

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ**  
**CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS PESQUEIROS E**  
**ENGENHARIA DE PESCA**

**LEONARDO BIDÓIA DOS SANTOS**

Escama de tilápia-do-Nilo: composição mineral, quantificação da hidroxapatita de cálcio e caracterização de carbonato de cálcio do precipitado bruto

Toledo

2016

LEONARDO BIDÓIA DOS SANTOS

Escama de tilápia-do-Nilo: composição mineral, quantificação da hidroxapatita de cálcio e caracterização de carbonato de cálcio do precipitado bruto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca – Mestrado e Doutorado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca.

Área de concentração: Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca.

Orientador: Prof. PhD. Nilton Garcia Marengoni

Toledo

2016

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária  
UNIOESTE/Campus de Toledo.  
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

S237e Santos, Leonardo Bidóia dos  
Escamas de tilápia do Nilo : composição mineral, quantificação da hidroxiapatita de cálcio e caracterização de carbonato de cálcio do precipitado bruto / Leonardo Bidóia dos Santos. -- Toledo, PR : [s. n.], 2016.

48 f. : il. (algumas color.), tabs., figs.

Orientador: Nilton Garcia Marengoni, *Ph.D.*

Dissertação (Mestrado em Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia de Pesca - Dissertações 2. Pescados - Industrialização - Resíduos 3. Tilápia (Peixe) - Escamas 4. Hidroxiapatita 5. Carbonato de cálcio I. Marengoni, Nilton Garcia, orient. II. T

CDD 20. ed. 639.3758

FOLHA DE APROVAÇÃO


LEONARDO BIDÓIA DOS SANTOS

**“Escama de tilápia-do-Nilo: Composição mineral, quantificação da hidroxiapatita de cálcio e caracterização de carbono de cálcio do precipitado bruto”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca – Nível de Mestrado e Doutorado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

COMISSÃO EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. PhD. Nilton Garcia Marengoni  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Presidente)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Douglas D'Agunski  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Dermânio Tadeu Lima Ferreira  
Centro Universitário da Fundação Assis Gurgacz

Aprovada em: 30 de junho de 2016, 14h.  
Local de defesa: Auditório do GERPEL – UNIOESTE/Campus de Toledo.

A todos aqueles que  
contribuíram para sua  
realização.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades.

À Universidade do Oeste do Paraná (Unioeste) e ao Programa de Pós-Graduação de Recursos Pesqueiros e Engenharia da Pesca (PREP) pela oportunidade.

Ao professor orientador PhD. Nilton Garcia Marengoni, pelo apoio constante, pelas correções de meus trabalhos, por ensinar e contribuir para o desenvolvimento deste, assim também no incentivo constante ao aprofundamento do estudo, sempre disposto a solucionar problemas e situações, pelas quais nós, na qualidade de alunos, sempre estamos vulneráveis a passar.

Aos professores do PREP pela dedicação as aulas ministradas.

À Cooperativa Agroindustrial Consolata (Copacol) por fornecer a matéria-prima para realização deste trabalho.

À parceria do Centro Universitário Fundação Assis Gurgacz - FAG, Shimadzu do Brasil e ao Laboratório de Análises de Qualidade, Alimento, Ambiente e Água (A3Q), que contribuíram para realização dos experimentos.

Aos amigos e colegas, em especial Dra. Ortência Leocádia Gonzalez da Silva Nunes e Dr. Dermânio Tadeu Lima Ferreira pelo incentivo e pelo apoio constante.

Ao prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski, que desde a conclusão da minha graduação sempre foi um norte a se seguido, também pelo suporte e incentivos no pouco tempo que lhe coube.

À minha esposa Gislaine e às minhas filhas, Samantha e Stephanie, pela compreensão de minhas ausências para dedicação a este trabalho e sempre proporcionando apoio e conforto nos momentos de dificuldades.

Aos meus pais e irmãos, com muito carinho e apoio.

Escama de tilápia-do-Nilo: composição mineral, quantificação da hidroxiapatita de cálcio e caracterização de carbonato de cálcio do precipitado bruto

## RESUMO

O elevado consumo de pescado tem causado preocupação no setor ambiental devido a grande quantidade de resíduos gerados, como exemplo as escamas. Estas são constituídas basicamente por matéria orgânica, o colágeno, e uma matriz inorgânica, denominada hidroxiapatita que pode ser fonte natural de cálcio. O objetivo deste trabalho foi avaliar a composição mineral, a quantificação da hidroxiapatita de cálcio e desenvolver um protocolo para precipitação e caracterização do carbonato de cálcio a partir das escamas de tilápia-do-Nilo (*Oreochromis niloticus*), provindas da indústria de beneficiamento de pescado. Para quantificação da composição mineral das escamas brutas, utilizou-se a técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado, da marca Shimadzu, modelo ICPE-9000<sup>®</sup>. A quantificação da hidroxiapatita de cálcio foi realizada por fluorescência de raios X (XRF), modelo EDX-7000<sup>®</sup>. Na elaboração do precipitado avaliou-se a melhor concentração do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e ideal pH, utilizando um modelo fatorial (3x4) no qual a variável dependente foi a massa do precipitado bruto e as variáveis independentes foram as concentrações de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em 1, 5 e 10% (m/v) e pH nos valores (7,0; 8,0; 9,0 e 10,0) a 25°C, com dez repetições, há um nível de confiança de 95%. Para a caracterização do precipitado os parâmetros analíticos foram a determinação da solubilidade e a composição mineral. Na determinação da solubilidade avaliou-se a concentração de cálcio após a dissolução da massa do precipitado bruto em solução aquosa nos diferentes valores de pH. A composição mineral da massa do precipitado bruto foi determinada por XRF e em seguida realizou-se o cálculo estequiométrico para a quantificação do teor médio do CaCO<sub>3</sub>. Atribuíram-se diferentes condições de precipitação quando utilizado 1% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e pH 9,0 (P1), 1% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e pH 10,0 (P2), 5% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e pH 9,0 (P3), 5% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e pH 10,0 (P4). As escamas brutas apresentaram majoritariamente em sua composição os teores de cálcio e fósforo nos valores respectivos de 116,85 e 60,93g kg<sup>-1</sup>. O teor médio calculado da hidroxiapatita em escamas brutas foi de 98,81%. Na determinação da massa do precipitado, não houve interação entre os teores de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e os valores de pH (P = 0,73). As diferentes concentrações de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> influenciaram (P < 0,01) na formação da massa do precipitado bruto, assim a formação do precipitado bruto foi maior quando utilizado os teores de 1 e 5% que em 10%. Os valores de pH também apresentaram diferenças significativas entre si (P < 0,001), apresentando maior efeito na obtenção do precipitado bruto em pH 9,0 e 10,0 quando

comparado aos valores de pH 7,0 e 8,0. No ensaio de solubilidade a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  nos valores de pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 foram respectivamente 58,910; 13,401; 1,589; 0,995; 0,778g L<sup>-1</sup> o que significa solúvel em meio ácido. Na composição mineral do precipitado bruto os elementos predominantes são cálcio e fósforo. Houve diferença significativa (P = 0,003) entre as condições de precipitação P1, P2, P3 e P4. Os teores de  $\text{CaCO}_3$  foram superiores em P3 e P4, com valores médios respectivos 77,53 e 84,94%, quando comparados com P1 e P2. Este protocolo possibilitou a precipitação do  $\text{CaCO}_3$  bruto obtido de escamas de tilápia-do-Nilo, como perspectiva de fonte de matéria-prima na elaboração de cremes dentais e repositores de cálcio pertinentes a indústria farmacêutica.

**Palavras-chave:** Hidroxiapatita. Pescado. Fluorescência em raios X. Precipitado bruto.



Nile tilapia scale: mineral composition, quantification of calcium hydroxyapatite and characterization of calcium carbonate gross precipitated.

## ABSTRACT

The high consumption of fish has caused concern in the environmental sector due to the large amount of waste generated, as example the scales. These consist mainly of organic matter, collagen, and an inorganic matrix, called hydroxyapatite which can be natural source of calcium. The aim of this work was to evaluate the mineral composition, the quantification of calcium hydroxyapatite and develop a protocol for precipitation and characterization of calcium carbonate from the Nile tilapia scales (*Oreochromis niloticus*), from the fish processing industry. For quantification of mineral composition of crude scales, used a technique of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma source, brand, model Shimadzu ICPE-9000<sup>®</sup>. The quantification of calcium hydroxyapatite was held by x-ray fluorescence (XRF), EDX-7000<sup>®</sup> model. In the protocol of precipitation evaluated the best concentration of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ideal pH, using a factorial (3 x 4), were the CaCO<sub>3</sub> concentrations in 1, 5 and 10% (m/v) and pH values (7.0; 8.0; 9.0 and 10.0) in constant temperature to 25°C with ten repetitions, in 95% confidence interval. For the characterization of the precipitate the analytical parameters were determination of the solubility and mineral makeup. The mineral composition of the gross mass of the precipitate was determined by XRF then held the stoichiometric calculation for the quantification of CaCO<sub>3</sub> content. Assigned to different conditions of precipitation when used 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and pH 9.0 (P1), 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and pH 10.0 (P2), 5% of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and pH 9.0 (P3), 5% of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and pH 10.0 (P4). Crude scales submitted mostly in its composition the levels of calcium and phosphorus in the respective values of 116.85 and 60.93g kg<sup>-1</sup>. The average grade calculated as hydroxyapatite in crude scales was 98.81%. In the determination of the mass of the precipitate, there was no interaction between the levels of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and pH values (P = 0.73). The different concentrations of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> influenced (P < 0.01) in the formation of the gross mass of the precipitate, thus the formation of the crude precipitate was higher when used the levels 1 and 5% than 10%. The pH also presented significant differences between them (P < 0.001), showing greater effect in obtaining the precipitate at pH 9.0 and 10.0 gross when compared to pH 7.0 and 8.0. In the solubility of Ca<sup>2+</sup> concentration in pH 2.0; 3.0; 4.0; 5.0 and 6.0 were respectively 58.910; 13.401; 1.589; 0.995; 0.778g L<sup>-1</sup> what means soluble in acid medium. On the mineral composition of the gross precipitate the predominant elements are the calcium and phosphorus. There was significant difference (P = 0.003) between the precipitation conditions

P1, P2, P3 and P4. Contents of  $\text{CaCO}_3$  were superior in P3 and P4, with respective average values 77.53 and 84.94% compared to P1 and P2. This protocol enabled the precipitation of  $\text{CaCO}_3$  crude obtained from scales of Nile tilapia, as prospect of source of raw material in the making of toothpastes and calcium repositories relevant to the pharmaceutical industry.

Keywords: Hydroxyapatite. Fish. X-ray fluorescence. Crude precipitate.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Composição química determinada por absorção atômica ICP-9000® em escamas brutas de tilápia-do-Nilo e legislação vigente.....	25
Tabela 2	- Componentes determinados em amostra bruta das escamas de tilápia-do-Nilo, por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.....	26
Tabela 3	- Teor de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ calculado e minerais em amostra bruta das escamas de tilápia-do-Nilo, determinado por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.....	27
Tabela 4	- Análise de variância (ANOVA) para os valores médios da massa do precipitado de $\text{CaCO}_3$ (g), em função da concentração do $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e valores de pH.....	27
Tabela 5	- Composição da massa (%) dos minerais em amostras do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, elaborado nas condições de P1, determinado por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.....	32
Tabela 6	- Teor de $\text{CaCO}_3$ calculado em amostras do precipitado bruto, a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, obtido nas condições de P1, determinados por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.....	32
Tabela 7	- Composição da massa (%) dos minerais em amostras do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, elaborado nas condições de P2, determinado por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.....	33
Tabela 8	- Teor de $\text{CaCO}_3$ calculado em amostras do precipitado bruto, a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, obtido nas condições de P2, determinados por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.....	33
Tabela 9	- Composição da massa (%) dos minerais em amostras do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, elaborado nas condições de P3, determinado por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.....	34
Tabela 10	- Teor de $\text{CaCO}_3$ calculado em amostras do precipitado bruto, a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, obtido nas condições de P3,	

	determinados por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.....	34
Tabela 11	- Composição da massa (%) dos minerais em amostras do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, elaborado nas condições de P4, determinado por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.....	35
Tabela 12	- Teor de $\text{CaCO}_3$ calculado em amostras do precipitado bruto, a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, obtido nas condições de P4, determinados por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.....	35
Tabela 13	- Análise de variância (ANOVA) para os valores médios do teor de $\text{CaCO}_3$ (%) calculado, em função da concentração do $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e valores de pH.....	36

