

ÁREA TEMÁTICA: GESTÃO AMBIENTAL

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE RESÍDUOS PESQUEIROS E APLICAÇÃO EM PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

*Arthur Vinicius Sousa Silva*¹ (*arthsilva6@gmail.com*), *Glauber Cruz*¹ (*cruz.glauber@ufma.br*)
1 Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Engenharia Mecânica, São Luís (MA),
Brasil

RESUMO

A substituição, mesmo que parcial do uso de combustíveis fósseis por fontes renováveis para a produção de energia tem sido mundialmente discutida. Os combustíveis fósseis são responsáveis por grande parte das emissões de poluentes na atmosfera, as quais causam danos ambientais e contribuem de maneira significativa para as mudanças climáticas e problemas à saúde humana, de animais e plantas. O município de São Luís (MA), bem como diversas cidades brasileiras, se depara com um grande problema ambiental, que é o descarte dos resíduos sólidos urbanos, provenientes de estabelecimentos comerciais e prestadoras de serviços. O litoral maranhense produz uma diversidade de tipos de pescados, que geram uma grande quantidade de resíduos, quer sejam como vísceras e/ou escamas de peixes, os quais muitas das vezes são descartados de forma desordenada e/ou não planejada em locais inadequados. Dentro desse panorama, esta pesquisa investigou o aproveitamento energético de uma biomassa colagenosa fornecida por uma peixaria da cidade de São Luís (MA), quando esta é submetida a processos de combustão (ar sintético) para a geração de bioenergia. As propriedades físico-químicas das escamas de peixe foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED), Difração de Raios-X (DRX), infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectrômetro de Emissão ótica por Indução de Plasma-Acoplado (ICP-OES). Os resultados obtidos por meio de diferentes técnicas espectroscópicas apontaram que as escamas de peixe apresentaram características físico-químicas que as fazem fortes candidatas para uma possível aplicação em processos térmicos com finalidade bioenergética.

Palavras-chave: Biomassa; Bioenergia; Combustão.

SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION FROM FISHERY RESIDUES AND APPLICATION IN THERMO-CHEMICAL PROCESSES

ABSTRACT

Replacement even partial, for using of fossil fuels by renewable sources for the energy production has been discussed worldwide. Fossil fuels account for most of the pollutants emissions into the atmosphere, which cause environmental damage and contribute significantly to climate changes and problems of human health, animals and plants. São Luís (MA) municipality, as well as several Brazilian cities, faces a large environmental problem, which is disposal of solid urban wastes from commercial establishments and service providers. The Maranhão State coast produces a fish types variety, which generate a large amount of waste, such as viscera and/or fish scales, which are often discarded in a disordered and/or unplanned manner in inappropriate places. Within this scenario, this research investigated the energy utilization of a collagenous biomass supplied by a fishery in São Luís (MA) city, when it is submitted to combustion (synthetic air) processes for the bioenergy generation. Physicochemical properties from fish scales were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The results obtained by means different spectroscopic techniques indicated that fish scales presented physicochemical properties, which makes them strong candidates for a possible application in thermal processes with bioenergy purposes.

Keywords: Biomass; Bioenergy; Combustion.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, diversas biomassas provenientes de resíduos agrícolas (cascas de soja, arroz, café e bagaço de cana) ou sólidos urbanos (resultantes da atividade doméstica e comercial dos centros urbanos) têm sido estudadas por meio de processos de conversão térmica. Algumas dessas biomassas já estão sendo testadas em plantas térmicas ou em escala laboratorial e poderão ser utilizadas para substituírem, ainda que parcialmente os combustíveis fósseis (CRUZ, 2015).

Se diferentes biomassas forem amplamente utilizadas como uma importante fonte de energia alternativa, então, um entendimento mais detalhado sobre as propriedades físico-químicas e os processos de conversão térmica se faz necessário, principalmente no que se refere ao desempenho e à formação de poluentes atmosféricos durante esses processos (WILLIAMS *et al.*, 2012).

Segundo Saidur (2011) e Mckendry (2002), os resíduos sólidos são classificados em: florestais, agrícolas e biomassas urbanas. Assim como os diversos segmentos industriais e domésticos, algumas atividades extrativistas, como a pesca, geram uma grande quantidade de materiais descartáveis, por exemplo, as escamas e/ou vísceras.

