



172 - PÓ DA CASCA DE OVO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO E DICROMATO COMO TECNOLOGIA TERCIÁRIA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Giovanna dos Santos Grous⁽¹⁾

Aluna de graduação em Química pela Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL). Atualmente é bolsista de iniciação científica PIBIC no Laboratório de Química Analítica da Unifal.

Daniel Vieira Minegatti de Oliveira⁽²⁾

Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola Politécnica da USP. Mestre em Tecnologia de Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos pela COPPE/UFRJ. Graduado em Engenharia Ambiental pela UFV. Atualmente é Diretor/Fundador da empresa MMA Consultoria Ambiental e Professor do curso de Engenharia Civil pela UDESC.

Elisângela Edila Schneider⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Mestre e Doutora em Engenharia Química no Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ). Atuou profissionalmente na Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro (CEDAE) e no Centro Brasileiro de Pesquisas da General Electric. Atualmente é Pesquisadora no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Santa Catarina (EQA/UFSC).

Rafael Resende Maldonado⁽⁴⁾

Doutor em Engenharia de Alimentos, Mestre em Engenharia de Alimentos e Engenheiro de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Atualmente é professor no Colégio Técnico de Campinas (COTUCA-Unicamp) e no Instituto Federal de São Paulo (IFSP-Capivari). Pesquisador com experiência nas áreas de fermentações, alimentos, química, produção, purificação e aplicação de enzimas.

Janaína dos Santos Ferreira⁽⁵⁾

Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química (TPQB/EQ/UFRJ). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Atualmente é Professora no curso de Engenharia Ambiental EaD pela UFSCar e Pesquisadora Júnior no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Santa Catarina (EQA/UFSC).

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Química, Centro 01. Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700-Alfenas-MG-CEP:37130-000. Tel:+55(35)3701-9717-e-mail:gisantos15@hotmail.com; daniel.minegatti@gmail.com; elis_schneider@yahoo.com.br; ratafa@yahoo.com.br; janajanee@hotmail.com.

RESUMO

O tratamento terciário tanto para efluentes domésticos quanto para industriais, cada vez mais perdendo sua importância, sendo praticamente inexistente nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's), devido ao seu alto custo. Uma opção, no mínimo interessante, para diminuir o custo do tratamento terciário nas ETEs e simultaneamente contribuir para a gestão de resíduos sólidos seria a utilização de um outro resíduo sólido, como tecnologia no processo terciário de tratamento de efluentes. Diante disso, este trabalho apresenta o estudo do pó da casca de ovo como adsorvente na remoção do CrVI. De início foram realizados testes visuais, em batelada, junto com espectrofotometria, cinética da reação e a interpretação da química analítica para soluções contendo íons cromato e dicromato em contato com o pó da casca de ovo. Para as condições estudadas constatou-se uma eficiência de remoção de 77% em massa de Crômio VI (Cr VI) adsorvido sobre o pó da casca de ovo. Tais resultados deixam claro o potencial para a utilização do pó da casca de ovo como parte do tratamento terciário de efluente para a remoção dos íons contendo Cr (VI).

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Pó da Casca de Ovo, Tratamento Terciário de Efluentes.

INTRODUÇÃO

No Brasil, por exemplo, segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2017) são geradas cerca de 2 milhões de toneladas de resíduos de casca de ovo por ano (OLIVEIRA,2009). A disposição no descarte final deste material de resíduo sólido, onde geralmente é jogado em aterros ou lixões sem qualquer pré-tratamento, pode acarretar sérios problemas econômicos e ambientais, devido ao seu odor de biodegradação da membrana da casca, que pode atrair ratos, vermes, etc., trazendo riscos à saúde urbana (FERREIRA, 2008).

A casca tem como maior constituinte o carbonato de cálcio (CaCO_3), sendo um cristal amorfo que ocorre naturalmente na forma de calcita (cristais hexagonais), apresentando maior estabilidade, resistência térmica, comparando-o ao produzido industrialmente, e baixa solubilidade em água (13 mg/L à 18°C).