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Simulação computacional da estrutura da hidroxiapatita (MENÉNDEZ-PROUPIN <i>et al.</i> , 2011).....	17
Figura 2	- Estrutura química do CaCO <sub>3</sub> .....	18
Figura 3	- Ilustração da estrutura da aragonita (ortorrômbico) (a) e calcita (romboédrica) (b).....	19
Figura 4	- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da aragonita (a), características morfológicas de agulhas entrelaçadas (BESSLER; RODRIGUES, 2008). MEV da calcita (b) com predomínio da estrutura romboédrica.....	19
Figura 5	- Fluxograma da determinação do CaCO <sub>3</sub> a partir das escamas de tilápia-do-Nilo.....	22
Figura 6	- Representação da determinação do CaCO <sub>3</sub> a partir das escamas de tilápia-do-Nilo: Ataque ácido das escamas (1); Precipitação química (2) e Massa do precipitado bruto de CaCO <sub>3</sub> (3).....	23
Figura 7	- Espectro médio de raios X em amostragem bruta das escamas de tilápia-do-Nilo, utilizando o canal de Al-U (50 keV).....	25
Figura 8	- Espectro médio de raios X em amostragem bruta das escamas de tilápia-do-Nilo, utilizando o canal Na-Sc (15 keV).....	26
Figura 9	- Valores médios do precipitado de CaCO <sub>3</sub> em função das diferentes concentrações de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	28
Figura 10	- Valores médios do precipitado bruto de CaCO <sub>3</sub> em função dos valores de pH.....	28
Figura 11	- Imagem da solubilidade do precipitado bruto de CaCO <sub>3</sub> em diferentes valores de pH.....	29
Figura 12	- Valor de cálcio do precipitado bruto de CaCO <sub>3</sub> determinados em diferentes valores de pH.....	29
Figura 13	- Espectro médio de raios X da amostra do precipitado bruto elaborado nas condições de P1, P2, P3 e P4, a partir das escamas de tilápia-do-Nilo utilizando o canal Al-Ur (50 keV).....	30
Figura 14	- Espectro médio de raios X da amostra do precipitado bruto elaborado nas condições de P1, P2, P3 e P4, a partir das escamas de tilápia-do-Nilo utilizando o canal Na-Sc (15 keV).....	31

Figura 15 - Teor médio de  $\text{CaCO}_3$  calculado em amostras do precipitado bruto. Valores seguidos da mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade..... 36

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1	A tilápia-do-Nilo ( <i>Oreochromis niloticus</i> ).....	17
2.2	A hidroxiapatita de cálcio $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ .....	17
2.3	O elemento cálcio e o sal carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ).....	18
2.4	Aplicações para o precipitado de $CaCO_3$ .....	19
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1	Local e matéria-prima.....	20
3.2	Composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo .....	20
3.2.1	Composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo determinado por ICPE-9000 <sup>®</sup> .....	20
3.2.2	A quantificação da $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ em escamas de tilápia-do-Nilo determinado por XRF.....	20
3.3	Obtenção da massa do precipitado bruto de $CaCO_3$ em função do reagente $Na_2CO_3$ e pH.....	21
3.4	A caracterização do precipitado bruto de $CaCO_3$ obtido a partir das escamas de tilápia-do-Nilo.....	23
3.4.1	Determinação da solubilidade do precipitado bruto de $CaCO_3$ .....	23
3.4.2	Caracterização do precipitado bruto de $CaCO_3$ por XRF a partir das escamas de tilápia-do-Nilo.....	24
4	RESULTADOS.....	24
4.1	Composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo determinado por ICPE-9000 <sup>®</sup> .....	24
4.2	Composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo determinado por XRF.....	25
4.3	Obtenção da massa do precipitado bruto de $CaCO_3$ em função do reagente $Na_2CO_3$ e pH.....	27
4.4	Determinação da solubilidade do precipitado bruto do $CaCO_3$ obtido em pH.....	

	9,0 e teor de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ a 5%.....	29
4.5	Caracterização do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ obtido a partir nos valores de pH (9,0 e 10,0) e teores de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1 e 5%).....	30
5	DISCUSSÃO.....	37
5.1	Composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo determinado por ICPE-9000 <sup>®</sup> .....	37
5.2	Composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo determinado por XRF.....	37
5.3	A obtenção da massa do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ em função do reagente $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e pH.....	38
5.4	Determinação da solubilidade do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ .....	39
5.5	A caracterização do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ por XRF obtido a partir dos valores de pH (9,0 e 10,0) e teores de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1 e 5%).....	39
6	CONCLUSÕES.....	41
7	CONSIDERAÇÕES.....	41
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42



## 1 INTRODUÇÃO

As tilápias são as espécies mais produzidas na aquicultura brasileira (FAO, 2016). Seu elevado consumo tem causado preocupação no setor ambiental, em consequência a grande quantidade de resíduos gerados como: cabeça, carcaça, pele, vísceras e escamas (FRANCO *et al.*, 2013). De acordo com os dados da indústria de beneficiamento de pescado, na Cooperativa Agroindustrial Consolata (Copacol), são abatidos 70.000 peixes por dia representando 19,9 milhões de tilápias durante o ano de 2015. Considerando que diariamente são abatidas 35 t de peixes, resultaria em média 22,75 t de resíduos, sendo que 1% destes (227,5 kg dia<sup>-1</sup>) representa as escamas.

Os impactos ambientais negativos, provocados pela presença destes resíduos, podem ser considerados significativos, portanto há necessidade de estudos sobre o aproveitamento a fim de minimizar os problemas ambientais e agregar valor à cadeia produtiva da tilapicultura. Segundo FELTES *et al.* (2010) são várias as alternativas para o aproveitamento dos resíduos no processamento do pescado. SANTOS *et al.* (2009) utilizaram escamas de *Leporinus elongatus* como adsorventes de metais, e foram removidos 59,34% de íons Cu (II) presentes nas soluções aquosas, considerado este material *in natura* satisfatório no processo de adsorção. As escamas podem apresentar outras formas de reaproveitamento, servindo de adubo orgânico, apresentando resultados positivos por apresentarem elevados teores de ferro, cálcio, fósforo, potássio, magnésio, manganês e nitrogênio (ARRUDA *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2012; BRUNO *et al.*, 2013).

O reaproveitamento das escamas, além de reduzir impactos no sistema de efluentes, favorece sua comercialização e valorização. No que tange à ação socioeconômica, a participação pode ter crédito para geração de emprego e no âmbito da inovação tecnológica à disposição da sociedade, como referência em pesquisa e objeto de utilização para as cadeias produtivas.

As escamas das tilápias são do tipo cicloide, normalmente finas e subcirculares. São constituídas por uma fase inorgânica, a hidroxiapatita, rica em cálcio e uma fase orgânica composta principalmente por colágeno (BIGI *et al.*, 2001). Estas moléculas estão em abundância nas escamas e podem ser exploradas para tecnologias de reaproveitamento (MOURA, 2011).

A hidroxiapatita de cálcio possui a estrutura formada por fosfato de cálcio cristalino representada pela fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , raramente encontrada de forma livre na natureza, é a principal fonte de cálcio nas escamas (AZEVEDO; STRECKER; GORGULHO, 2015). Estudos evidenciam utilização de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  para remoção de cobre (II) em meio aquoso por substituições isoformas catiônicas e aniônicas (SANTOS *et al.*, 2009).

Outras aplicações como a utilização para liberação prolongada em herbicidas (VIEIRA *et al.*, 2014), assim como alternativa para produção de biomateriais (SANTOS *et al.*, 2015).

O cálcio, derivado da  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , pode ser obtido na forma de carbonato ( $\text{CaCO}_3$ ) por precipitação química, e utilizado como alternativa de matéria-prima para preparações farmacêuticas sólidas, preparações dentais e medicinais (MURAKAMI *et al.*, 2007). Basicamente este elemento é indispensável para mineralização óssea (HILMAN *et al.*, 1996.; SANTANA *et al.*, 2007). O  $\text{CaCO}_3$  é o mais importante dentre os diversos tipos de sais de cálcio, pois apresenta maior teor de cálcio elementar (SOUZA *et al.*, 2012).

Para a determinação do cálcio em forma elementar ou na forma de carbonato, são várias as possibilidades analíticas. Destaca-se a espectrometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a difração em raios X e a emissão de fluorescência em raios X -XRF. (GOLDBERG *et al.*, 2007; INGERLE *et al.*, 2016; PEREIRA *et al.*, 2016).

Espera-se que este estudo possa contribuir no aproveitamento dos resíduos de tilápia-do-Nilo, para a elaboração de produtos com valores agregados, minimizando a ocorrência destes resíduos no meio ambiente e como referência à pesquisa em aquicultura. Desta forma o objetivo deste trabalho foi avaliar a composição mineral, a quantificação da hidroxiapatita de cálcio e desenvolver um protocolo para precipitação e caracterização do carbonato de cálcio a partir das escamas de tilápia-do-Nilo (*Oreochromis niloticus*), provindo da indústria de beneficiamento de pescado.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 A tilápia-do-Nilo (*Oreochromis niloticus*)

A tilápia-do-Nilo é uma espécie nativa do continente africano, sua introdução no Brasil aconteceu no ano de 1971. Estas são de características neotropicais de água doce, sendo mais produzidas em sistemas intensivos. Sua alta produção é justificada por apresentar boa conversão alimentar, crescimento rápido, ciclo de produção curto, resistente às doenças e fácil adaptação de cultivo em várias regiões do país, assim também por suas características organolépticas desejáveis e inexistência de mioceptos intramusculares que leva a maior apreciação entre os consumidores (MARTINEZ-PORCHAS *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2011).

### 2.2 A hidroxiapatita de cálcio [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ]

A hidroxiapatita é um mineral da família das apatitas, geralmente descrita pela fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . É pertencente a um sistema de arranjo hexagonal, contendo 10 íons de cálcio, caracterizado a uma simetria perpendicular em três eixos formando ângulos de  $120^\circ$  (Figura 1).

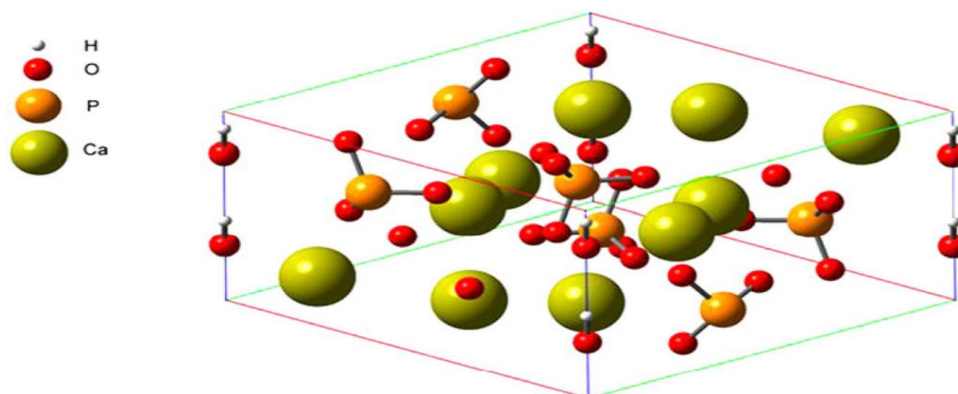


Figura 1. Simulação computacional da estrutura da hidroxiapatita (MENÉNDEZ-PROUPIN *et al.*, 2011).

A  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  apresenta grande importância por ser um composto biocompatível nos sistemas biológicos, não é carcinogênica e nem alergênica (COSTA *et al.*, 2009; AZEVEDO, STRECKER; GORGULHO 2015). Esta biomolécula tem sido objeto de estudo de vários autores. SANTOS *et al.* (2015) extraíram a hidroxiapatita a partir da casca do ovo de galinha. ANDRADE *et al.* (2016) utilizaram o pó de hidroxiapatita, para produzir nanopartículas de prata-hidroxiapatita, no desenvolvimento de biomateriais antibacterianos. MIHAILESCU *et al.* (2016) estudaram a utilização desta biomolécula em revestimento para

implantes de uso odontológico. HUANG, HSIAO e CHAI (2011) estudaram a extração por método enzimático para produção de osso artificial. KONGSRI *et al.* (2013) evidenciaram que os nanocristais de hidroxiapatita, a partir das escamas de peixes, são eficientes como adsorventes naturais para remoção de selênio em solução aquosa.

### 2.3 O elemento cálcio e o sal $\text{CaCO}_3$

O elemento cálcio pertence ao grupo dos metais alcalino-terrosos, com ponto de fusão de  $845^\circ\text{C}$ , em solução aquosa forma o cátion cálcio (II),  $\text{Ca}^{2+}$  (VOGEL, 1981), sendo essencial à saúde óssea, pois sua falta pode provocar patologias, como exemplo a osteoporose, que pode ser definida como depleção da massa óssea. Alimentos ricos em cálcio são: leites, derivados lácteos e vegetais de folhas verdes (CAROLI *et al.*, 2011).

Os sais de cálcio em forma de carbonato é representado pela fórmula  $\text{CaCO}_3$  (Figura 2). Este pode ser encontrado na forma natural (CCN) ou precipitado (CCP). O primeiro é moído e separado por granulometria e o segundo é obtido por processo químico tornando em uma estrutura cristalina, pelo método conhecido como carbonatação.

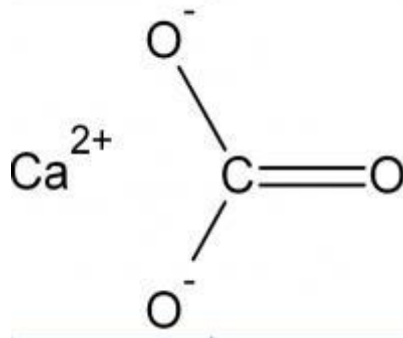


Figura 2. Estrutura química do  $\text{CaCO}_3$ .

O  $\text{CaCO}_3$  pode ser precipitado em soluções aquosas, apresentando propriedades físicas e formas diferenciadas (Figura 3). A presença da estrutura romboédrica é mais comum na forma CCN, entretanto a forma de CCP apresenta diferentes características morfológicas que depende das condições do processo e tamanho das partículas (MARZO; PONS; MERKOÇI, 2012). As Figuras 3 e 4 apresentam a microscopia eletrônica da aragonita e calcita, respectivamente.

