de produto a ser calcinado por bateladas, o volume útil da câmara de aquecimento, o tempo de queima, assim como a adoção de um sistema de aquecimento estático, reduziu a eficiência de oxidação da matéria calcária e, por consequência, um baixo rendimento na formação de óxido de cálcio.

Alguns experimentos em coluna para remoção de metais com elevadas concentrações, contendo como carga de recheio conchas calcinadas, conduziu a um processo de colmatação por formação excessiva de precipitados no interior da coluna.

A impossibilidade de manter-se uma vazão constante de alimentação da coluna pode justificar as alterações da eficiência de remoção dos analitos considerados no estudo.

RECOMENDAÇÕES

O não aproveitamento das conchas das ostras e mexilhões pode ser considerado como desperdício dessa matéria-prima. A simples obtenção do carbonato de cálcio, via rota do aproveitamento dos resíduos da malacocultura, pode agregar valor aos mesmos e ser mais uma fonte de renda para as famílias voltadas a esta atividade.

Exemplo de valorização dos resíduos da mitilicultura ocorre na região da Galícia (Espanha), onde o Projeto Gestinmer estuda a gestão integral dos resíduos de mexilhão. A Galícia produz hoje, 260.000 t/ano de mexilhão. Nesta região da Espanha, empresas privadas produzem uma cadeia de produtos a partir destes resíduos, como carbonato de cálcio agrícola, pastilhas de adubo (mixer), alimento para avicultura, pecuária, etc. Apenas uma empresa do setor, a Abonomar, fabrica cerca de 5.500 t/ano destes produtos, com potencial para processar 99.000 t/ano.

A gestão dos resíduos sólidos provenientes desta atividade é fator fundamental para a eficácia de seu aproveitamento, pois a melhoria deste sistema de gestão está intrinsecamente ligada a um dimensionamento real do problema, a fim de fundamentar tomadas de decisões.

A proposta de caracterização química, física e mineralógica dos resíduos das conchas, determinando os seus constituintes, apresentam-se como fonte de informação para estudos futuros. O reaproveitamento de qualquer rejeito deve obedecer a conhecimentos abrangentes da matriz a ser reciclada.

Pesquisas na área de biotecnologia tendem a despertar interesse na obtenção de produtos de valores agregados substancialmente elevados a partir das conchas de ostras como a produção de biopolímeros e bioadesivos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – 2004a. NBR 10004 resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, Brasil, 63 pp.

ADDADI, L.; WEINER, S.; GEVA, M. On how proteins interact with crystals and their effect on crystal formation. *Zeitschrift für Kardiologie*, v. 90, Supl. 3, III92-III98, 2001.

AIZENBERG, J., S. ALBECK, S. WEINER e L. ADDADI. Crystal-protein interactions studied by overgrowth of calcite on biogenic skeletal elements. *J. Cryst. Growth* 142:156-164, 1994.

ALBECK, S.; AIZENBERG, J.; ADDADI, L.; WEINER, S. Interactions of various skeletal intracrystalline components with calcite crystals . *J. Am. Chem. Soc.*, v. 115, p. 11691-11697, 1993.

ASARI, T. 1950. Geochemical distribution of strontium. VII. Strontium contents of shells. *Journal of the Chemical Society of Japan*, vol. 71, pp. 156-158, 1944.

BARROS R.T.V.; CHERNICHARO C.A.L.; HELLER L.; SPERLING M. Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios: O município e o meio ambiente. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Fundação Estadual do Meio Ambiente Belo Horizonte; 1995.

BELCHER, A. M., X. H. WU, R. J. CHRISTENSEN, P. K. HANSMA, G. D. STUCKY e D. E. MORSE. 1996. Control of crystal phase switching and orientation by soluble mollusc-shell proteins. *Nature* 381:56-58.

BERMAN, A., L. ADDADI e S. WEINER. Interactions of sea-urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals: a study of intra-crystalline proteins. *Nature* 331:546-548, 1988.

BERMAN, A., H. HANSON, L. LEISEROWITZ, T. F. KOETZLE, S. WEINER e L. ADDADI. Biological control of crystal texture: a widespread strategy for adapting crystal properties to function. *Science* 259:776-779, 1993.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. Conceitos básicos sobre resíduos sólidos. São Carlos: EESC/USP, 1999.