Este carbonato obtido da casca do ovo pode ser utilizado como diluente sólido em produtos farmacêuticos, cosméticos, odontológicos e suplementos alimentares (OLIVEIRA,2011).

O pó da casca de ovo, pode atuar como agente na remoção de metais pesados em meio aquoso. Demonstrou ser capaz de remover significativamente os íons chumbo de solução aquosa, podendo chegar a 72% de eficiência de acordo com o tempo de contato (VIEIRA,2004).

A utilização do cromo em empresas de curtumes deve-se ao tempo relativamente curto do processo. No entanto é utilizado cerca de 3 a 7 Kg de Crômio, e após passar por todos os processos libera em seus efluentes aproximadamente de 4 a 6 Kg de Cromo, de concentração 60 mg/L, segundo dados da CETESB (2014). Estes efluentes devem ser tratados adequadamente devido a sua alta toxicidade, para o qual tem apresentados diferentes técnicas de tratamento, as quais incluem a precipitação química, eletrodialise, separação por membrana, troca iônica, absorção e adsorção (RODRÍGUEZ, Y.M., 2012).

Dentre esses métodos mencionados anteriormente, a absorção, além de ser uma alternativa econômica, possui um fácil manuseio e há um grande desenvolvimento de diversos agentes adsorventes de baixo custo (TOVAR, C. T., 2015). O qual se aplica a utilização do pó de casca de ovo e outros adsorventes.

Diante do que foi reportado, este trabalho tem como objetivo o específico estudo e a utilização do pó da casca de ovo como agente adsorvente no processo de tratamento de efluentes. Para que, combinado a resultados de pesquisas posteriores, alcançar o objetivo geral de construção de um filtro de alta eficiência para remoção de metais pesados e hormônios e utilização dessa tecnologia na Etapa de Tratamento Terciário.

METODOLOGIA

O preparo da casca de ovo utilizou-se um processo de higienização baseando-se em Silva Junior (2005). Atentou-se a cuidados especiais na preparação das cascas devido a possível presença coliformes fecais (do próprio animal), ou com bactérias patogênicas, como a *Salmonella sp* e *Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus*. Essas bactérias podem estar presentes na casca dos ovos devido a sua porosidade em sua camada superficial, permitindo a passagem de organismos contaminantes. Além disso, o manuseio da casca de ovo deve ser de forma preventiva para evitar contaminação. E devido a essas contaminações a casca exige um tratamento térmico acima de 80°C para reduzir a contaminação microbiana do pó da casca (VILAR, 2009).

O material obtido foi espalhado na superfície das placas de Petri por um processo de secagem a temperatura ambiente, logo após, com auxílio de um almofariz e um pistilo, moeu-se as cascas, tendo como resultado o pó da casca de ovo (Figura 1).



Figura 1: Preparação do pó da casca de Ovo. (Fonte: Acervo do autor)



Os resultados de espectrofotometria operante na região do UV- Visível foram obtidos empregando-se um equipamento UV-Visível e cubetas de quartzo. Os espectros de absorção foram obtidos para $220 \leq \lambda \leq 700$ nm com $\Delta\lambda$ de 1 nm. Empregou-se uma solução de K_2CrO_7 ao pó da casca de ovo 1,20g/L, a qual foi submetida a espectrofotometria operante na região do UV-vis, desta maneira, diluições sucessivas foram realizadas e obtidos os seus espectros até que a absorbância máxima da banda espectral de maior intensidade atingisse valores próximos de $A=1$ e, posteriormente, soluções a partir desta concentração para outra mais diluídas foram usadas nos experimentos seguintes.

Tabela 1: Concentração e absorbância de cada solução.