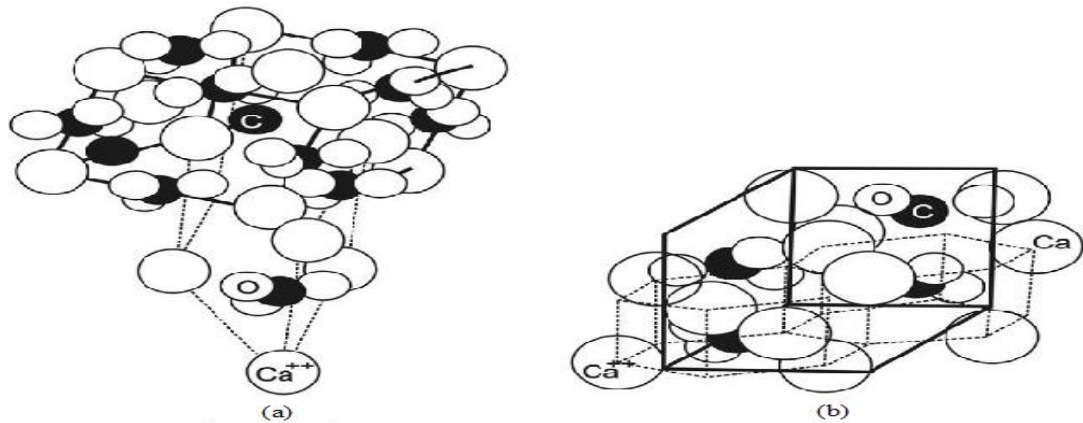


Figura 3. Estrutura da aragonita -ortorrômbico(a) e calcita -romboédrica (b) (BERISTAIN; BARRERA; CANADELL, 2016).

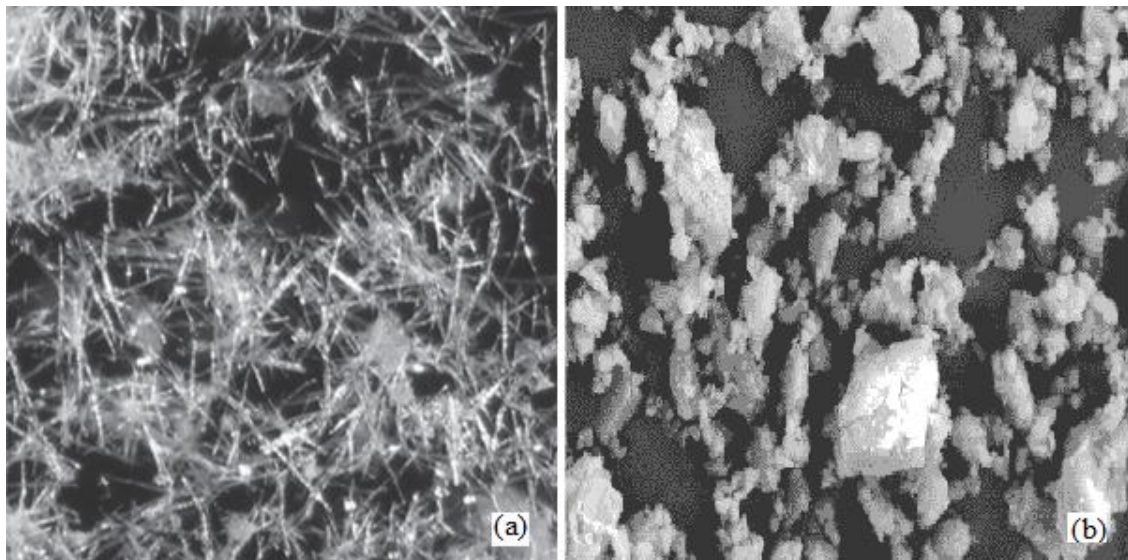


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da aragonita (a), características morfológicas de agulhas entrelaçadas (BESSLER; RODRIGUES, 2008). MEV da calcita (b) com predomínio da estrutura romboédrica (OLIVEIRA; MARTINS, 2009).

#### 2.4 Aplicações para o precipitado de CaCO<sub>3</sub>

As aplicações para o precipitado de CaCO<sub>3</sub> apresentam grande potencial nas indústrias químicas e farmacêuticas. Nas indústrias químicas, podem servir de matéria-prima nas unidades processadoras de plásticos e papel. Na atividade farmacêutica é exclusivo nas linhas de cremes dentais, utilizado como abrasivo, no qual, age durante a escovação aumentando o atrito com os dentes, promovendo a esfoliação e auxiliando na eliminação da placa bacteriana. Estudos avaliaram diversas formas dos sais de CaCO<sub>3</sub> para remoção de manchas dentárias (MATHESON *et al.*, 2005; JOINER, 2006). Como repositores, seu uso é indicado no tratamento de hipocalcemia e como complemento na para prevenção da osteoporose. Muitas

preparações de cálcio, como repositores, estão disponíveis no mercado e a mais importante é em forma de carbonato (HELLER *et al.*, 1999). Outros sais de cálcio também são estudados, no intuito de melhorar a absorção destes no intestino. KRESSEL; WOLTERS, HAHN (2010) avaliaram diferentes sais de cálcio, com melhor solubilidade em água para fortificação em bebidas, na intenção de aumentar a ingestão diária de cálcio e concluíram que os sais orgânicos como citrato e lactato de cálcio são os mais adequados para utilização em soluções aquosas, por apresentarem melhor solubilidade em água.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Local e matéria-prima**

Os ensaios foram realizados no laboratório da bioquímica do Centro Universitário Fundação Assis Gurgacz (FAG), no período de setembro de 2014 a agosto de 2015.

As escamas de tilápia-do-Nilo foram amostradas em uma unidade industrial de filetagem de peixes no município de Nova Aurora, PR, Brasil. Posteriormente, foram submetidas à secagem em estufa de circulação forçada de ar, a  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 24 h, no laboratório da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), no *Campus* de Marechal Cândido Rondon, PR, Brasil.

#### **3.2 Composição mineral das escamas brutas de tilápia-do-Nilo**

##### **3.2.1 Composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo determinado por ICPE-9000<sup>®</sup>**

A caracterização mineral das escamas de tilápia-do-Nilo por ICPE-9000<sup>®</sup> foi realizado no laboratório no Laboratório de físico-química da A3Q, acreditado pela CGCRE/INMETRO de acordo com a ABNT ISO/IEC 17025:2005, sob o número CRL 0298, e determinado por espectrometria de emissão atômica, modelo ICPE-9000<sup>®</sup> da marca Shimadzu, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW), método 3120 B (AOAC, 2012).

##### **3.2.2 A quantificação da $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ em escamas de tilápia-do-Nilo determinado por XRF.**

A quantificação da  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  em escamas brutas de tilápia-do-Nilo foi realizada no laboratório da empresa Shimadzu do Brasil, em São Paulo, SP, utilizando o instrumento analítico espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-7000<sup>®</sup>, de acordo com o manual de instrução (SHIMADZU, 2010). Para o

procedimento, utilizou-se uma fonte de raios X de ródio (Rh) em atmosfera a vácuo, com um colimador de 10 mm, tempo de contagem de 100 s e faixa de energia do canal do analito Al-U de 50 mil elétrons-volts (keV) e do Na-Sc de 15 keV. Mediu-se a massa das escamas brutas, utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUX, em 5g. Posteriormente, foram acondicionadas no interior do porta-amostra e expostas aos raios X, para detecção do espectro característico de cada um dos elementos presentes, identificados com o auxílio do software do equipamento. Para a realização da quantificação dos elementos presentes nas escamas de tilápia-do-Nilo, foi utilizado o método dos parâmetros fundamentais que permite calcular a concentração do analito a partir da intensidade da linha de emissão e valores tabelados de três parâmetros fundamentais como, a distribuição espectral primária (fonte), o coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa) e o rendimento de fluorescência. Ao analisar uma amostra de matriz conhecida, o método permite obter uma curva de sensibilidade do equipamento para cada analito que estabelece correlação entre a intensidade fluorescente teórica e a obtida experimentalmente para cada elemento.

O teor de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  foi obtido a partir das concentrações dos elementos determinados em escamas de tilápia-do-Nilo, com posterior aplicação do cálculo estequiométrico realizado pelo software do próprio equipamento.

### **3.3 Obtenção da massa do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ em função do reagente $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e pH**

O processo de obtenção da massa do precipitado bruto do  $\text{CaCO}_3$  em tilápia-do-Nilo encontra-se na Figura 5. A metodologia adotada seguiu a recomendação modificada do método titulométrico de complexação da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1980).

Para o procedimento de obtenção da massa do precipitado bruto, aplicou-se um modelo fatorial (3x4), considerando como variável independente as concentrações de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em 1, 5 e 10% (m/v) e o pH nos valores de 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0. A variável dependente foi a massa do precipitado bruto com dez repetições, considerando um intervalo de confiança de 95%. No ensaio, 30 g de escamas foram digeridas em 0,400 L de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a 6,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Dividiu-se o produto da digestão em quatro partes iguais, em que em parte o pH foi ajustado de 7,0 até 10,0, com solução de NaOH a 50%. O produto de cada uma das partes, com valores de pH característicos, foi fracionado em três diferentes tubos de ensaio, juntamente com a solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nas concentrações de 1, 5 e 10%, respeitando a proporção, em mililitros, de 2:2 (v/v). A solução permaneceu em repouso por 1 h, até a completa sedimentação do precipitado. Posteriormente, o material foi filtrado com auxílio de

uma bomba a vácuo, secado em estufa até peso constante; determinou-se a massa do precipitado bruto (g), utilizando a balança analítica da marca Gehaka Ag-200. O filtrado foi diluído em água fria, posteriormente neutralizado com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) até pH 7,0, armazenado em bomba polipropileno com capacidade de 5 litros e coletado por uma empresa especializada no descarte de resíduos químicos (BRASIL, 2011).

Os valores médios dos ensaios foram submetidos ao teste de Levene e análise de variância (ANOVA), seguido por teste de Tukey a 5% de significância, utilizando o software *STATISTICA*® 7.1 (STATSOFT, 2005), sob o domínio da Unioeste, conforme a licença de utilização número 0607a.

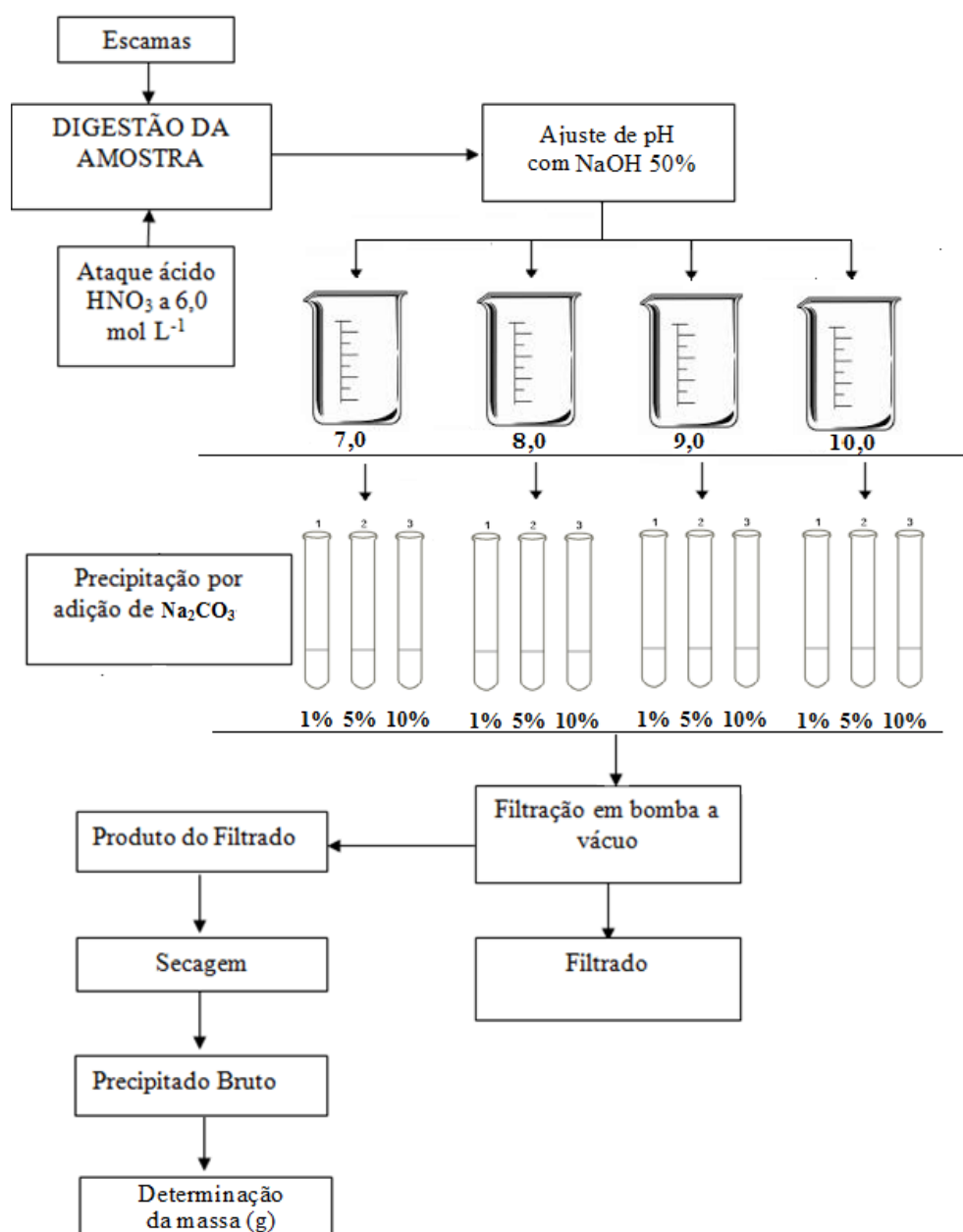


Figura 5. Fluxograma da determinação do  $\text{CaCO}_3$  a partir das escamas da tilápia-do-Nilo.