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

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

CEMAR; CENTRO EXPERIMENTAL DE MARICULTURA - CTTMar- UNIVALI Núcleo Permanente de Educação de Penha - Laboratório de Produção de Moluscos. Disponível em: <http://siaiacad04.univali.br/index_mar.php?id=25> Acesso em: 03/02/2007.

CHATEIGNER, D., C. HEDEGAARD & H. R. WENK. Mollusk shell microstructures and crystallographic textures. *J. Struc. Geol.* 22:1723-1735, 2000.

CREAC'H, PAUL V. Variations physiologiques du phosphore total de la coquille de *Gryphaea angulata* Lmk. *Revue des Travaux de l'institut des Pêches - Maritimes*, tome 21, fascicule 3, pp. 415-430, 1957.

CRENSHAW, M.A. The inorganic compositions of molluscan extrapallial fluid. *Biol Bull*, V.143, p. 506-512, 1972.

DAUPHIN, Y.; DENIS, A. Structure and composition of the aragonite crossed lamellar layers in six species of Bivalvia and Gastropoda. Comparative Biochemistry and Physiology, part A, v.126, p. 367-377, 2000.

DE PAULA, S. M.; Uma abordagem de parâmetros da biominalização em um sistema constituído por carbonato de cálcio. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP. p. 3-5, 2006.

DIDYMUS, J., M. P. OLIVER, S. MANN, A. L. DEVRIES, P. V. HAUSCHKA e P. WESTBROEK. Influence of low molecular weight and macromolecular organic additives on the morphology of calcium carbonate. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89:2891-2900, 1993.

EHRIG, H.J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate, *Waste Management & Research* 1, p. 53-68, 1983.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA SA (EPAGRI). Síntese da Malacocultura Catarinense, Florianópolis, Impresso, 17 pg, 2004.

FALINI, G.; FERMANI; S.; GAZZANO, M.; RIPAMONTI, A. Polymorph and architectural crystal assembly of calcium carbonate in biologically inspired polymeric matrices. *J. Chem. Soe. Dalton Trans.*, p. 3983-3987, 2000.

FALINI, G., S. ALBECK, S. WEINER e L. ADDADI. Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusc shell macromolecules. *Science* 271:67-69, 1996.

FOLKE, C. e KAUTSKY, N. The role of ecosystems for a sustainable development of aquaculture. *Ambio*, 18: p. 234-243, 1989.

FRÉMY, E. Recherches Chimiques sur les os. *Ann. Chem. Phys.* , v. 43, p. 96, 1855.

FRITZ, M.; BELCHER, A.; RADMACHER, M.; WALTERS, D. A.; HANSMA, P. K.; STUCKY, G. D.; MORSE, D. E.; MANN, S. Flat pearls from biofabrication of organized composites on inorganic substrates. *Nature*, v. 371, p. 49-51, 1994.

GALLARDO, C., Instituto de Zoología, Programa Conicyte Explora, Universidad Austral de Chile, 2003. Disponivel em: < http://www.explora.cl/exec/cyt/preg_cientif/ficha.e3?id=83>. Acesso em: 03/04/2007.

GALTSTOFF, P. S. The American oyster *Crassostrea virginica* Gmelin, 64, Fishery Bulletin of the Fish and Wildlife Service, (p.43-45), 1964.

GREGÓIRE, C.; DUCHÂTEAU. , G.; FLORKIM, M. La trame protidique des nacre et de perles. Ann. Inst. Oceanogr., 31:1-36., 1955.

HARE, E.P. Aminoacids in the proteins from aragonite and calcite in the shell of *Mytilus californianus*. Science, v. 139, p.216-217, 1963.

HERDEY, L. Gravimetric Analysis. Vol. 1., Pergamon, Oxford, 1963.

HUNTER, ALBERT C.; CHANNING W. HARRISON. Bacteriology and chemistry of oysters, with special reference to regulatory control of production, handling, and shipment. U.S. Department of Agriculture, Technical Bulletin No. 64, 75 pp, 1928.

JOLL Y, C.; BERLAND, S.; MILET, C.; BORZEIX, S.; LOPEZ, E.; DOUMENC, D. Zonal localization of shell matrix proteins in mantle of *Haliotis turbeculata* (Mollusca, Gastropoda). Mar. Biotechnol., v. 6, p. 541-551, 2004.