Solução	Concentração (g/L)	Diluição (vezes)	Absorbância máxima
1	1,20	0	5,000
2	0,480	2,5	4,580
3	0,240	5,0	3,960
4	0,120	10	2,049
5	0,0600	20	1,354

A mistura formada pela adição da solução de K_2CrO_7 ao pó da casca de ovo foi mantida em contato durante 1h. Após decorrido este tempo de contato uma fração da porção sobrenadante foi separada para estabelecer a comparação visual entre a solução de K_2CrO_7 anterior e posterior ao contato com o pó da casca de ovo, as quais foram submetidas aos ensaios de espectrofotometria.

A medição de pH foi realizada empregando-se um eletrodo de vidro de pH devidamente calibrado empregando-se as soluções de $pH 4,00 \pm 0,02$ e $7,00 \pm 0,02$.

A Tabela 2 apresenta os valores de pH obtidos para a solução de $K_2Cr_2O_7$ anterior e posterior ao contato com o pó da casca de ovo.

Tabela 2: Demonstração de pH das soluções com Crômio.

Solução de $K_2Cr_2O_7$	pH
Anterior ao ensaio de adsorção	5,24
Posterior ao ensaio de adsorção	7,62

A tabela permite observar um aumento do valor do pH para a amostra submetida ao contato com o pó da casca de ovo e, considerando-se o historiado por COSTA, 2010, os valores de pH para os demais ensaios de espectrofotometria foram ajustados para um valor fixo (3,85) fora da região de conversão dos ânions $Cr_2O_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação aos testes visuais observou-se a queda na coloração para o tubo posterior ao contato com o pó da casca de ovo (15 min) (Figura 2).

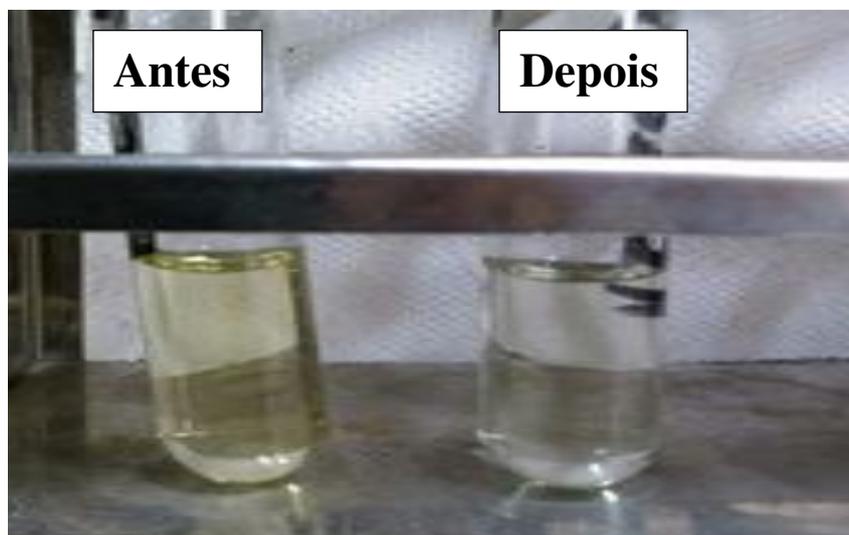


Figura 2: Teste Visual de Adsorção. (Fonte: Acervo do Autor)

Essa diminuição pode ser atribuída a ação do pó da casca de ovo sobre o soluto presente. Na realização dos espectros de absorção, todas as soluções foram padronizadas com pH 3,85 como ácido acético (0,100 mol/L), observou-se que o branco não apresenta absorção considerável na região do espectro na faixa de comprimentos de onda estudados. Já as amostras do primeiro e do segundo tubo, apresentam comportamento similar e permitem observar um conjunto de 3 picos, bem definidos sendo eles atribuídos conforme COSTA,2010 à: 261, 351 e 430 nm, correspondida respectivamente pelos ânions dicromato, cromato e cromo III (Figura 3).