A Figura 6 ilustra o processo de precipitação da massa bruta de  $\text{CaCO}_3$  extraída a partir das escamas de tilápia-do-Nilo. O processo se resume basicamente em três etapas. A primeira etapa ocorre o ataque ácido das escamas até completa dissolução. Posteriormente a solução obtida é neutralizada com NaOH e precipitada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . O material precipitado é filtrado para recuperação da biomassa formada.

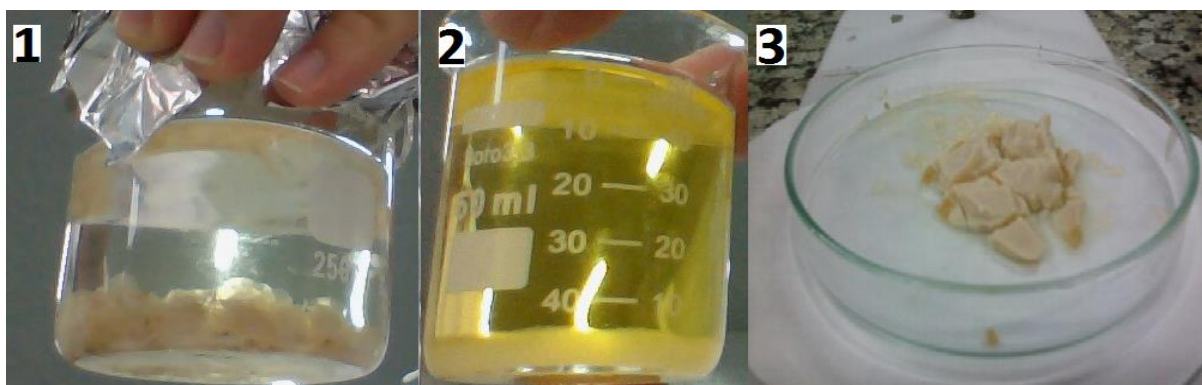


Figura 6. Representação da determinação do  $\text{CaCO}_3$  a partir das escamas de tilápia-do-Nilo: Ataque ácido das escamas (1); Precipitação química (2) e Massa do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  (3).

### 3.4 A caracterização do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ obtido a partir das escamas de tilápia-do-Nilo

Na etapa de caracterização do precipitado bruto, foram determinadas a solubilidade, a composição mineral por (XRF) e o teor de  $\text{CaCO}_3$  médio calculado por processo estequiométrico.

#### 3.4.1 Determinação da solubilidade do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$

A determinação da solubilidade do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  foi realizada no Laboratório de físico-química do Laboratório de Análises de Qualidade, Alimento, Ambiente e Água (A3Q). Para a realização do teste, o precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  foi elaborado nas condições de 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pH 9,0. A massa do precipitado bruto (g) foi submetida em soluções aquosas (mL) com pH controlado de 2,0 até 6,0 em tubos de ensaio a 25°C na proporção 1:4, respectivamente, para avaliar a concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  nos diferentes valores de pH. O teor de cálcio foi determinado por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado, da marca Shimadzu, modelo ICPE-9000<sup>®</sup>, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW), método 3120 B (AOAC, 2012).

### **3.4.2 Caracterização do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ por XRF a partir das escamas de tilápia-do-Nilo**

Após os ensaios de obtenção da massa do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$ , fixaram-se os teores de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em 1 e 5% e o pH nos valores de 9,0 e 10,0. As seguintes condições de precipitação foram: 1% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pH 9,0 (P1), 1% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pH 10,0 (P2), 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pH 9,0 (P3), 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pH 10,0 (P4).

A caracterização mineral do precipitado bruto foi realizada no laboratório da empresa Shimadzu do Brasil, em São Paulo, SP, utilizando o instrumento analítico espectrômetro de fluorescência de raios X, por energia dispersiva modelo EDX-7000<sup>®</sup>, de acordo com protocolo de instrução SHIMADZU (2013). O procedimento foi realizado em triplicata e utilizou-se uma fonte de raios X de Rh, com um colimador de 10 mm, tempo de contagem de 100 s e faixa de energia do Al-U (50keV) e do Na-Sc (15keV), a vácuo. Mediu-se a massa do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  em 10 g, utilizando a balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUX e colocou-se no interior do porta-amostra do equipamento. Com o auxílio do software, detectaram-se o espectro característico de cada um dos elementos presentes. Para a quantificação dos elementos, empregou-se o método dos parâmetros fundamentais. O teor de  $\text{CaCO}_3$  foi obtido a partir das concentrações dos elementos determinados no precipitado, com posterior aplicação do cálculo estequiométrico realizado pelo software do próprio equipamento.

Os valores médios dos teores de  $\text{CaCO}_3$  foram submetidos ao teste de Levene e à análise de variância (ANOVA), seguidos pelo teste de Tukey a 5% de significância, utilizando o software *STATISTICA*<sup>®</sup> 7.1 (STATSOFT, 2005), sob o domínio da Unioeste, conforme a licença de utilização número 0607a.

## **4 RESULTADOS**

### **4.1 Composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo determinado por ICPE-9000<sup>®</sup>**

Determinaram-se os valores para os elementos quantificados, conforme apresentados na Tabela 1. Dentro da classe dos metais observa-se a predominância de Ca e P nas quantidades de 116.845,90 e 60.932,90 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Considerando a inexistência de legislação específica para contaminantes em escamas do pescado os metais tóxicos apresentaram concentrações abaixo dos valores máximos permitidos das legislações do Brasil Decreto n° 55.871, de 26 de março de 1965; Agência Nacional de Vigilância Sanitária

(ANVISA). Portaria n° 685, de 27 de agosto de 1998 e Food and Agriculture Organization of the United Nation (FAO).

Tabela 1. Composição química determinada por absorção atômica ICP-9000® em escamas brutas de tilápia-do-Nilo e legislação vigente.

Metais	mg kg <sup>-1</sup>	BRASIL (1965) mg kg <sup>-1</sup>	BRASIL (1998) mg kg <sup>-1</sup>	FAO (1992) mg kg <sup>-1</sup>
Ca	116.845,90	-	-	-
P	60.932,90	-	-	-
Na	1.872,25	-	-	-
Mg	1.532,25	-	-	-
K	106,63	-	-	-
Zn	34,94	50,00	50,00	50,00
Fe	18,64	-	-	-
B	14,25	-	-	-
Cu	<0,01	30,00	30,00	30,00
Cr	<0,01	0,10	0,10	12,00
Pb	<0,01	2,00	2,00	6,00
Se	<0,001	-	-	-
Cd	<0,001	1,00	1,00	1,00
Hg	<0,001	0,50	1,00	-
Ar	<0,001	1,00	-	-

#### 4.2 A composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo determinado por XRF

De acordo com as Figuras 7 e 8 são apresentados os espectros XRF das escamas brutas de tilápia-do-Nilo, respectivamente alinhados nos canais Al-U e Na-Sc. O espectro indica presença de Ca como componente principal, representado pela alta intensidade nas faixas de energia de 3,70 e 3,69 KeV. Além da presença de Ca destaca-se também o elemento P na faixa de energia de 2,01 KeV.

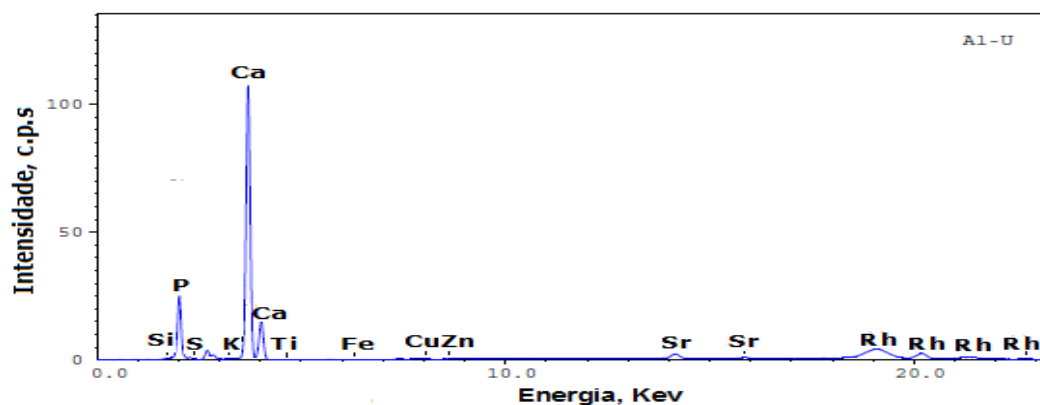


Figura 7. Espectro médio de raios X em amostragem das escamas brutas de tilápia-do-Nilo, utilizando o canal de Al-U (50 keV).

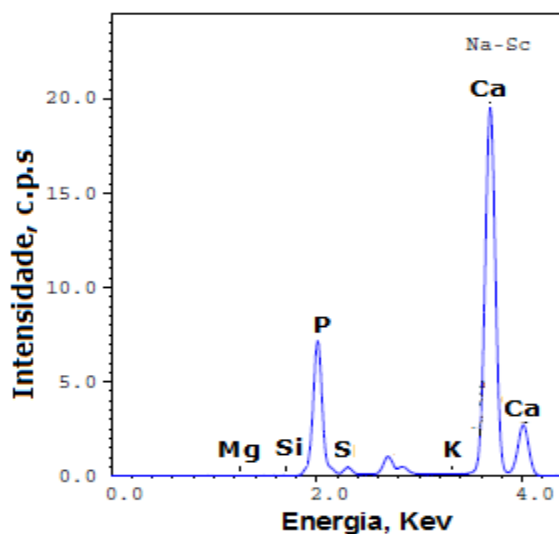


Figura 8. Espectro médio de raios X em amostragem das escamas brutas de tilápia-do-Nilo, utilizando o canal Na-Sc (15 keV).

Observa-se, na Tabela 2, a predominância dos teores de Ca e P determinados por XRF. O teor de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  calculado (Tabela 3), foi de aproximadamente 98% da composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo. Observa-se também nas Tabelas 2 e 3, a presença de outros elementos nas escamas de forma minoritária, como enxofre (S), magnésio (Mg), estrôncio (Sr), titânio (Ti), potássio (K), silício (Si), ferro (Fe), zinco (Zn) e cobre (Cu).

Tabela 2. Componentes determinados em escamas brutas de tilápia-do-Nilo, por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.

Componente determinado	Teor médio (%)	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Amplitude
Ca	78,66	0,0663	78,552	78,729	0,177
P	19,28	0,0412	19,231	19,344	0,113
S	0,74	0,011	0,723	0,752	0,029
Mg	0,62	0,0151	0,602	0,643	0,041
Sr	0,19	0,0012	0,185	0,188	0,003
Ti	0,14	0,0015	0,134	0,138	0,004
K	0,13	0,0025	0,126	0,132	0,006
Si	0,09	0,0075	0,078	0,097	0,019
Fe	0,06	0,0014	0,058	0,061	0,003
Zn	0,05	0,0009	0,054	0,056	0,002
Cu	0,04	0,0015	0,042	0,046	0,004

Tabela 3. Teor de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  calculado e minerais em escamas brutas de tilápia-do-Nilo, determinado por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.

Componente calculado	Teor médio (%)	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Amplitude
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	98,81	0,0193	98,785	98,834	0,049
S	0,47	0,0069	0,458	0,476	0,018
Mg	0,4	0,0099	0,385	0,412	0,027
K	0,07	0,0013	0,074	0,077	0,003
Sr	0,07	0,0005	0,071	0,072	0,001
Si	0,06	0,0033	0,053	0,061	0,008
Ti	0,05	0,0024	0,049	0,055	0,006
Fe	0,02	0,0005	0,023	0,024	0,001
Zn	0,02	0,0004	0,021	0,022	0,001
Cu	0,02	0,0005	0,017	0,018	0,001

### 4.3 Obtenção da massa do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ em função do reagente $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e pH

A Tabela 4 apresenta a probabilidade do efeito da concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pH na formação da massa do precipitado bruto. Os teores de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e os valores de pH não interagiram entre si ( $P = 0,731$ ). Independentemente do pH, a formação da massa do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  foi influenciada por diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $P < 0,01$ ). Os valores de pH, independentemente da concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , também influenciaram na formação da massa do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  ( $P < 0,001$ ).

Tabela 4. Análise de variância (ANOVA) para os valores médios da massa do precipitado de  $\text{CaCO}_3$  (g), em função da concentração do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e valores de pH.