A produção de pescado no Estado do Maranhão é uma das mais representativas no litoral brasileiro, não somente pela quantidade (em toneladas), mas também em diversidade de espécies. A produtividade da pescada amarela (*Cynoscion acoupa*), a mais apreciada pela população local, por exemplo, foi estimada em 10.600.000 kg/ano (ALMEIDA, 2008).

Durante o processamento dos peixes, uma grande quantidade de resíduos, como as escamas, é desperdiçada (ZHANG *et al.*, 2011). Em grande parte, esses restos de matéria orgânica são descartados de forma desordenada e/ou não planejada em locais inadequados. Esses resíduos representam cerca de 50% da matéria prima inicial que não será aproveitada ao final do processamento de pescados (LEITE *et al.*, 2016). Aproximadamente 120 milhões t/ano de resíduos de pescados (nadadeira, ossos, vísceras etc) são descartados indevidamente no ambiente (JUN *et al.*, 2004).

Esses materiais a base de colágeno são de grande importância para vários setores industriais, incluindo os têxteis, detergentes, cosméticos, bem como para a pesquisa científica e analítica (DABOOR *et al.*, 2012). Como nos exemplos citados anteriormente, o vigente trabalho propõe uma reutilização sustentável e ambientalmente amigável da biomassa de escamas de peixe como fonte de energia alternativa em processos de conversão térmica.

2. OBJETIVO

Este estudo avaliou as propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais dos resíduos da indústria pesqueira por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED), Difração de Raios-X (DRX), Espectrômetro de Emissão Ótica por Indução de Plasma Acoplado (ICP-OES) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para posterior utilização em processos termoquímicos.

3. METODOLOGIA

3.1 Preparação das amostras

As escamas de peixe utilizadas nesta pesquisa foram fornecidas por uma peixaria localizada na cidade de São Luís (MA). Na etapa de preparação, as amostras passaram por lavagem em água corrente para retirada de impurezas, secagem em estufa (temperatura média de 70 °C) por 48 horas para eliminação da umidade excedente, moagem para redução de granulometria e peneiramento para separação em tamanhos médios de partículas (CRUZ, 2015). Foram preparadas duas amostras com granulometrias médias: \approx 363 μ m e outra menor que 300 μ m.

3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

Para essa análise em específico, foram feitas pastilhas das amostras em uma prensa hidráulica e estas foram fixadas em um suporte de alumínio por uma fita adesiva dupla face fabricada em material carbonoso para melhor fixação durante a referida análise. Nenhum tipo de metalização (banho de ouro ou grafite) foi utilizado. Utilizou-se um *Scanning Electronic Microscope*, marca *Leo Electron Microscopy* e modelo LEO440, sendo os ensaios realizados na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) - Instituto de Química de São Carlos/ Universidade de São Paulo (IQSC/USP). Esta análise foi realizada em triplicata.

3.3 Determinação da composição de metais (ICP-OES)

A concentração dos principais elementos inorgânicos e metálicos presentes nas escamas de peixe foi determinada por um Espectrômetro de Emissão Ótica por Indução a Plasma Acoplado (ICP-OES), da marca *Varian* e modelo 725ES ICP-OES, localizado no Laboratório de Pesquisa em Materiais e Meio Ambiente da Mercedes-Benz do Brasil (São Bernardo do Campo - SP).

3.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para essa análise, as amostras foram misturadas com KBr (brometo de potássio) a fim de formar pastilhas. Os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro da marca *Shimadzu Fourier Transform*, programado em modo de transmitância. Essa técnica foi realizada na Central Analítica de Química do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQuim) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). As análises foram feitas em duplicata para as granulometrias de $\approx 363 \mu\text{m}$ e menor que 300 μm .

3.5 Difração de Raios-X (DRX)

Neste artigo foi utilizado um Difratorômetro, marca *Rigaku Multiflex*, o qual emprega radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, 40 kV-40 mA), baseado na metodologia do pó. A taxa de varredura (2θ) das amostras foi no intervalo entre 5 e 70 $^\circ\text{C}$ com velocidade de 0,05 min^{-1} . Essa técnica foi realizada na Central de Análise de Materiais do Departamento de Física - Universidade Federal do Maranhão (UFMA). A partir dos ângulos de difração obtidos calculou-se os valores dos espaçamentos interplanares, utilizando a Lei de Bragg, dada pela Equação 1 (CALLISTER, 2002):

$$d = \frac{nk}{2\text{sen}(\theta)} \quad (1)$$

Onde: n representa a ordem de reflexão, sendo um número inteiro. Adotou-se $n = 1$ e comprimento de onda $k = 0,154 \text{ nm}$, referente à radiação $\text{CuK}\alpha$.