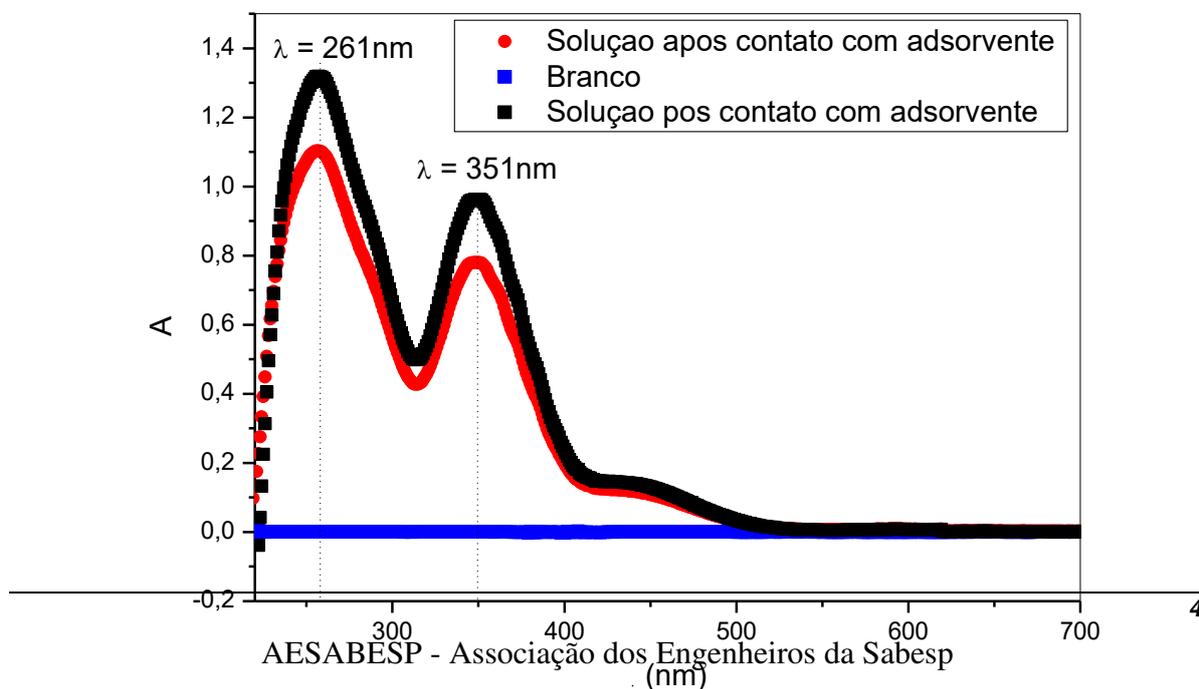


Figura 3: Espectros de absorção obtidos para a solução de dicromato de potássio (pH = 3,85) para as seguintes condições: a) anterior ao ensaio de adsorção; b) posterior ao ensaio de adsorção e; c) branco. (Fonte: Acervo do autor)

Uma comparação na curva da solução antes e após o contato com o pó da casca de ovo, permitem observar o decréscimo na absorbância para os picos 260 e 351 nm e em menor extensão para o pico de 430 nm, pode ser atribuído à adsorção desde íons sobre o pó da casca de ovo.

Para o ensaio de cinética (Absorbância x tempo de contato), pode-se observar que as absorbâncias no tempo inicial apresentam valores máximos e no decorrer do tempo as absorbâncias caíram significativamente, tendendo ao limite, sugerindo que não é necessário um tempo maior do que 30 minutos de contato.

Com o intuito de analisar um período mais curto de contato com o pó da casca de ovo, com solução de dicromato de potássio, realizou-se espectros de absorção e em seguida analisou-se a partir do tempo inicial, dando um intervalo de 10 minutos, até atingir aos 50 minutos de contato com o pó da casca de ovo, gerando assim um espectro com intervalos de tempo mais curto.