Efeito	Gl	SQ	QM	F	P
Concentração de $\text{Na}_2\text{CO}_3$	2	0,048	0,024	4,823	0,010
pH	3	0,202	0,067	13,519	0,000
Interação	6	0,018	0,003	0,598	0,731
Erro	108	0,537	0,005		
Total	120	0,805			

As diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  influenciaram ( $P = 0,027$ ) na obtenção da massa do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  (Figura 9). A formação da massa do precipitado bruto obtido nas concentrações de 1 e 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi superior às determinadas em 10% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

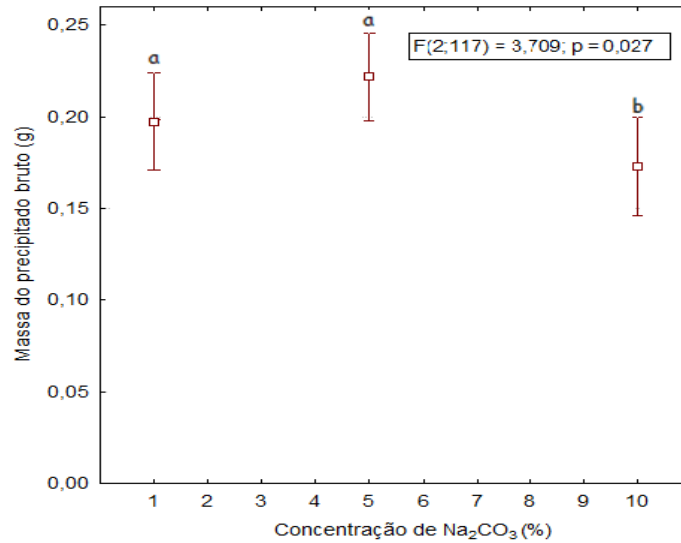


Figura 9. Valores médios do precipitado de CaCO<sub>3</sub> em função das diferentes concentrações de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Valores seguidos da mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os valores médios da massa do precipitado bruto de CaCO<sub>3</sub> sofreram influência ( $P = 0,000$ ) do pH (Figura 10). Os valores de pH considerados mais vantajosos na formação do precipitado foi em pH de, 9,00 e 10,00.

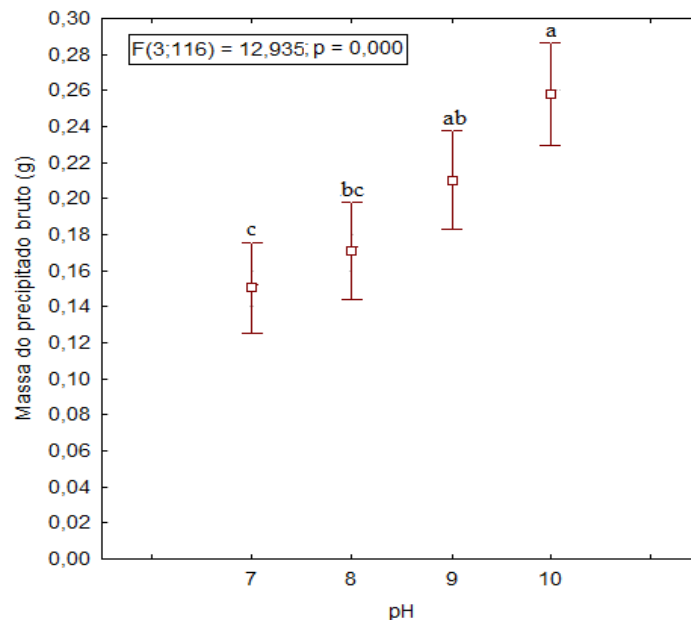


Figura 10. Valores médios do precipitado bruto de CaCO<sub>3</sub> em função dos valores de pH.

Médias seguidas por letras iguais não diferem entre si, pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

#### 4.4 Determinação da solubilidade do precipitado bruto do $\text{CaCO}_3$ obtido em pH 9,0 e teor de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ a 5%

Os carbonatos em geral são poucos solúveis em água, por apresentar baixo valor de  $K_{ps}$  (produto de solubilidade) com exceção ao  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (VOGEL, 1981).

O valor de  $K_{ps}$  do  $\text{CaCO}_3$  é de  $4,5 \times 10^{-9}$  a  $25^\circ\text{C}$ , o que representa baixa concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) dos íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{-2}$  em solução aquosa (SKOOG, 2005).

A Figura 11 ilustra a dissolução da massa do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  em cada valor de pH. A concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  nos valores de pH (2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0) em água deionizada foram: 58,910; 13,401; 1,589; 0,995; 0,778  $\text{mg L}^{-1}$  (Figura 12).

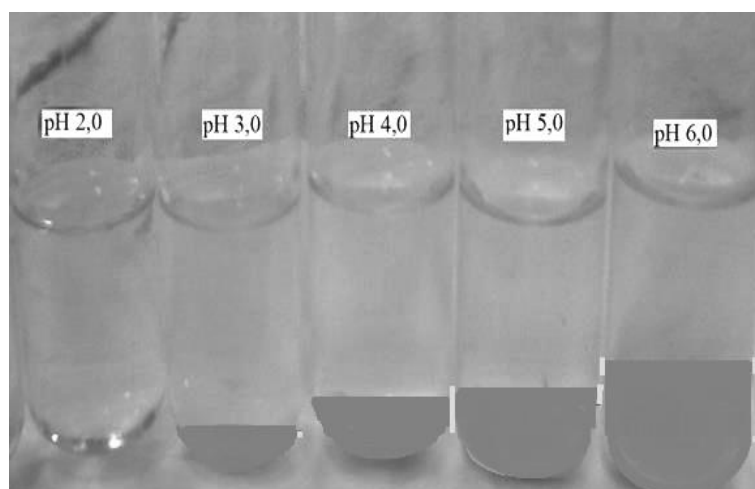


Figura 11. Imagem da solubilidade do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  em diferentes valores de pH.

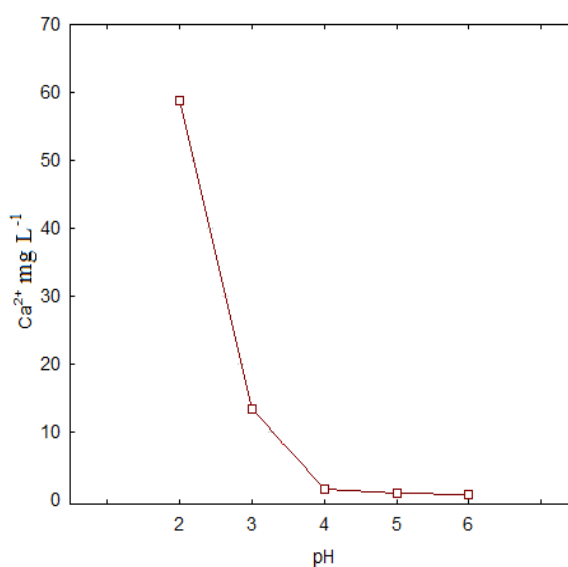


Figura 12. Valor de cálcio do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  determinados em diferentes valores de pH.

#### 4.5 Caracterização do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ obtido a partir nos valores de pH (9,0 e 10,0) e teores de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1 e 5%)

Verificam-se, na Figura 13, os espectrais médios das amostras da massa do precipitado bruto elaborado nas condições de P1, P2, P3 e P4. De acordo com as intensidades apresentadas nos gráficos em contagens por segundos (cps), referentes à massa do precipitado bruto, os principais constituintes são o cálcio e o fósforo. O Ca é representado por duas faixas espectrais, aproximadamente em 3,69 e 4,01 keV, e o P na faixa 2,01 keV, respectivamente. Estes valores correspondem exatamente à energia de transição nas camadas  $K\alpha$  e  $K\beta$  do elemento Ca, respectivamente, em 3,69 e 4,02 keV e o P em  $K\alpha$  (2,01 keV). A área total média do pico do Ca em  $K\alpha$ , utilizando o canal Na-Sc (Figura 14), nos métodos de precipitação de P1 a P4 corresponde de modo respectivo os valores de 97,06; 129,15; 178,31 e 300,18  $\text{cps}\mu\text{A}^{-1}$ .

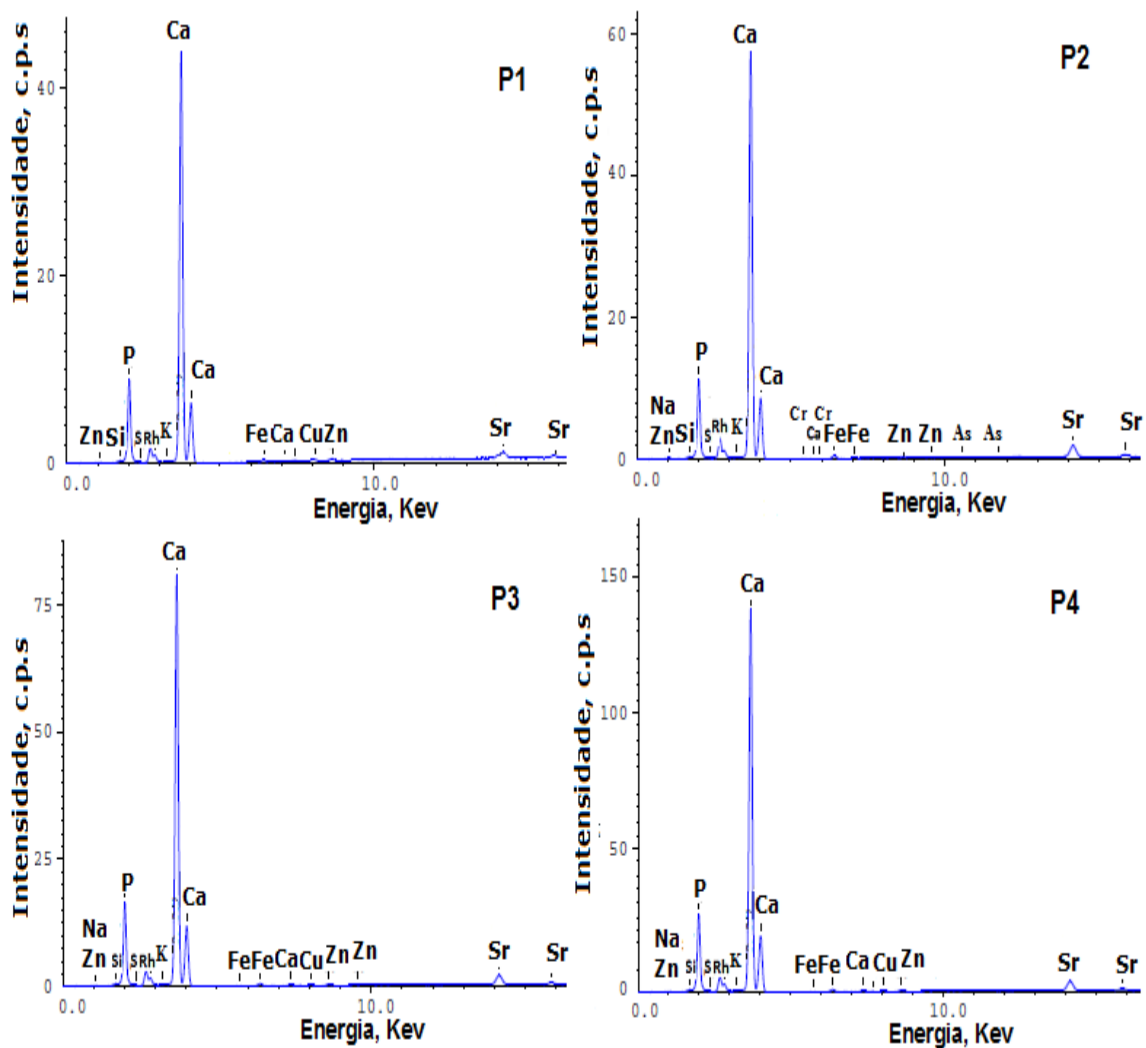




Figura 13. Espectro médio de raios X da amostra do precipitado bruto elaborado nas condições de P1, P2, P3 e P4, a partir das escamas de tilápia-do-Nilo utilizando o canal Al-U (50 keV).