JORDÃO, E.P; PESSOA, C.A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 3.ed., Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária – ABES, 681 p., 1985.

KAPLAN, D. L. Mollusc shell structures: novel design strategies for synthetic Materials. Current Opinion in Solid State & Materials Science 3:232-236, 1998.

KWON, H. et al. Recycling waste shell for eutrophication control. Resources, Conservation and Recycling. 41, p. 75-82, 2004.

LIMA, L. M. Q.; Lixo, Tratamento e Biorremediação, 3 Edição, São Paulo, Hemus Editora Limitada, 1995..

LORA, Electo Silva. Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte. Brasília, DF: ANEEL, 2000.

LOWENSTAM, H. A.; WEINER, S. Mollusca. In:_____. On Biomineralization. Oxford University Press, Inc, 1989. Chapter 6, p.88-110.

LU, J.C.S.; R.D. MORRISON, R.J; STEARNS. Leachate. Production and Management from Municipal Landfills: Summary and Assessment. In: Land Disposal of Municipal Solid Waste, 7th Annual Res. Symp., US-EPA-600/9-81/002a, D.W. SHULTZ, ed., Cincinnati, OH, U.S. Environmental Protection Agency, pp. 1-17. 1984.

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

MARENZI, A. W. C. Aspectos biológicos e econômicos do cultivo de mexilhões Perna perna (Linné, 1758) (Mollusca Bivalvia), no litoral centro-norte catarinense. Tese de Mestrado, UFPr. 135p, 1992.

MARIN, F. e LUQUET, G. Molluscan Shell proteins. Comptes Rendus Palevol, v.3, p.469-492, 2004.

MEENAKSHI, V.R.; HARE, P.E., WILBUR, K: M.; Aminoacids of the organic matrix of neogastropod shells. Comp. Bioch. Physiol. , v. 40B, p. 1037-1043, 1971

MENÉNDEZ, J.L., Los Moluscos, Asociación Asturnatura.com, Naturaleza Cantábrica, Disponível em: <<http://www.asturnatura.com/articulos/moluscos/inicio.php>> Acesso em: 10/04/2007.

NRC- National Research, Marine aquaculture: opportunities for growth. Washington: National Research Council/National Academy Press, 1992.

PAULILO, M. IGNEZ. Maricultura e Território em Santa Catarina – Brasil. Caderno de Pesquisa, ISSN – 1677-7166, 2002.

POLI, C.R; POLI, A.T.B; ANDREATA, E.; BELTRAME, E. Aqüicultura Experiências Brasileiras. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, p. 260-263, 2004.

RAFAEL, P.R.B. Mitilicultura - Part B - Enfoque teconológico. Manual de maricultura. Projeto Cabo Frio, Ministério da Marinha, Instituto de Pesquisas da Marinha, 1985. Cap. V. Rio de Janeiro-RJ. p. V/1.B-V/27.B.

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

SBRT – Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas. Criação de ostras, 2006. Disponível em: <<http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt3559.pdf?PHPSESSID=6aa56910df57f5c60f1bee9de0deeaf0>>. Acesso em 09/05/2007.

SCORVO, J. D. F.. O agronegócio da aqüicultura: perspectivas e tendências. Disponível em: <ftp://ftp.sp.gov.br/ftppesca/agronegocio_aquicultura.pdf> Acesso em: 21/03/2007.

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.

SIMS, S. D., J. M. DIDYMUS e S. MANN. Habit modification in synthetic crystals of aragonite and vaterite. J. Chem. Soc. Chem. Commun 1031-1032, 1995.

SMITH, R. A.; WRIGHT, E. R. Elemental composition of oyster shell. Texas Journal of Science, vol. 14, Xo. 2, pp. 222-224, 1962.

THOMPSON, T. G.; T. J. CHOW. The strontium-calcium atom ratio in carbonate-secreting marine organisms. Deep-Sea Research, vol. 3, suppl., pp. 20-39, 1955.

TRUEMAN, E. R. Occurrence of strontium in molluscan shells. Nature. vol. 153, N° 3874, p. 142, 1944.

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

UNITED NATIONS UN Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento Agenda 21 Global. Brasília: Senado Federal/ Secretaria Especial de Editoração e Publicações. Subsecretaria de Edições Técnicas; 1997.

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

VINATEA, L. 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.