O índice de cristalinidade (IC) foi calculado pela Equação 2 (YU *et al.*, 2009), onde I_{002} é a intensidade da região cristalina e I_{am} a intensidade da região amorfa presentes nas amostra. As análises foram feitas para as granulometrias de $\approx 363 \mu\text{m}$ e menor que 300 μm .

$$\text{IC} = \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{002}} \times 100 \quad (2)$$

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas em um *Scanning Electronic Microscope*, marca *Leo Electron Microscopy* e modelo LEO440. Essa técnica também foi realizada na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) - Instituto de Química de São Carlos/ Universidade de São Paulo (IQSC/USP). As biomassas foram depositadas sobre um suporte de alumínio, preparado anteriormente com uma fita adesiva dupla face fabricada em material carbonoso e sofreram um banho de ouro. As imagens obtidas nesta análise tiveram ampliação de 200, 500 e 1000 vezes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

A Tabela 1 mostra a composição elementar por análise de EDS das amostras de escamas de peixe, enquanto que a Figura 1 apresenta os componentes com maior percentual.

Foram identificados alguns metais alcalinos e alcalinos terrosos como Na, Mg e Ca. Esses elementos formam óxidos, hidróxidos e carbonatos, sendo prejudiciais ao processo de combustão e funcionamento das plantas térmicas (FERNÁNDEZ *et al.*, 2012). Entretanto, esses elementos apresentaram baixos teores em relação aos demais componentes das escamas de peixe.

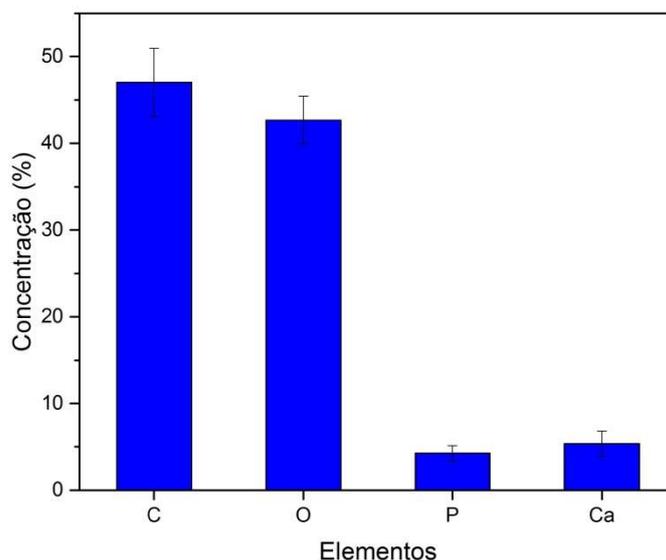
Tabela 1. Percentual dos compostos inorgânicos e metálicos para as escamas de peixe

AMOSTRA	C (%)	O (%)	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	P (%)	S (%)	Ca (%)
Escamas de peixe	47,01±3,93	42,67±2,76	0,23±0,05	0,20±0,06	0,12±0,02	4,24±0,89	0,16±0,01	5,36±1,48

Fonte: Próprio autor (2019).

Notou-se por meio da Figura 1 que os componentes majoritários são carbono e oxigênio (47 e 42%, respectivamente), seguidos pelo cálcio e fósforo (5 e 4%, respectivamente) em menores quantidades. Demais elementos como Na (0,23%), Mg (0,2%), Al (0,12%) e S (0,16%) apresentaram composições abaixo de 1%. Outros elementos como Fe, Si e K não foram identificados ou quantificados por meio dessa análise.

Figura 1. Componentes majoritários presentes nas escamas de peixe obtidos por análise de EED



Fonte: Próprio autor (2019).