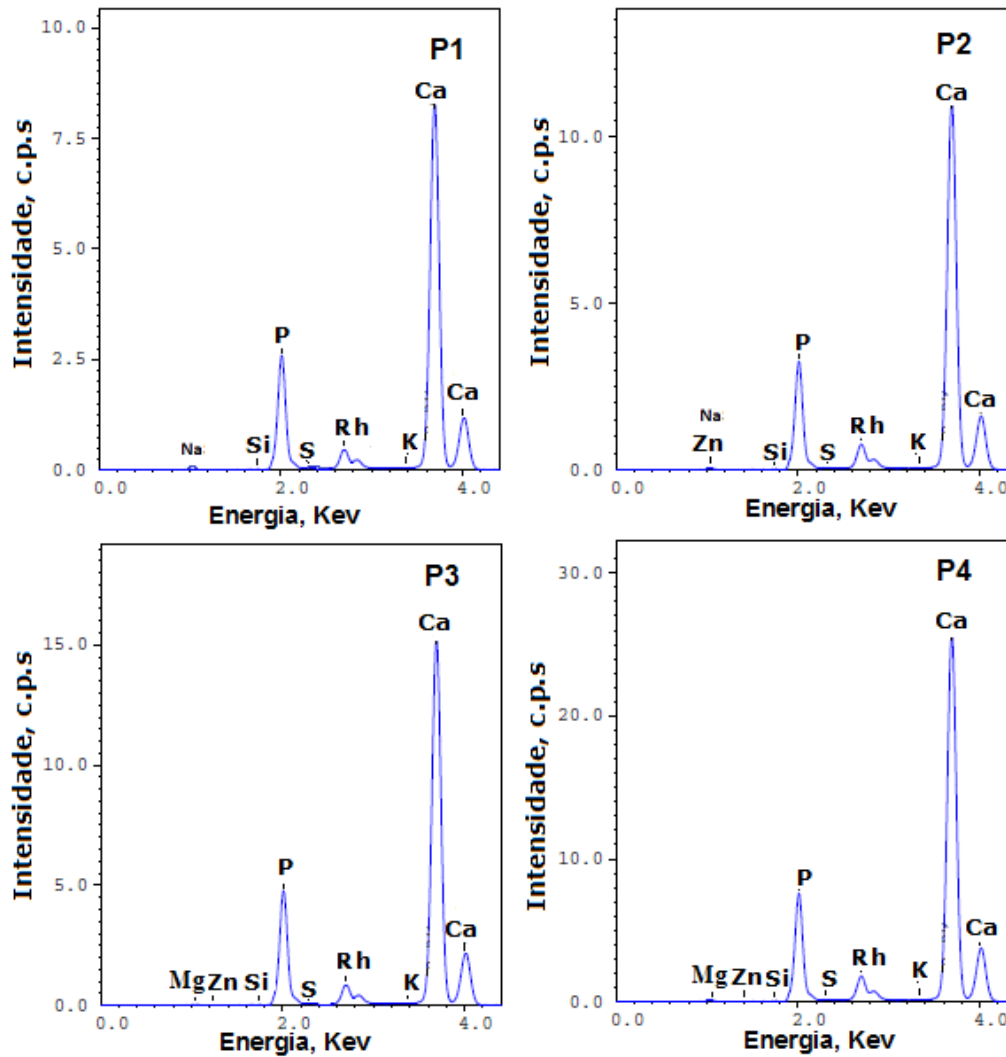


Figura 14. Espectro médio de raios X da amostra do precipitado bruto elaborado nas condições de P1, P2, P3 e P4, a partir das escamas de tilápia-do-Nilo utilizando o canal Na-Sc (15 keV).

Os valores apresentados nas Tabelas 5 e 6 estão relacionados com as intensidades ilustradas a partir das Figuras 13 e 14, quando usada para obtenção do precipitado bruto as condições de P1. O percentual médio de Ca determinado na massa do precipitado bruto foi de 42,80%, a partir deste o teor médio de  $\text{CaCO}_3$  calculado foi estimado em 57,94%. O teor de sódio apresentou-se de forma majoritária (44,18%) quanto comparado ao Ca e P. Verifica-se a presença de prata Ag e Ni, que podem ser decorrentes da contaminação dos reativos utilizados no processo de precipitação.

Tabela 5. Composição da massa (%) dos minerais em amostras do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, elaborado nas condições de P1, determinado por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.

Componente determinado	Teor médio (%)	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Amplitude
Ca	42,80	0,27	42,54	43,08	0,55
Na	44,18	0,20	44,03	44,40	0,38
P	11,62	0,09	11,52	11,68	0,16
Si	0,83	0,09	0,73	0,88	0,15
Sr	0,16	0,00	0,16	0,16	0,00
K	0,14	0,12	0,00	0,21	0,21
Fe	0,07	0,00	0,07	0,07	0,00
S	0,07	0,04	0,03	0,10	0,07
Zn	0,04	0,00	0,04	0,04	0,00
Cu	0,05	0,00	0,05	0,05	0,00
Ag	0,03	0,03	0,00	0,06	0,06
Ni	0,02	0,02	0,01	0,04	0,03

Tabela 6. Teor de  $\text{CaCO}_3$  calculado em amostras do precipitado, a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, obtido nas condições de P1, determinados por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.

Componente determinado	Teor médio (%)	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Amplitude
$\text{CaCO}_3$	57,94	0,25	57,69	58,19	0,50
Na	33,79	0,19	33,68	34,01	0,33
P	7,44	0,05	7,38	7,48	0,10
Si	0,54	0,06	0,47	0,57	0,10
K	0,08	0,07	0,00	0,12	0,12
Sr	0,07	0,00	0,07	0,07	0,00
S	0,05	0,02	0,02	0,06	0,04
Fe	0,03	0,00	0,03	0,03	0,00
Zn	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00
Cu	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00
Ag	0,02	0,01	0,00	0,03	0,03

Os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8 foram obtidos a partir das intensidades dos elementos, conforme as Figuras 13 e 14, quando utilizadas para obtenção do precipitado bruto as condições de P2. O percentual médio de Ca, determinado na massa do precipitado bruto, foi de 54,53%. A partir valor do Ca determinado, o teor médio de  $\text{CaCO}_3$  calculado foi de 68,45%. Observa-se a presença do elemento sódio (Na) na quantidade de 27,43%, que provavelmente deriva-se do agente neutralizante NaOH e o precipitante  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . O elemento fósforo verificado no precipitado é decorrente da estrutura da  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  presente nas escamas. A presença dos minerais em quantidades minoritárias foram recuperadas no

processo. Os elementos As (arsênio) e Ni (níquel) presentes em traços podem estar associados à contaminação pelos reagentes durante o processo.

Tabela 7. Composição da massa (%) dos minerais em amostras do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, elaborado nas condições de P2, determinado por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.

Componente determinado	Teor médio (%)	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
Ca	54,53	0,46	54,07	54,99	0,92
Na	27,43	0,64	27,04	28,17	1,14
P	17,15	0,07	17,08	17,21	0,13
Mg	0,18	0,31	0,00	0,54	0,54
Sr	0,18	0,00	0,17	0,18	0,01
Fe	0,14	0,00	0,14	0,14	0,00
S	0,11	0,00	0,11	0,11	0,00
K	0,10	0,00	0,10	0,10	0,00
Si	0,09	0,01	0,08	0,10	0,02
Zn	0,04	0,00	0,04	0,04	0,00
Cr	0,03	0,00	0,03	0,03	0,00
Cu	0,01	0,02	0,00	0,03	0,03
As	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02
Ni	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01

Tabela 8. Teor de  $\text{CaCO}_3$  calculado em amostras do precipitado bruto obtido a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, obtido nas condições de P2, determinados por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.

Componente determinado	Teor médio (%)	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
$\text{CaCO}_3$	68,45	0,25	68,31	68,74	0,43
Na	20,66	0,93	19,76	21,61	1,85
P	10,76	0,02	10,75	10,79	0,04
Mg	0,12	0,21	0,00	0,36	0,36
Sr	0,07	0,00	0,07	0,07	0,00
S	0,06	0,00	0,06	0,06	0,00
Fe	0,06	0,00	0,06	0,06	0,00
K	0,06	0,00	0,06	0,06	0,00
Si	0,05	0,00	0,05	0,06	0,01
Zn	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00
Cr	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Cu	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
As	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Os valores apresentados nas Tabelas 9 e 10 estão relacionados com as intensidades apresentadas, nas Figuras 13 e 14, quando utilizados para obtenção do precipitado bruto as condições de P3. O percentual médio de Ca, determinado na massa do precipitado bruto, foi de 65,78% e o teor médio de  $\text{CaCO}_3$  calculado foi de 77,53%. Também estão presentes os elementos Na e P determinados nas quantidades de 14,27 e 18,74%. Os demais elementos em quantidades minoritárias foram recuperados no processo a partir das escamas brutas de tilápia-do-Nilo.

Tabela 9. Composição da massa (%) dos minerais em amostras do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, elaborado nas condições de P3, determinados por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.

Componente determinado	Teor médio (%)	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Amplitude
Ca	65,78	10,56	53,58	111,54	57,96
Na	14,27	12,67	6,77	160,51	153,75
P	18,74	1,60	16,90	19,68	2,78
Mg	0,59	0,05	0,54	0,65	0,11
Sr	0,21	0,03	0,17	0,22	0,05
Fe	0,16	0,02	0,14	0,18	0,04
S	0,13	0,01	0,12	0,13	0,02
K	0,14	0,10	0,04	0,25	0,20
Si	0,10	0,01	0,09	0,11	0,02
Zn	0,05	0,01	0,04	0,06	0,02
Cu	0,01	0,02	0,00	0,04	0,04
Cr	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02

Tabela 10. Teor de  $\text{CaCO}_3$  calculado em amostras do precipitado bruto, a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, obtido nas condições de P3, determinados por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.

Componente determinado	Teor médio (%)	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Amplitude
$\text{CaCO}_3$	77,53	8,36	67,88	82,44	14,56
Na	10,21	9,50	4,61	90,29	85,68
P	11,61	0,84	10,63	12,10	1,46
Mg	0,27	0,23	0,00	0,42	0,42
Sr	0,08	0,01	0,07	0,08	0,01
S	0,07	0,00	0,07	0,07	0,01
K	0,07	0,06	0,02	0,13	0,11
Fe	0,06	0,00	0,06	0,07	0,01
Si	0,06	0,01	0,06	0,07	0,01
Zn	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00
Cu	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02
Cr	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01

Os valores apresentados nas Tabelas 11 e 12 são resultados das intensidades dos espectros obtidos, de acordo com as Figuras 13 e 14, quando utilizado para obtenção do precipitado bruto as condições de P4. O percentual médio de cálcio, determinado na massa do precipitado bruto, foi de 75,43% e o teor médio de  $\text{CaCO}_3$  calculado foi de 84,94%. O elemento fósforo apresenta-se em 23,01%. Os demais elementos em quantidades minoritárias foram recuperados no processo a partir das escamas brutas de tilápia-do-Nilo.

Tabela 11. Composição da massa (%) dos minerais em amostras do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, elaborado nas condições de P4, determinado por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.

Componente determinado	Teor médio (%)	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Amplitude
Ca	75,43	0,09	75,34	75,53	0,19
P	23,01	0,09	22,94	23,10	0,16
Mg	0,58	0,03	0,56	0,62	0,06
K	0,32	0,17	0,12	0,41	0,29
Sr	0,20	0,00	0,20	0,20	0,00
S	0,16	0,01	0,16	0,17	0,01
Si	0,14	0,02	0,12	0,15	0,03
Fe	0,08	0,00	0,08	0,08	0,00
Zn	0,04	0,00	0,04	0,05	0,00
Cu	0,04	0,00	0,04	0,04	0,00
Cr	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02

Tabela 12. Teor de  $\text{CaCO}_3$  calculado em amostras do precipitado bruto, a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, obtido nas condições de P4, determinados por XRF, utilizando o canal Al-U e Na-Sc.

Componente determinado	Teor médio (%)	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Amplitude
$\text{CaCO}_3$	84,94	0,06	84,89	85,00	0,11
P	14,19	0,04	14,16	14,24	0,08
Mg	0,39	0,02	0,37	0,41	0,04
K	0,17	0,09	0,06	0,22	0,16
S	0,09	0,00	0,09	0,09	0,01
Si	0,09	0,01	0,07	0,10	0,02
Sr	0,07	0,00	0,07	0,07	0,00
Fe	0,03	0,00	0,03	0,03	0,00
Zn	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00
Cu	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00

A Tabela 13 apresenta a probabilidade do efeito da concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pH no teor médio calculado de  $\text{CaCO}_3$  presente na massa precipitado bruto. Existem evidências

significativas ( $P = 0,001$ ) ao nível de 5% de uma diferença nas médias dos teores de  $\text{CaCO}_3$  (%) a partir dos tratamentos propostos.

Tabela 13. Análise de variância (ANOVA) para os valores médios do teor de  $\text{CaCO}_3$  (%) calculado, em função da concentração do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e valores de pH.

Efeito	Gl	SQ	QM	F	P
Interação	1	507,000	507,000	208,000	0,000
% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e pH	3	123,000	41,000	16,8205	0,001
Erro	8	19,500	2,437		
Total	12	649,500			

Entre os métodos de precipitação apresentados na Figura 15, o P3 apresenta uma maior faixa de distribuição nos resultados que P1, P2 e P4, o que pode representar falta de reprodutibilidade nos resultados, confirmada pelo desvio padrão (Tabela 10). Os tratamentos 1, 2 e 4 apresentam uma distribuição estreita e mais aceitável. Os valores médios de  $\text{CaCO}_3$  obtidos nos precipitados P3 e P4 foram, respectivamente, 77,53 e 84,94%, e apresentaram-se mais vantajosos que P1 e P2.