VINOGRADOV, A. P. The elementary chemical composition of marine organisms. Composition of shells of *Lamelli branchiata*. Translation in Memoirs, Sears Foundation for Marine Research, No. 2, 1953, pp. 303-309, 1937.

VOGEL, A.I; Química Analítica Qualitativa, Reações de Precipitação, 5^a Ed.; Ed. Mestre Jou, p. 81-82, 1981.

WATABE, N. In Biology of the integument: invertebrates (Bereiter-Hahn, J.; Matoltsy, A.G. and Richards, S., eds), Chapter 25, 1984.

WATABE, N. Influence of the organic matrix on crystal type in mollusk;. Nature, v. 22, p. 188, 1960.

WEINER, S. Aspartic acid-rich proteins: major components of the soluble organic matrix of mollusk shells. *Calcified Tissue International*, v. 29, p. 163-167, 1979.

WEINER, S. Organization of extracellularly mineralized tissues: A comparative study of biological crystal growth. *Crit. Rev. Biochem.* 20:365-408, 1986.

WEINER, S. e L. ADDADI. Acidic macromolecules of mineralized tissues: the controllers of crystal formation. *Trends in Biochemical Science* 16:252-256, 1991.

WEINER, S. e W. TRAUB. X-ray diffraction study of the insoluble organic matrix of mollusk shells. *FEBS. Lett.* 111:311-316, 1980.

WHEELER, A. P. Phosphoproteins of oyster (*Crassostrea virginica*) shell organic matrix. In: S. Suga & N. Watabe, editors. *Hard tissue mineralization and determineralization*. Tokyo: Springer-Verlag. pp. 171-187, 1992.

WHEELER, A.P.; GEORGE, J.W.; EVANS, C.A. Control of calcium carbonate and crystal growth by soluble matrix of oyster. *Science*, v. 212, p.1397-1398, 1981.

WIERZBICKI, A., C. S. SIKES, J. D. MADURA e B. DRAKE. Atomic force microscopy and molecular modeling of protein and peptide binding to calcite. *Calc. Tissue. Int.* 54:133-141, 1994.

WILBUR, K. M. Shell formation and regeneration. In: WILBUR, K.M.; YONG, C. M. *Physiology of Mollusca*. New York and London: Academic Press. Chapter 8, p. 243-282, 1984.

YIN, Y.; HUANG, J.; PAINE, M. L.; REINHOLD, V. N.; CHASTEEN, N. D. Structural characterization of the major extrapallial fluid protein of the mollusk *Mytilus edulis*: implications for function. *Biochemistry*, v. 44, p. 10720-10731, 2005.

ZAMPIERON, S.L.M.; VIEIRA, J.L. de Abreu. 2001. Poluição da Água. Disponível em: <http://educar.sc.usp.br/biologia/textos/m_a_txt5> Acesso em 09/05/2007.

9. ANEXOS

ANEXO A – Resultados das análises dos ensaios de remoção de fosfato com variação de tempo.

Concha ostra bruta			
<u>Parâmetros de ensaio</u>			
Volume solução padrão (PO_4): 50 ml			
Concentração da solução de PO_4 : 50ppm			
Massa amostra: 1,0 grama			
Granulometria concha: 0 – 2,00mm			
pH solução padrão: 5,80			
Temperatura: 23°C			
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)
0,5	8,43	46,04	7,91
1	8,28	46,41	7,17
2	8,28	46,04	7,91
3	8,23	42,97	14,05
4	8,20	42,61	14,76
5	8,16	43,68	12,62
7	8,16	34,28	31,43
9	8,14	33,62	32,74
12	8,15	39,64	20,70

Concha ostra calcinada com N_2			
<u>Parâmetros de ensaio</u>			
Volume solução padrão (PO_4): 50 ml			
Concentração da solução de PO_4 : 50ppm			
Massa amostra: 1,0 grama			
Granulometria concha: 0 – 2,00mm			
pH solução padrão: 5,80			
Temperatura: 24°C			
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)
0,5	10,31	0,00	100,00
1	11,29	0,00	100,00
2	11,28	0,00	100,00
3	11,18	0,00	100,00
4	11,17	0,00	100,00
5	11,10	0,00	100,00
7	11,00	0,00	100,00
9	10,93	0,00	100,00
12	10,80	0,00	100,00