Ikoma *et al.* (2003) caracterizaram escamas de *Pagrus major* e sugeriram uma composição inorgânica de P_2O_5 , Na_2O , MgO , CaO e $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Esse último componente é conhecido como hidroxiapatita, um fosfato constituído de três elementos principais: cálcio, fósforo e oxigênio. Segundo Costa *et al.* (2009), os esqueletos de algumas espécies marinhas são fontes deste mineral e contêm carbonato de cálcio, porém a maioria destas espécies apresentam fosfato de cálcio. Mavropoulos (1999) afirmou que os esqueletos que não são reabsorvidos no ciclo da vida carnívora marinha são depositados no fundo de mares, oceanos e lagoas, formando depósitos de minerais geológicos.

4.2 Determinação da composição de metais (ICP-OES)

A Tabela 2 apresenta as concentrações dos principais elementos metálicos e inorgânicos quantificados nas amostras de escamas de peixe por análise de ICP-OES, enquanto a Figura 2, os componentes majoritários presentes nessas estruturas.

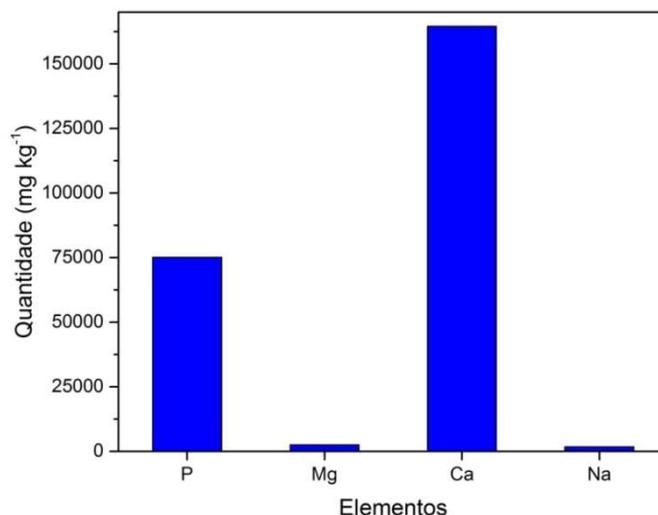
Tabela 2. Composição química da biomassa colagenosa avaliada por ICP-OES (mg kg⁻¹)

AMOSTRA	B	B	Si	P	Mg	Ca	Na	K	L	Z	C	F	P	M	Al	C
A	a								i	n	r	e	b	n		u
Escamas de peixe	7	9	2	7506	249	16453	167	18	1	65	3	48	6	11	2	11
			7	2	9	4	7	0							7	

Fonte: Próprio autor (2019).

Os principais componentes obtidos pela análise ICP-OES foram Ca (67,24%), P (30,74%), Mg (1,02%) e Na (0,69%). Os demais elementos metálicos apresentaram concentrações menores que 1% da composição total. Esses elementos em comparação com outras biomassas, por exemplo, bagaço de cana e cascas de arroz (CRUZ, 2015) apresentaram elevados valores composicionais, principalmente de cálcio (164534 mg kg⁻¹) e fósforo (75062 mg kg⁻¹).

Figura 2. Componentes majoritários presentes nas escamas de peixe por análise de ICP-OES



Fonte: Próprio autor (2019).

Os elementos Si, K, Na, P, Ca, Mg e Fe são envolvidos nas reações complexas de combustão e levam a formação de incrustamento, cinzas, escórias e aglomerados (JENKINS *et al.*, 1998). O elemento fósforo é estável em baixas temperaturas de degradação térmica, contribuindo para a corrosão de partes metálicas e formação de poluentes atmosféricos em sistemas termoquímicos (AMONETTE e JOSEPH, 2009). Os elevados teores de cálcio e fósforo obtidos pela análise de ICP-OES podem justificar altas quantidades de cinzas formadas após a queima das escamas.