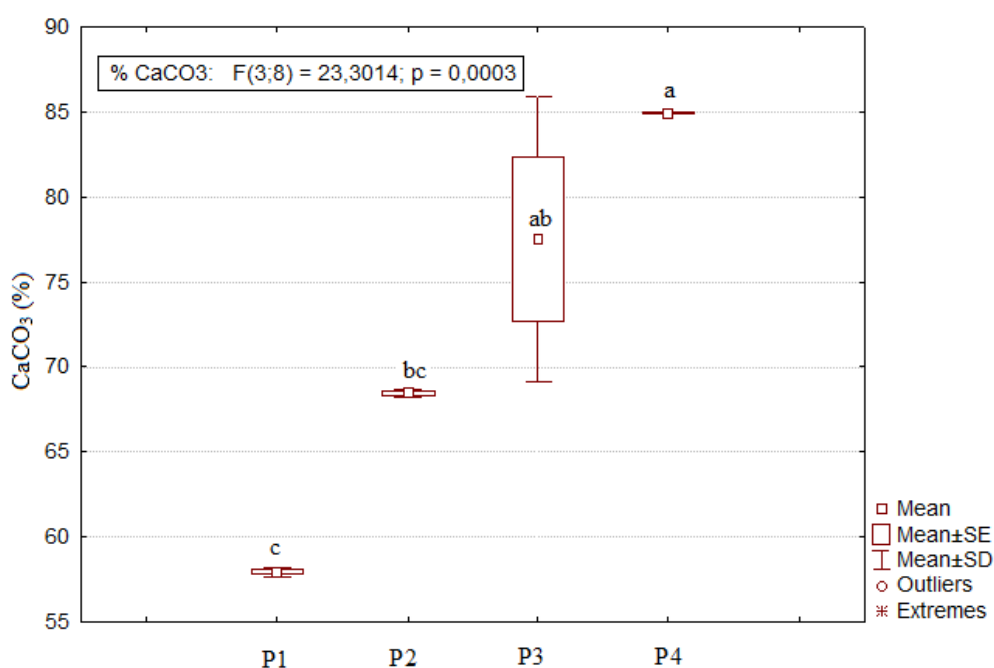


Figura 15. Teor médio de  $\text{CaCO}_3$  calculado em amostras do precipitado bruto. Valores seguidos da mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

## 5 DISCUSSÃO

### 5.1 Composição mineral das escamas de tilápia-do-Nilo determinado por ICPE-9000<sup>®</sup>

A análise da composição mineral por ICPE-9000<sup>®</sup> identificou a presença de cálcio e fósforo em quantidades majoritárias, quanto aos demais elementos analisados (Tabela 1). WEISS *et al.* (2015) ao quantificar os macronutrientes em escamas de tilápia-do-Nilo observaram a predominância dos elementos Ca e P nos valores respectivos de 61,88 e 29,66 mg kg<sup>-1</sup>. Em comparação aos valores citados por WEISS *et al.* (2015) as diferenças observadas podem estar associadas às características fisiológica das tilápia-do-Nilo, tamanho, peso e à alimentação, como por exemplo, o consumo da ração. Os aquíferos também podem causar modificações na composição mineral das escamas, pois os metais presentes nesses ambientes podem ser facilmente adsorvidos pelas escamas.

Também se fez necessário neste estudo a determinação de metais tóxicos nas escamas brutas de tilápia-do-Nilo, pois confirmada a existência destes e acima dos valores estabelecidos pela legislação brasileira, podem ser recuperados juntamente com o cálcio, no qual acarretariam contaminação na massa do precipitado bruto de CaCO<sub>3</sub>.

### 5.2 Caracterização mineral das escamas de tilápia-do-Nilo por XRF

O espectro de XRF obtido a partir das amostras de escamas brutas de tilápia-do-Nilo apresenta como elementos majoritários o Ca e o P (Figuras 7 e 8). Entretanto, estes elementos são indicativos da fase mineral da Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. É observada no espectro a intensidade entre os elementos Ca e P, que estão relacionados com os teores destes na amostra. Esta razão entre o teor de Ca/P indica que a estrutura está mineralizada com Ca, quanto maior o valor desta razão menor a solubilidade desta apatita em água. SANTOS *et al.* (2009), ao analisar escamas de piau (*Leporinus elongatus*) por difração de raios X, também observaram os espectros de Ca e P característicos da estrutura de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>.

O teor de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> calculado em escamas de tilápia-do-Nilo é de aproximadamente 98%. A partir desta informação, entende-se que as escamas têm seu valor agregado, podendo ser reaproveitadas como fonte de Ca, P ou mesmo de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, servindo como matéria-prima para as indústrias química, farmacêutica, entre outras.

A presença de Cu, Si e Zn (Tabelas 2 e 3), possivelmente ocorreu pela disposição desses nos aquíferos, pois as escamas apresentam propriedades de remoção dos íons em solução aquosa, devido à presença da Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. SANTOS *et al.* (2009), ao utilizar escamas de piau, removeram aproximadamente 60% de íons Cu(II) presentes nas soluções aquosas. LAZZERINI e BONOTTO (2014) associaram a ocorrência do Si em águas

superficiais e aquíferas à existência de matéria orgânica, sílica livre nos solos, arenitos neste sistema e são influenciadas pelo aumento de temperatura, diminuição da salinidade e presença de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Alguns dos principais componentes em ambientes aquáticos estão presentes na composição dos peixes. ALINNOR e OBIJI (2010) relataram a ocorrência Cu e Zn em amostragens inteiras de *Tilapia guineensis*, coletadas no rio Nworie, e concluíram que a presença destes metais está associado à descarga de resíduos não tratados no rio.

### **5.3 A Obtenção da massa do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ em função do reagente $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e pH**

A obtenção da massa do precipitado bruto a partir das escamas de tilápia-do-Nilo foi possível pela precipitação do íon cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) disponível em solução aquosa. Ao adicionar o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em pH alcalino, a carga de carbonatos se complexa principalmente com os íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), formando o precipitado de  $\text{CaCO}_3$ .

A formação da massa do precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$  foi influenciada pelo teor de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Figura 9). Ao utilizar 1 ou 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como agente precipitante, houve maior formação do precipitado bruto, quando utilizados 10%. Esperava-se que o aumento na concentração do agente precipitante  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  acarretaria maior formação na massa do precipitado bruto. Possivelmente, a precipitação do material bruto de  $\text{CaCO}_3$  foi afetada pelo efeito salino, pois com aumento da concentração dos eletrólitos ( $\text{Na}^+$  e  $\text{CO}_3^-$ ), contribui-se para um aumento na solubilidade do sal precipitado. COTO *et al.* (2012) estudaram a interferência de sais na solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  e concluíram que altas concentrações de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) provocam aumento na solubilidade deste precipitado. Entretanto, é recomendada a utilização do agente precipitante  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nas concentrações de 1 e 5% na determinação do precipitado bruto. Estes são parâmetros determinantes para a elaboração do protocolo e otimização do processo, com possíveis benefícios econômicos.

É essencial que o pH esteja ajustado para 9,0 ou 10,0 (Figura 10), pois, com adição dos íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), o equilíbrio químico é direcionado, favorecendo a precipitação dos íons de cálcio livres, na forma de carbonato. HU *et al.* (2015) investigaram a influência do pH e do fosfato na precipitação química do  $\text{CaCO}_3$  e observaram o melhor desempenho para a formação dos cristais em pH 9,0. OLIVEIRA e MARTINS (2009), estudando a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  para aplicação industrial, notaram que uma alteração significativa dos valores de pH influencia no tamanho dos agregados do precipitado de  $\text{CaCO}_3$ , em que os melhores efeitos para precipitação química foram: 9,0 e 10,0. A concentração do agente precipitante ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e o pH são parâmetros que favorecem a precipitação química do  $\text{CaCO}_3$  (KAN; TOMSON, 2012).



#### 5.4 Determinação da solubilidade do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$

A dissolução total do precipitado bruto ocorreu em pH 2,0 (Figura 11), acima deste valor visualiza-se um aumento na massa do precipitado juntamente com a elevação dos valores de pH. Este fato é explicado, pois nos valores de pH em 4,4 a 8,3, ocorre a formação de bicarbonatos, material mais solúvel que os carbonatos, e o pH acima de 8,3 prevalece a formação dos carbonatos, o que acarreta em diminuição da concentração de cálcio livre em solução por formar o precipitado de  $\text{CaCO}_3$ . COTO *et al.* (2012) estudaram o efeito da temperatura, pressão e pH na solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  e verificaram que a diminuição no pH em alta pressão influenciaram na formação de íons de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução, isto é, a dissolução do  $\text{CaCO}_3$  e em temperaturas elevadas houve menor solubilidade deste precipitado.

A determinação da solubilidade representa um dos parâmetros físico-químicos com a finalidade de avaliar o grau de dissolução da massa do precipitado bruto determinado como matéria-prima para repositores de cálcio, porém não considera fatores como o estado nutricional e fisiológico. No sistema gastrointestinal a etapa preliminar para a absorção do cálcio é a dissolução de sua forma de carbonato no estômago seguido da liberação do ativo (PEREIRA *et al.*, 2009).

Estudos apresentam a solubilidade de alguns sais de cálcio em pH ácido. GOSS *et al.* (2007), simulando ambientes gastrointestinais, determinaram a solubilidade de diversos sais cálcio [oxalato de cálcio ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ), tetra-hidrato de citrato tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), fostato de cálcio  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  e glicerofosfato de cálcio  $[(\text{CaC}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P})]$ ], verificando o efeito do pH e  $\text{CO}_2$  na presença de secreções de bicarbonato no intestino e concluíram que absorção de cálcio intestinal não está somente relacionada com elevadas doses de cálcio, mas também com o produto de solubilidade (Kps) destes sais.

#### 5.5 Caracterização do precipitado bruto de $\text{CaCO}_3$ obtido a partir nos valores de pH (9,0 e 10,0) e teores de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1 e 5%)

Os elementos predominantes na composição mineral do precipitado bruto foram o Ca e o P (Figuras 13 e 14). Estes se apresentaram com maior intensidade correspondente à área total do pico energético do espectro de EFX, cujo valor é utilizado para estimar a concentração dos elementos identificados (FERRETI, 2008), portanto, entende-se que os precipitados P3 e P4 apresentaram maiores teores de cálcio recuperado.

A presença de sódio na massa do precipitado bruto é decorrente da etapa de neutralização mediante ao uso da solução de NaOH a 50%, após a etapa de digestão ácida das escamas brutas com  $\text{HNO}_3$ , o que provavelmente resulta na formação de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ). O  $\text{NaNO}_3$  é um sal cristalino, incolor e levemente solúvel em água,  $874 \text{ g L}^{-1}$

(20 °C). Como a etapa de decantação foi de 1 h, o  $\text{NaNO}_3$  pode ter alcançado a taxa de saturação precipitando-o e assim contaminado o precipitado bruto de  $\text{CaCO}_3$ .

O elemento fósforo, verificado na composição mineral do precipitado bruto, deriva-se da  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  pertencente à fase mineral das escamas brutas, de modo que este pode se apresentar na forma de fosfatos de cálcio, sódio e magnésio.

Os elementos em quantidades minoritárias verificados no precipitado bruto são decorrentes dos constituintes da fase mineral das escamas da tilápia-do-Nilo. Estes foram recuperados durante o processo de obtenção da massa do precipitado bruto, pois quando utilizado pH alcalino juntamente agentes precipitantes, metais como K, Fe, Cu e Sr, são precipitados na forma de hidróxidos ou carbonatos: hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de ferro III ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), responsável por uma cor marrom-avermelhada característico, hidróxido de cobre II ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ). Estes elementos possuem baixos valores  $K_{ps}$ , sendo pouco solúveis em água.

O teor médio de  $\text{CaCO}_3$ , calculado a partir da determinação de Ca na massa do precipitado bruto, apresentou-se mais vantajoso nas condições de precipitação (P3 e P4), pois, com o aumento na concentração do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e nos valores de pH, ambos fatores favoreceram a precipitação do  $\text{CaCO}_3$ . A estequiometria da precipitação do cálcio na fase líquida ocorre em presença de alcalinidade total da solução mediante as hidroxilas, os carbonatos e os bicarbonatos. Estas são substâncias aceptoras de prótons, com maior capacidade de neutralização dos ácidos, o que explica maior recuperação do Ca em meio alcalino. Nestas condições, é ideal utilizar para o processo de precipitação o método em P3 (5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pH 9,0), pois os métodos P3 e P4, ao apresentaram maiores teores médios de  $\text{CaCO}_3$ , não diferem significativamente entre si. Portanto, otimiza-se o uso do agente neutralizante NaOH, tornando o processo viável economicamente e sem necessidade de neutralização do descarte após o processo de precipitação.

Durante o processo de precipitação de cálcio a partir das escamas de tilápia-do-Nilo, 2/3 da massa, ou aproximadamente 65%, são desprezados em forma de resíduos líquidos, com possibilidades de apresentar bases inorgânicas, como KOH, NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Portanto, é necessário tratamento prévio com soluções ácidas, para que o pH do descarte esteja ajustado entre 5,0 e 9,0, conforme a resolução do CONAMA (BRASIL, 2011).

O teor de cálcio recuperado no processo de precipitação, assim como a presença de outros compostos em quantidades minoritárias, são indicadores de potencial para a utilização das escamas de tilápia-do-Nilo no processo de reaproveitamento.

## 6 CONCLUSÕES

Na caracterização das escamas, os elementos Ca e P são predominantes na composição mineral das escamas brutas de tilápia-do-Nilo. Os teores de metais tóxicos se apresentaram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

As escamas brutas de tilápia-do-Nilo apresentam aproximadamente 98% de hidroxiapatita de cálcio.

No desenvolvimento do protocolo de precipitação, a massa bruta obtida é maior ao utilizar as concentrações de 1% e 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pH 9,0 e 10,0.

Para caracterização do precipitado bruto, no teste de determinação da solubilidade, o precipitado apresenta-se solúvel em pH 2,0 e insolúvel em pH 6,0.