Concha ostra calcinada com ar

Parâmetros de ensaio

Volume solução padrão (PO₄): 50 ml
 Concentração da solução de PO₄: 50ppm
 Massa amostra: 1,0 grama
 Granulometria concha: 0 – 2,00mm
 pH solução padrão: 5,80
 Temperatura: 24°C

Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)
0,5	10,49	0,00	100,00
1	10,32	0,00	100,00
2	10,21	0,00	100,00
3	9,96	0,00	100,00
4	9,84	0,00	100,00
5	9,73	0,00	100,00
7	9,23	0,00	100,00
9	9,18	0,00	100,00
12	9,06	0,00	100,00

Concha mexilhão bruta

Parâmetros de ensaio

Volume solução padrão (PO₄): 50 ml
 Concentração da solução de PO₄: 50ppm
 Massa amostra: 1,0 grama
 Granulometria concha: 0 – 2,00mm
 pH solução padrão: 5,80
 Temperatura: 22°C

Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)
0,5	8,51	46,06	8,54
1	8,29	46,42	7,69
2	8,31	46,06	8,54
3	8,21	43,00	16,26
4	8,21	42,65	17,22
5	8,22	43,71	14,37
7	8,21	34,34	45,57
9	8,21	33,69	48,37
12	8,15	39,69	25,96

Concha mexilhão calcinada com N₂				
<u>Parâmetros de ensaio</u>				
Volume solução padrão (PO ₄): 50 ml				
Concentração da solução de PO ₄ : 50ppm				
Massa amostra: 1,0 grama				
Granulometria concha: 0 – 2,00mm				
pH solução padrão: 5,80				
Temperatura: 23°C				
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)	
0,5	11,29	0,00	100,00	
1	11,45	0,00	100,00	
2	11,43	0,00	100,00	
3	11,32	0,00	100,00	
4	11,34	0,00	100,00	
5	11,26	0,00	100,00	
7	11,15	0,00	100,00	
9	11,07	0,00	100,00	
12	10,98	0,00	100,00	

Concha mexilhão calcinada com ar				
<u>Parâmetros de ensaio</u>				
Volume solução padrão (PO ₄): 50 ml				
Concentração da solução de PO ₄ : 50ppm				
Massa amostra: 1,0 grama				
Granulometria concha: 0 – 2,00mm				
pH solução padrão: 5,80				
Temperatura: 24°C				
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)	
0,5	9,55	0,64	98,70	
1	10,47	0,46	99,07	
2	10,71	0,63	98,73	
3	10,38	0,49	99,01	
4	10,35	0,61	98,77	
5	10,33	0,55	98,89	
7	10,27	0,51	98,96	
9	10,21	0,55	98,89	
12	10,14	0,64	98,70	

Anexo B – Resultados das análises dos ensaios de remoção de amônia com variação de tempo.

Concha ostra bruta				
<u>Parâmetros de ensaio</u>				
Volume solução padrão (NH ₃): 50 ml				
Concentração da solução de NH ₃ : 50ppm				
Massa amostra: 1,0 grama				
Granulometria concha: 0 – 2,00mm				
pH solução padrão: 5,46				
Temperatura: 23°C				
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)	
0,5	8,42	50	0,00	
1	8,33	50	0,00	
2	8,29	50	0,00	
3	8,16	50	0,00	
6	7,90	50	0,00	
10	7,84	50	0,00	
12	7,78	50	0,00	

Concha ostra calcinada com N₂				
<u>Parâmetros de ensaio</u>				
Volume solução padrão (NH ₃): 50 ml				
Concentração da solução de NH ₃ : 50ppm				
Massa amostra: 1,0 grama				
Granulometria concha: 0 – 2,00mm				
pH solução padrão: 5,46				
Temperatura: 23°C				
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)	
0,5	11,00	50	0,00	
1	11,74	50	0,00	
2	10,26	50	0,00	
3	10,92	50	0,00	
6	9,51	50	0,00	
10	8,28	50	0,00	
12	8,08	50	0,00	

Concha ostra calcinada com ar

Parâmetros de ensaio

Volume solução padrão (NH_3): 50 ml
 Concentração da solução de NH_3 : 50ppm
 Massa amostra: 1,0 grama
 Granulometria concha: 0 – 2,00mm
 pH solução padrão: 5,46
 Temperatura: 23°C

Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)
0,5	8,42	50	0,00
1	8,33	50	0,00
2	8,29	50	0,00
3	8,16	50	0,00
6	7,90	50	0,00
10	7,84	50	0,00
12	7,78	50	0,00

Concha mexilhão bruta

Parâmetros de ensaio

Volume solução padrão (NH_3): 50 ml
 Concentração da solução de NH_3 : 50ppm
 Massa amostra: 1,0 grama
 Granulometria concha: 0 – 2,00mm
 pH solução padrão: 5,46
 Temperatura: 23°C

Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)
0,5	8,48	50	0,00
1	8,38	50	0,00
2	8,24	50	0,00
3	8,19	50	0,00
6	7,90	50	0,00
10	7,83	50	0,00
12	7,78	50	0,00

Concha mexilhão calcinada com N₂

Parâmetros de ensaio

Volume solução padrão (NH₃): 50 ml
 Concentração da solução de NH₃: 50ppm
 Massa amostra: 1,0 grama
 Granulometria concha: 0 – 2,00mm
 pH solução padrão: 5,46
 Temperatura: 23°C

Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)
0,5	11,36	50	0,00
1	11,20	50	0,00
2	10,94	50	0,00
3	10,58	50	0,00
6	7,98	50	0,00
10	7,80	50	0,00
12	7,72	50	0,00

Concha mexilhão calcinada com ar

Parâmetros de ensaio

Volume solução padrão (NH₃): 50 ml
 Concentração da solução de NH₃: 50ppm
 Massa amostra: 1,0 grama
 Granulometria concha: 0 – 2,00mm
 pH solução padrão: 5,46
 Temperatura: 23°C

Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)
0,5	9,29	50	0,00
1	9,18	50	0,00
2	9,10	50	0,00
3	8,93	50	0,00
6	8,49	50	0,00
10	8,13	50	0,00
12	8,00	50	0,00

Anexo C – Resultados das análises dos ensaios de remoção de cobre com variação de tempo.

Concha ostra bruta				
<u>Parâmetros de ensaio</u>				
Volume solução padrão (Cu): 50 ml				
Concentração da solução de Cu: 50ppm				
Massa amostra: 1,0 grama				
Granulometria concha: 0 – 2,00mm				
pH solução padrão: 2,43				
Temperatura: 25°C				
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)	
0,5	6,46	31,25	37,50	
1	6,71	25,77	48,46	
2	6,56	12,75	74,50	
4	6,89	9,30	81,40	
6	6,81	6,92	86,16	
12	6,73	0,00	100,00	

Concha ostra calcinada com N₂				
<u>Parâmetros de ensaio</u>				
Volume solução padrão (Cu): 50 ml				
Concentração da solução de Cu: 50ppm				
Massa amostra: 1,0 grama				
Granulometria concha: 0 – 2,00mm				
pH solução padrão: 2,43				
Temperatura: 24°C				
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)	
0,5	8,52	0,0	100	
1	10,55	0,0	100	
2	10,30	0,0	100	
4	10,23	0,0	100	
6	9,50	0,0	100	
12	7,96	0,0	100	

Concha ostra calcinada com ar				
<u>Parâmetros de ensaio</u>				
Volume solução padrão (Cu): 50 ml				
Concentração da solução de Cu: 50ppm				
Massa amostra: 1,0 grama				
Granulometria concha: 0 – 2,00mm				
pH solução padrão: 2,43				
Temperatura: 22°C				
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)	
0,5	7,30	6,0	88	
1	9,77	0,0	100	
2	8,85	0,0	100	
4	8,77	0,0	100	
6	8,54	0,0	100	
12	8,24	0,0	100	

Concha mexilhão bruta				
<u>Parâmetros de ensaio</u>				
Volume solução padrão (Cu): 50 ml				
Concentração da solução de Cu: 50ppm				
Massa amostra: 1,0 grama				
Granulometria concha: 0 – 2,00mm				
pH solução padrão: 2,43				
Temperatura: 23°C				
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)	
0,5	6,46	41,25	17,50	
1	6,81	34,90	30,20	
2	6,63	22,27	55,46	
4	6,77	15,8	68,40	
6	6,57	11,02	77,96	
12	6,34	7,35	85,30	