4.3 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

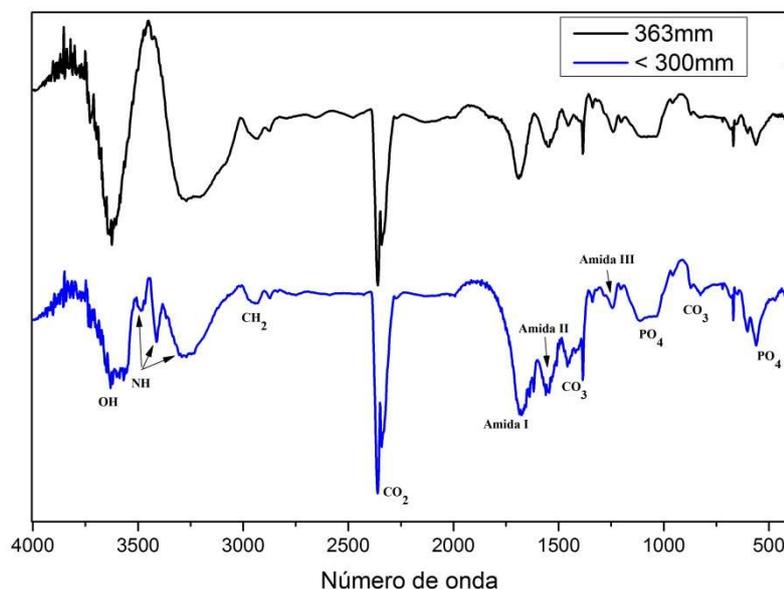
Os espectros de FTIR para as duas granulometrias das escamas de peixe são apresentados na Figura 3. As curvas mostram absorções semelhantes para ambos os tamanhos de partículas, porém com intensidades diferentes.

No espectro de FTIR, as bandas de absorção observadas em 3597 e 2946 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, às ligações OH e vibrações moleculares do grupo CH_2 (RIGO *et al.*, 2007; SANTOS, 2008). Os picos de absorção da região entre 3300 e 3480 cm^{-1} correspondem à frequência de estiramento N-H, essa vibração ocorre geralmente na faixa de 3400 a 3440 cm^{-1} , porém, quando o grupo NH de um peptídeo está envolvido em uma ligação de hidrogênio, a posição é deslocada para uma frequência menor, próxima a 3300 cm^{-1} (BHAGWAT e DANDGE, 2016; PAUL *et al.*, 2017; VEERURAJ *et al.*, 2013).

Os picos compreendidos na faixa de 2300 a 2400 cm^{-1} foram atribuídos às ligações C=O do grupo CO_2 (KOK *et al.*, 2017; MUSELLIM *et al.*, 2018). As três bandas observadas em 1668, 1550 e 1245 cm^{-1} correspondem às amidas do tipo I, II e III, respectivamente, e pertencem ao colágeno do tipo I (IKOMA *et al.*, 2003; PATI *et al.*, 2010; SANTOS, 2008). A amida I foi associada às vibrações de alongamento dos grupos carbonila (PAYNE e VEIS, 1988). As amidas II e III são resultantes da interação entre as deformações angular de NH e axial de CN, confirmando a estrutura tripla helicoidal do colágeno (PLEPIS *et al.*, 1996; SANTOS, 2008).

Os picos em 1439 e 864 cm^{-1} correspondem à ligação CO dos grupos carbonatos incorporados na estrutura apatita. As bandas de absorção em 1060 e 576 cm^{-1} são referentes ao modo vibracional dos íons fosfatos na rede de hidroxiapatita (IKOMA *et al.*, 2003; RIGO *et al.*, 2007; SANTOS, 2008).

Figura 3. Espectrômetros de Infravermelho por Transformada de Fourier das escamas de peixe



Fonte: Próprio autor (2019).

Os resultados indicaram que as escamas de peixe são nanocompósitos constituídos por íons de carbonato de colágeno do tipo I e apatita deficiente em cálcio (IKOMA *et al.*, 2003).

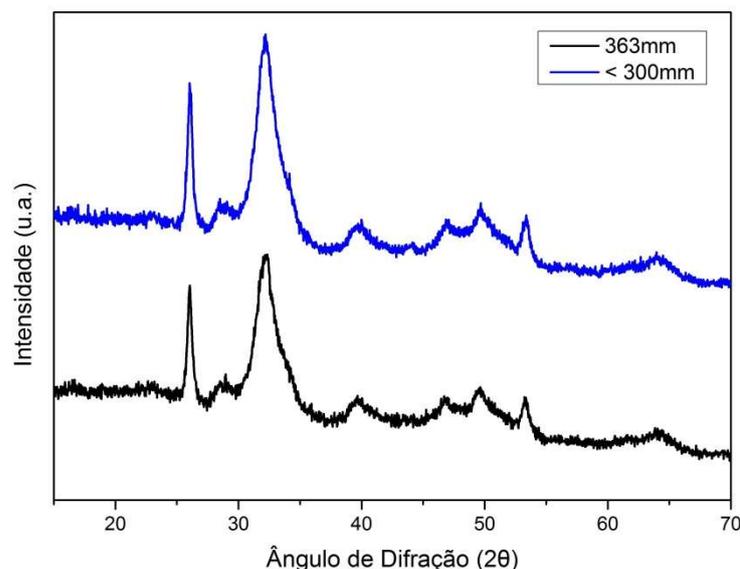
4.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X para as diferentes granulometrias das amostras de escamas de peixe são mostrados na Figura 4. Foram observados seis reflexões largas, correspondentes aos ângulos na escala 2θ iguais a 26,03, 32,25 (maior intensidade), 39,72, 46,76, 49,63 e 53,29°. Apesar das