O teor médio de  $\text{CaCO}_3$  calculado no precipitado bruto é maior e mais favorável economicamente quando utilizado 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e pH 9,0.

## 7 CONSIDERAÇÕES

Como possíveis trabalhos futuros para o processo de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, fazem necessários mais ensaios na determinação da quantidade de  $\text{CaCO}_3$ , fixando diferentes valores de pH e o outros agentes precipitantes em diferentes concentrações, assim como, técnicas de purificação desse sal. A elaboração de reatores específicos ao processo, associando outras variáveis como: pressão, temperatura e tempo de reação, também são estudo promissores afim de otimizar e viabilizar a recuperação do  $\text{CaCO}_3$ .

Na aplicação do  $\text{CaCO}_3$  obtido a partir de escamas de tilápia-do-Nilo, colocam-se como perspectivas, sua utilização como matéria-prima na indústria farmacêutica e cosmética, em específico nas linhas dos produtos repositores de cálcio e cremes dentais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALINNOR, I. J.; OBIJI, I. A. Assessment of trace metal composition in fish samples from Nworie river. **Pakistan Journal of Nutrition**, v. 9, n. 1, p. 81-85, 2010.

ANDRADE, F. A. C.; VERCIK, L. C. O.; MONTEIRO, F. J.; RIGO, E. C. S. Preparation, characterization and antibacterial properties of silver nanoparticles–hydroxyapatite composites by a simple and eco-friendly method. **Cerâmica**, v. 42, n. 2, p. 2271-2280, 2016.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis**. 13.ed. Washington: AOAC, 1980.

AOAC Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW), 22<sup>a</sup> Edição, Método 2130 B, 2012.

ARRUDA, L. F.; BORGHESI, R.; BRUM, A.; D'ARCE, M. R.; OETTERER, M. Aspectos nutricionais da silagem de tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticus*). **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 749-753, 2006.

AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, K.; GORGULHO, H. F. Efeito da temperatura em processos de sinterização de pós de hidroxiapatita. **Cerâmica**, v. 61, n. 1, p. 52-59, 2015.

BERISTAIN, F. S.; BARRERA, P. G.; CANADELL, L. C. Mares calcínicos y aragonínicos: efectos en organismos formadores de arrecifes a través del tempo. **Tip Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas**, v. 19, n. 1, p. 45-53, 2016.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 178-180, 2008.

BIGI, A.; BURGHAMMER, M.; FALCONI, R.; KOCH M. H. J.; PANZAVOLTA, S.; RIEKEL, C. Twisted plywood pattern of collagen fibrils in teleost scales: an X-ray diffraction investigate on. **Journal of Structural Biology**, v. 136, n. 2, p. 137-143, 2001.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto no 55.871, de 26 de março de 1965. [http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871\\_65.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm). 09 novembro 2016

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 1998.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº430**, de 37 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes. Publicado no D.O.U.

BRUNO, F. H. S.; SALES, R. O.; OLIVEIRA, A. L. T.; FREITAS, J. B. S. Avaliação da composição mineral do adubo orgânico produzido a partir de resíduos de pescados e vegetais no desenvolvimento da cultura da cebolinha (*Allium schoenoprasum*). **Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal**, v. 7, n. 2, p. 106-125, 2013.

CAROLI, A.; POLI, A.; RICOTTA, D.; BANFI, G.; COCCHI, D. Invited review: dairy intake and bone health: a viewpoint from the state of the art. **Journal of Dairy Science**, v. 94, n. 11, p. 5249-5262, 2011.

COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S.; SOUZA, C. V.; LIRA, H. L. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, p. 29-38, 2009.

COTO, B.; MARTOS, C.; PEÑA, J. L.; RODRÍGUEZ, R.; PASTOR, G. Effects in the solubility of CaCO<sub>3</sub>: experimental study and model description. **Fluid Phase Equilibria**, v. 324, n. 1, p. 1-7, 2012.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Report on a Regional Study and Workshop on the Environmental Assessment and Management of Aquaculture Development**, FAO, 1992.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Food Outlook**: biannual report on global food markets. Rome: FAO, 2016.

FELTES, M. M. C.; CORREIA, J. F. G.; BEIRÃO, L. H.; BLOCK, J. M.; NINOW, J. L.; SPILLER, V. R. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 6, p. 669-677, 2010.

FERREIRA, M. W.; ARAUJO, F. G.; COSTA, D. V.; ROSA, P. V.; FIGUEIREDO, H. C. P.; MURGAS, L. D. S. Influence of dietary sources on muscle composition and plasma lipoprotein concentrations in Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*. **Journal of the World Aquaculture Society**, v. 42, n. 1, p. 24-33, 2011.

FERRETI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, v. 1, n. 7, p. 74-98, 2008.

FRANCO, M. L. R. S.; FRANCO, N. P.; GASPARINO, E.; DORADO, D. M.; PRADO, M.; VESCO, A. P. D. Comparação das peles de tilápia do nilo, pacu e tambaqui: histologia, composição e resistência. **Arquivos de Zootecnia**, v. 62, n. 237, p. 21-32, 2013.

GOLDBERG, E. L.; ZOLOTAREV, K. B.; MAKSIMOVSKAYA, V. V.; KONDRATYEV, V. I.; OVCHINNIKOV, D. V.; NAURZBAEV, M. M. Correlations and fixation of some elements in tree rings. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 575, n. 1-2, p. 196-198, 2007.

GOSS, S. L.; LEMONS, K. A.; KERSTETTER, J. E.; BOGNER, R. H. Determination of calcium salt solubility with changes in pH and pCO<sub>2</sub>, simulating varying gastrointestinal environments. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 59, n. 11, p. 1485-1492, 2007.

HELLER, H. J.; STEWART, A.; HAYNES, S.; PAK, C. Y. C. Pharmacokinetics of calcium absorption from two commercial calcium supplements. **The Journal of Clinical Pharmacology**, v. 39, n. 11, p. 1151-1154, 1999.

HILLMAN, L.; SCHLOTZHAUER, C.; LEE, D.; GRASELA, J.; WITTER, S.; ALLEN, S.; HILLMAN, R. Decreased bone mineralization in children with phenilketonúria under treatment. **European Journal of Pediatrics Radiology**, v. 155, n. 1, p. 148-152, 1996.

HU, Y. B.; WOLTERS, M.; WOLF-GLADROW, D. A.; NEHRKE, G. Effect of pH and phosphate on calcium carbonate polymorphs precipitated at near-freezing temperature. **American Chemical Society**, v. 15, n. 4, p. 1596-1601, 2015.

HUANG, Y.; HSIAO, P.; CHAI, H. Hydroxyapatite extracted from fish scale: effects on MG63 osteoblast-like cells. **Ceramics International**, v. 37, n. 6, p. 1825-1831, 2011.

INGERLE, D.; PEPPONI, G.; MEIRER, F.; WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C. JGIXA - software package for the calculation and fitting of grazing incidence X-ray fluorescence and X-ray reflectivity data for the characterization of nanometer-layers and ultra-shallow-implants. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 118, n. 1, p. 20-28, 2016.

JOINER, A. Review of the extrinsic stain removal and enamel/dentine abrasion by a calcium carbonate and perlite containing whitening toothpaste. **International Dental Journal**, v. 56, n. 4, p. 175-80, 2006.

KAN, A. T.; TOMSON, M. B. Scale prediction for oil and gas production. Society of Petroleum Engineers. **SPE Journal**, v.1, n. 2, p. 362-378, 2012.

KONGSRI, S.; JANPRADIT, K.; BUAPA, K.; TECHAWONGSTIEN, S.; CHANTHAI, S. Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 215, n. 1, p. 522-532, 2013.

KRESSEL, G.; WOLTERS, M.; HAHN, A. Bioavailability and solubility of different calcium-salts as a basis for calcium enrichment of beverages. **Food and Nutrition Sciences**, v. 1, n. 2, p. 53-58, 2010.

LAZZERINI, F. T.; BONOTO, D. M. O silício em águas subterrâneas do Brasil. **Ciência e Natura**, v. 36, n. 2, p. 159-168, 2014.

MARTÍNEZ-PORCHAS, M.; MARTÍNEZ-CÓRDOVA, L. R.; PORCHAS-CORNEJO, M. A.; LÓPEZ-ELÍAS, J. A. Shrimp polyculture: a potentially profitable, sustainable, but uncommon aquacultural practice. **Reviews Aquaculture**, v. 2. n. 2, p. 73-85, 2010.

MATHESON, J. R.; COX, T. F.; BAYLOR, N.; JOINER, A.; PATIL, R.; KARAD, V.; KETKAR, V.; BIJLANI, N. Effect of toothpaste with natural calcium carbonate/perlite on extrinsic tooth stain. **Journal in Dentistry**, v. 54, n. 5, p. 321-325, 2005.

MARZO, L. A.; PONS, J.; MERKOÇI, A. Controlled formation of nanostructured CaCO<sub>3</sub> – PEI microparticles with high biofunctionalizing capacity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 15326-15335, 2012.

MENÉNDEZ-PROUPIN, E.; CERVANTES-RODRÍGUEZ, S.; OSORIO-PULGAR, R.; FRANCO-CISTERNA, M.; CAMACHO-MONTES, H; FUENTES, M. E. Computer simulation of elastic constants of hydroxyapatite and fluorapatite. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, n. 1, p. 1011-1020, 2011.

MIHAILESCU, N.; STAN, G.; DUTA, L.; CHIFIRIUC, M. C.; BLEOTU, C.; SOPRONYI, M.; LUCULESCU, C.; OKTAR, F.; MIHAILESCU, I. Structural, compositional, mechanical characterization and biological assessment of bovine-derived hydroxyapatite coatings reinforced with MgF<sub>2</sub> or MgO for implants functionalization. **Materials Science and Engineering**, v. 59, n. 1, p. 863-874, 2016.

MOURA, K. O. **Utilização de escamas do peixe corvina para adsorção de Cr (VI) em meio aquoso - Cinética e termodinâmica por calorimetria isotérmica contínua**. 2011. 201 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe. 2011.

MURAKAMI, F. S.; RODRIGUES, P. O.; CAMPOS, C. M. T.; SILVA, M. A. S. Physicochemical study of CaCO<sub>3</sub> from eggs shells. **Science Technology Aliment**, v. 27, n. 3, p. 658-662, 2007.

OLIVEIRA, F. V.; MARTINS, A. H. Precipitação do carbonato de cálcio para aplicação industrial. **Revista Escola de Minas**, v. 62, n. 2, p. 175-183, 2009.

OLIVEIRA, A. L. T.; SALES, R. O.; FREITAS, J. B. S.; LOPES, J. E. L. Alternativa sustentável para descarte de resíduos de pescado em Fortaleza. **Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal**, v. 6, n. 2, p. 1-16, 2012.

PEREIRA, G. A. P.; GENARO P. S.; PINHEIRO, M. M.; SZEJNFELD, V. L.; MARTINI, L. A. Cálcio dietético – estratégia para otimizar o consumo. **Revista Brasileira de Reumatologia**, v. 49, n. 2, p. 80-164, 2009.



PEREIRA, É. R.; KOPP, J. F.; RAAB, A.; KRUPP, E. M.; MENOYO, J. D. C.; CARASEK, E.; WELZ, B.; FELDMANN, J. Investigation of chemical modifiers for the direct determination of arsenic in fish oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 150, n. 1, p. 142- 147, 2016.

SANTANA, A. K. M.; NUNES, L. C. C.; MEDEIROS, F.M.P.; ROLIM, L. Otimização e validação do método analítico volumétrico para quantificação do carbonato de cálcio. **Revista de Ciências Farmacêutica Básica e Aplicada**, v. 28, n. 2, p. 177-183, 2007.

SANTOS, E. B.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; BARRETO, L. S. Caracterização de escamas do peixe piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu (II) de meio aquoso. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 134-138, 2009.

SANTOS, A. T.; SOUSA, W. J. B.; SOUZA, F. M.; BARBOSA, R. C. Obtenção da hidroxiapatita (fosfato de cálcio) a partir da casca do ovo de galinha. **Scienc**, v. 7, n. 1, p. 1-8, 2015.

SHIMADZU, Shimadzu energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer edx series instruction manual beginners' book, 2010. 25 p.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de Química Analítica**, São Paulo: Cengage, 2005, 999p.

SOUZA, S. P. M. C.; MORAIS, F. E.; SANTOS, E. V.; SILVA, M. L.; HUITLE, C. A. M.; FERNANDES, N. S. Determinação do teor de cálcio em comprimido à base de lactato de cálcio utilizado no tratamento da osteoporose. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1355-1359, 2012.

STAT SOFT, STATISTICA. (data analysis software system). Version 7.1. 2005.

VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; CHAGAS, R. A.; CORTES, G. K. R. Obtenção e caracterização de matriz apropriada para sistemas de liberação prolongada: estudos de liberação dos herbicidas atrazina e diuron. **Revista Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 398-403, 2014.

VOGEL, A. **Química analítica qualitativa**. 5 ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981, 665p.

WEISS, L. A.; MARENGONI, N. G.; OLIVEIRA, N. T. E.; VIVIAN, M. M. P. S.; SANTOS, L. B. ; BESEN, M. A. Resíduos da filetagem industrial de tilápia do Nilo: valores de micro, macronutrientes e aminoácidos e perspectivas de utilização de escamas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ZOOTECNIA, 24., 2015, Fortaleza. *Anais...* Fortaleza, 2015.