Com isso pode-se determinar que não é necessário um tempo maior do que 10 minutos da solução de dicromato de potássio em contato com o pó da casca de ovo, já que neste período de tempo a reação atinge o seu limite, e em seguida nos próximos intervalos analisados possui uma pequena variação, considerando-a em equilíbrio. Tais dados sugerem uma maior velocidade na adsorção dos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Figura 4).

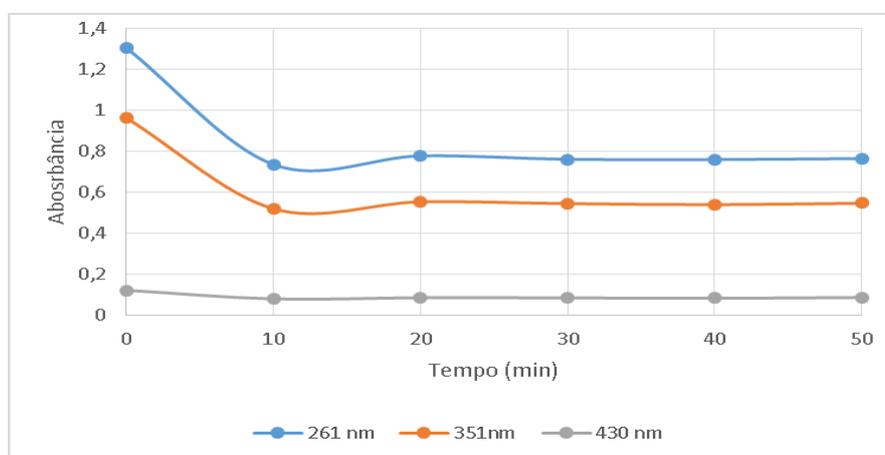


Figura 4: Cinética de 10 em 10 min do dicromato de potássio em contato com o pó da casca de ovo. (Fonte: Acervo do autor)

Para poder obter a concentração final da solução contendo íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ após processo de adsorção em pó da casca de ovo, fez-se necessário a obtenção de uma curva analítica apresentada na Figura 4 a partir de padrões de solução de dicromato em pH 3,85 para $0,0025 \leq C \leq 0,0600$ g/L.

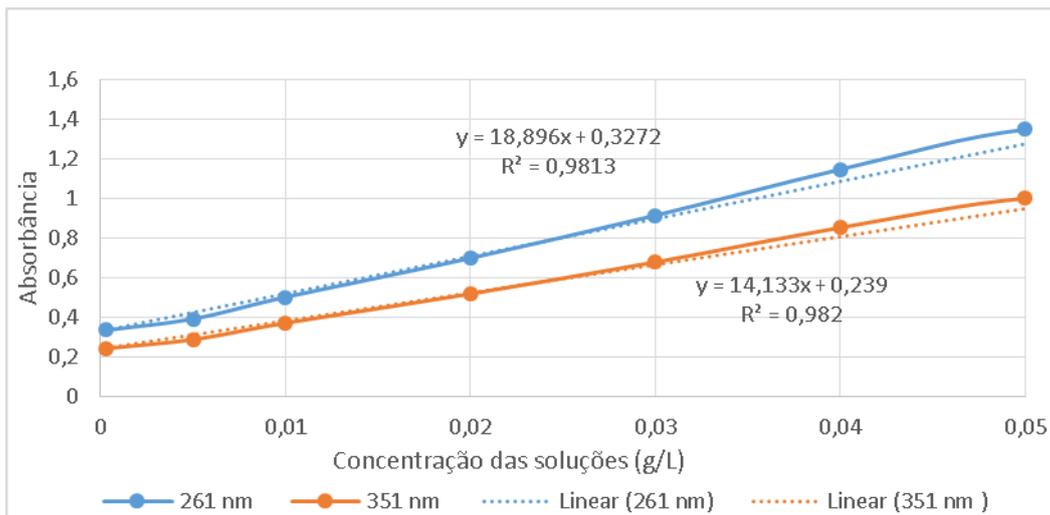


Figura 4: Curvas analíticas obtidas para os máximos em 261 nm (curva azul) e 351 nm (curva laranja). (Fonte: Acervo do autor)

A interpolação da curva azul (máximo de adsorção 261nm) que apresenta maior inclinação e, por isso, melhor sensibilidade permitiu medir a concentração final da solução como sendo 0,0140 g/L.