diferenças no tamanho das partículas, observou-se também que ambas as curvas apresentaram o mesmo comportamento nas estruturas das mesmas.

Os valores obtidos para os espaçamentos interplanares foram 0,342, 0,278, 0,227, 0,194, 0,184 e 0,172 nm e corroboraram com os valores determinados por Ikoma *et al.* (2003) e Santos (2008). Segundo Ikoma *et al.* (2003) e Santos (2008), esses espaçamentos interplanares correspondem à estrutura da hidroxiapatita. Os largos picos de difração sugeriram que os cristais podem ser pequenos e/ou estar estruturalmente desordenados, havendo ainda a possibilidade de apresentarem baixa cristalinidade (IKOMA *et al.*, 2003; SANTOS, 2008).

Figura 4. Difratogramas de Raios-X para as escamas de peixe



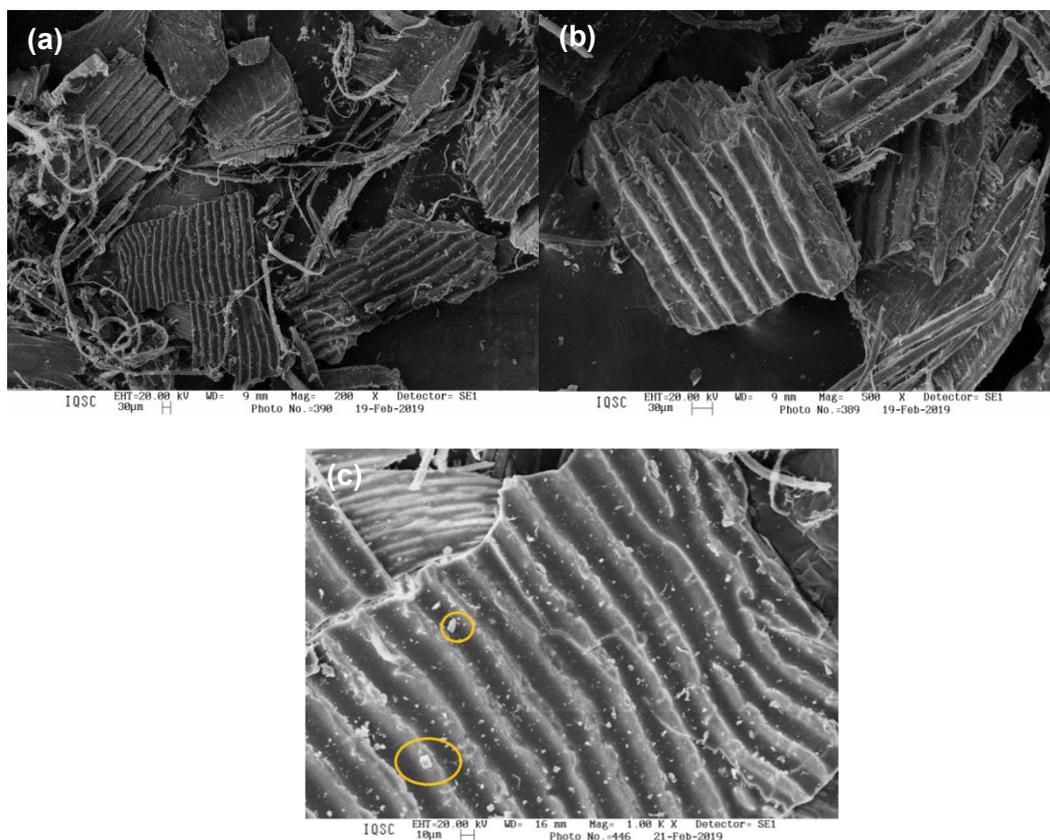
Fonte: Próprio autor (2019).