Concha mexilhão calcinada com N₂				
<u>Parâmetros de ensaio</u>				
Volume solução padrão (Cu): 50 ml				
Concentração da solução de Cu: 50ppm				
Massa amostra: 1,0 grama				
Granulometria concha: 0 – 2,00mm				
pH solução padrão: 2,43				
Temperatura: 23°C				
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)	
0,5	10,13	0,0	100	
1	10,53	0,0	100	
2	9,80	0,0	100	
4	10,50	0,0	100	
6	9,95	0,0	100	
12	9,80	0,0	100	

Concha mexilhão calcinada com ar				
<u>Parâmetros de ensaio</u>				
Volume solução padrão (Cu): 50 ml				
Concentração da solução de Cu: 50ppm				
Massa amostra: 1,0 grama				
Granulometria concha: 0 – 2,00mm				
pH solução padrão: 2,43				
Temperatura: 22°C				
Tempo (horas)	pH	Conc. Final (ppm)	Eficiência (%)	
0,5	6,40	0,0	100	
1	9,49	0,0	100	
2	8,65	0,0	100	
4	8,46	0,0	100	
6	8,68	0,0	100	
12	8,60	0,0	100	

Anexo D – Resultados das análises dos ensaios de remoção de fosfato (PO_4^{3-}) em coluna, com alimentação ascendente.

Concha ostra bruta		
<u>Parâmetros de ensaio</u>		
Vazão de alimentação: 18ml/min.		
Massa recheio coluna: 25 g		
Concentração de PO_4 na alimentação: 100 ppm		
Granulometria concha: 0,5mm x 2,0mm		
pH Alimentação: 5,80		
Tempo (minutos)	Fosfato na saída (ppm)	pH
1	22,12	6,52
5	72,63	7,64
10	94,75	7,55
20	86,71	7,51
40	88,06	7,40
80	86,78	7,32
125	93,90	7,39

Concha ostra calcinada com ar		
<u>Parâmetros de ensaio</u>		
Vazão de alimentação: 18ml/min.		
Massa recheio coluna: 25 g		
Concentração de PO_4 na alimentação: 100 ppm		
Granulometria concha: 0,5mm x 2,0mm		
pH Alimentação: 5,80		
Tempo (minutos)	Fosfato na saída (ppm)	pH
1	6,33	11,50
5	16,21	9,33
10	18,99	8,38
20	32,36	8,19
40	45,88	8,00
80	63,74	7,64
125	81,09	7,59

Anexo E – Resultados das análises dos ensaios de remoção de cobre (Cu^{+2}) em coluna, com alimentação ascendente.

Concha ostra bruta		
<u>Parâmetros de ensaio</u>		
Vazão de alimentação: 16ml/min.		
Massa recheio coluna: 25 g		
Concentração de cobre na alimentação: 42 ppm		
Granulometria concha: 1,0mm x 2,0mm		
pH Alimentação: 4,30		
Tempo (minutos)	Fosfato na saída (ppm)	pH
1	1,5	8,29
10	18,0	6,25
20	27,5	6,07
40	26,4	6,07
80	33,9	6,03
120	38,9	5,96

Concha ostra calcinada com ar		
<u>Parâmetros de ensaio</u>		
Vazão de alimentação: 16ml/min.		
Massa recheio coluna: 25 g		
Concentração de cobre na alimentação: 41,8 ppm		
Granulometria concha: 1,0 mm x 2,0 mm		
pH Alimentação: 4,23		
Tempo (minutos)	Fosfato na saída (ppm)	pH
1	8,2	10,1
10	6,3	6,75
20	13,8	6,18
40	29,0	5,96
80	34,1	5,91
120	31,2	6,03

Anexo F – Resultados das análises dos ensaios em coluna com alimentação ascendente de lixiviado (chorume).

Concha ostra bruta		
<u>Parâmetros de ensaio</u>		
Vazão de alimentação: 18ml/min.		
Massa recheio coluna: 25 g		
Volume lixiado: 2000 ml		
Granulometria concha: 0,5mm x 2,0mm		
pH alimentação: 8,32		
Parâmetro	Entrada	Saída
pH	8,32	8,38
Sólidos Totais (g/L)	9,98	9,90
Sólidos Suspensos (g/L)	ND	ND
Sólidos Dissolvidos (g/L)	9,98	9,90
DBO (mg/L)	900	734
DQO (mg/L)	3085	3304