O valor do índice de cristalinidade (IC) para as escamas de peixe foi de $\approx 10,9\%$ e abaixo dos valores encontrados para outras biomassas conhecidas, por exemplo, bagaço de cana (64,8%), cascas de café (57,7%), arroz (53,0%) e nozes (63,8%) (CRUZ *et al.*, 2018; SASLMAL *et al.*, 2012).

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV são mostradas na Figura 5 (a-c) e as características morfológicas das escamas de peixe foram analisadas por três diferentes ampliações (200, 500 e 1000 vezes).

Figura 5. Micrográficos de MEV para as escamas de peixe com amplitudes de: (a) 200, (b) 500 e (c) 1000 vezes



Fonte: Próprio autor (2019).

Nas Figuras 5a e 5b foi possível observar uma desordem na estrutura das escamas de peixe. Essa desordem pode ter ocorrido devido ao processo de moagem da amostra, o qual pode provocar quebra nas estruturas tubulares, destruição de poros e lamelas (CRUZ, 2015). Na figura 5a foi possível observar a presença de algumas fibras, lamelas e colágeno (IKOMA *et al.*, 2003).

O comportamento amorfo sugerido pela análise de DRX foi verificado e comprovado mais claramente pela Figura 5b. A Figura 5c apresentou mais detalhes a respeito das lamelas encontradas, onde foi possível observar uma morfologia ondulada e bem ordenada, seguindo o formato de estrias paralelas semelhantes às observadas nas amostras de cascas de arroz (CRUZ, 2015).

Também foi possível evidenciar por meio da Figura 5c a presença de alguns cristais sobre as superfícies das amostras. Esses cristais possuem uma organização aparentemente hexagonal, o que é uma forte característica da hidroxiapatita (DEER *et al.*, 2000), comprovando a presença desse mineral nas escamas de peixe.

5. CONCLUSÃO

Este estudo avaliou as propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais de escamas de peixe para posterior utilização como fonte de energia alternativa em processos de conversão térmica. A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) confirmou a quantidade de carbono, oxigênio, sódio, magnésio, alumínio, fósforo, enxofre e cálcio presentes nessa biomassa, os quais podem ser prejudiciais ao processo de combustão e funcionamento de plantas térmicas. Observou-se por meio dessa análise que carbono e oxigênio foram os elementos presentes em maior quantidade. A análise de composição de metais (ICP-OES) apontou elevados teores de cálcio e fósforo, o que pode justificar uma elevada quantidade de cinzas formadas após o processo de combustão das escamas em atmosfera oxidante. Os espectros de FTIR permitiram observar as

mudanças que ocorreram no material colagenoso, bem como as principais bandas e grupos funcionais presentes na biomassa analisada. A difração de Raios-X (DRX) revelou que as amostras possuíam uma estrutura amorfa ($\approx 89\%$), sendo que tal comportamento também foi observado por meio das imagens MEV, permitindo a observação das fibras de colágeno e a presença de cristais de hidroxiapatita. Em suma, foi possível a obtenção de algumas características das escamas de peixe e compará-las a outras biomassas já conhecidas, proporcionando informações adicionais para posterior utilização em reatores termoquímicos para geração de bioenergia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Apoio a Pesquisa, Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA (04989/18) e ao Conselho Nacional para Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (426162/2018-8) pelo suporte financeiro, a Mercedes-Benz pela análise de ICP-OES e Universidade Federal do Maranhão pelo apoio técnico e profissional.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Z.S. Os recursos pesqueiros marinhos e estuarinos do Maranhão: biologia, tecnologia, socioeconomia, estado da arte e manejo. Belém, 286 p., 2008. Tese (Doutorado em Zoologia) – Universidade Federal do Pará/Museu Paraense Emílio Goledi.

AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: science and technology. Earthscan.P. 33-52, 2009.

BHAGWAT, P. K.; DANDGE, P. B. Isolations, characterization and valorizable applications of fish scale collagen in food and agriculture industries. Biocatalysis and Agricultura Biotechnology. N. 7, p. 234-240, 2016.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ed, Rio de Janeiro: LTC, 2002. P. 37-39.

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 Mater. P. 29-38, 2009.

CRUZ, G. Características físico-químicas de biomassas lignocelulósicas e a correlação entre suas emissões e os resíduos gerados sob diferentes condições atmosféricas em um forno tubular de queda livre (DTF). São Carlos, 273 p., 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CRUZ, G.; BRAZ, C. E. M.; AVILA, I.; CRNKOVIC, P. M. Physico-chemical properties of Brazilian biomass: Potential applications as renewable energy source. African Journal of Biotechnology. P. 1-19, 2018 (article in press).

DABOOR, S. M. *et al.* Isolation and activation of collagenase from fish processing waste. Bioscience and Biotechnology. N.3, p. 191-203, 2012.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. Minerais Constituintes das rochas: Uma introdução. 2ed, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2000, p. 683-688.

FERNÁNDEZ, R. G. *et al.* Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. Fuel Processing Technology. V. 103, n. 1, p. 16-26, 2012.

IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. International Journal of Biological Macromolecules. V. 32, p. 199-204, 2003.

JENKINS, B. M. *et al.* Combustion properties of biomass. Fuel Processing Technology. V.54, n. 1-3, p. 17-46, 1998.

JUN, S. *et al.* Purification and characterization of an antioxidative peptide from enzymatic hydrolysate of yellowfin sole (*limandaaspera*) frame protein. European Food Research and Technology. V. 219, n.1, p.20-26, 2004.

KOK, M. V.; VARFOLOMEEV, M. A.; NURGALIEV, D. K. Crude oil characterization using TGA-DTA, TGA-FTIR and TGA-MS techniques. Journal of Petroleum Science and Engineering. N. 154, p. 537-542, 2017.

LEITE, S. B. P. *et al.* Resíduos da comercialização de pescado marinho: volume de descarte e aspectos microbiológicos. Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial. V.10, n. 1, p. 2112-2125, 2016.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology. V. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.

MAVROUPOULOS, E. A hidroxiapatita como removedora de chumbo. Rio de Janeiro, 126 p., 1999. Dissertação (Mestrado) - Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicológica.

MUSELLIM, E.; TAHIR, M. H.; AHMAD, M. S.; CEYLAN, S. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. Applied Thermal Engineering. N. 137, p. 54-61, 2018.

PAUL, S.; PAL, A.; CHOUDHURY, A. R.; BODHAK, S.; BALLA, V. K.; SINHA, A.; DAS, M. Effect of trace elements on the sintering effect of fish scale derived hydroxyapatite and its bioactivity. Ceramics International. N. 43, p. 15678-15684, 2017.

PAYNE K. J.; VEIS, A. Fourier transform IR spectroscopy of collagen and gelatin solutions: deconvolution of the amide I band for conformational studies. Biopolymers. V. 27, n. 11, p. 1749-1760, 1988.

PATI, F.; ADHIKARI, B.; DHARA, S. Isolation and characterization of fish scale collagen of higher thermal stability. Bioresource Technology. V 101, p. 3737-3742, 2010.

PLEPIS, A. M. G.; GOISSIS, G.; DAS-GUPTA, D. K. Dielectric and pyroelectric characterization of anionic and native collagen. Pol. Eng. Sci. V. 36, p. 2932-2938, 1996.

RIGO, E. C. S.; GEHRKE, S. A.; CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. Revista Dental Press Periodontia Implantol. V. 1, n. 3, p. 39-50, 2007.

SAIDUR, R. *et al.* A review on biomass as a fuel for boilers. Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.

SANTOS, E. B. Caracterização de escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de íons Cu(II) em meio aquoso. Sergipe, 90 p., 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe.

SALMAS, S.; GOUD, V. V.; MOHANTY, K. Characterization of biomasses available in the region of North-East India for production of biofuels. *Biomass and Bioenergy*. V. 45, p. 212-220, 2012.

VEERURAJ, A.; ARUMUGAM, M.; BALASUBRAMANIAN, T. Isolation and characterization of thermostable collagen from the marine eel-fish (*Evenchelys macrura*). N. 48, p. 1592-1602, 2013.

WILLIAMS, A. *et al.* Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. V. 38, n. 2, p. 113-137, 2012.

ZHANG, F. *et al.* Preparation and characterization of collagen from freshwater fish scales. *Food and Nutrition Sciences*. N.2, p.818-823, 2011.