A solução utilizada inicialmente apresentava concentração de 0,0600 g/L e que, quando comparada a condição determinada após o ensaio de adsorção, sugere a diminuição da concentração devido ao contato com o pó da casca de ovo.

A partir destes resultados foi possível obter a relação de massa adsorvida/massa de adsorvente como descrito abaixo pelas equações que seguem:

Determinação da massa inicial de dicromato em solução:

$$0,06g \times 1000mL \times 20mL = 1,2 \text{ mg de } Cr_2O_7^{-2} \quad \text{equação (1)}$$

Determinação da massa de dicromato após o ensaio da adsorção:

$$0,0140g \times 1000 \text{ mL} \times 20,00 \text{ mL} = 0,280 \text{ mg de } Cr_2O_7^{-2} \quad \text{equação (2)}$$

Obtenção das massas de dicromato de potássio adsorvida:

$$\text{massa inicial} - \text{massa final} = \text{massa adsorvida} \quad \text{equação (3)}$$

Substituindo os valores na equação 3 temos:

$$1,20 \text{ mg de } Cr_2O_7^{-2} - 0,280 \text{ mg de } Cr_2O_7^{-2} = 0,92 \text{ mg de } Cr_2O_7^{-2}$$

Relação entre massa de dicromato adsorvida e a massa adsorvente:

$$\text{massa de } Cr_2O_7^{-2} / \text{massa de pó da casca de ovo} \quad \text{equação (4)}$$

Substituindo os valores na equação 4 temos:

$$180,92 \text{ mg} / 1,058 \text{ g} = 0,87 \text{ mg de } Cr_2O_7^{-2} / \text{g de pó da casca de ovo}$$

A partir do gráfico é possível calcular a eficiência da casca de ovo, com uma simples regra de três. Uma comparação dos resultados apresentados na Tabela 3 permitem observar uma diminuição da massa do íon livre $Cr_2O_7^{-2}$ em solução após contato com o pó de casca de ovo de 1,20 mg 0,280 mg (4,3 vezes menor) após 30 minutos de contato.

Tabela 3: Massa/porcentagens do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anterior e posterior ao contato com pó da casca de ovo.

Tempo de contato	Massa (mg)	Porcentagem (%)
0 min	1,20	100
30min	0,280	23,3

Considerando-se os resultados apresentados é possível sugerir que o contato da solução contendo o íon dicromato com o pó da casca de ovo leva a adsorção destes íons sobre o pó fazendo com que a quantidade destes íons em solução seja diminuída em até 77%.

Realizou-se ensaios de troca de matriz, notou-se que a SOLUÇÃO 1, que continha o analito de concentração 50 mg/L, água e ácido acético (0,01 mol/L), tendo como MATRIZ 1, água e ácido acético proporcional ao da SOLUÇÃO 1. Enquanto na SOLUÇÃO 2, possuía a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 50 mg/L, sobrenadante da solução saturada do pó da casca de ovo, ácido acético (0,01 mol/L), até pH já padronizado anteriormente, e completado com água, já em sua MATRIZ 2 possuía apenas o sobrenadante da solução saturada do pó da casca de ovo, ácido acético e completado com água destilada.

Ao comparar as duas curvas obtidas a partir do espectro de absorção pode-se observar que uma sobrepõe a outra, podendo concluir que não possui efeito algum da matriz, ou seja, o efeito está ocorrendo na superfície do pó da casca de ovo e não em solução (Figura 5).

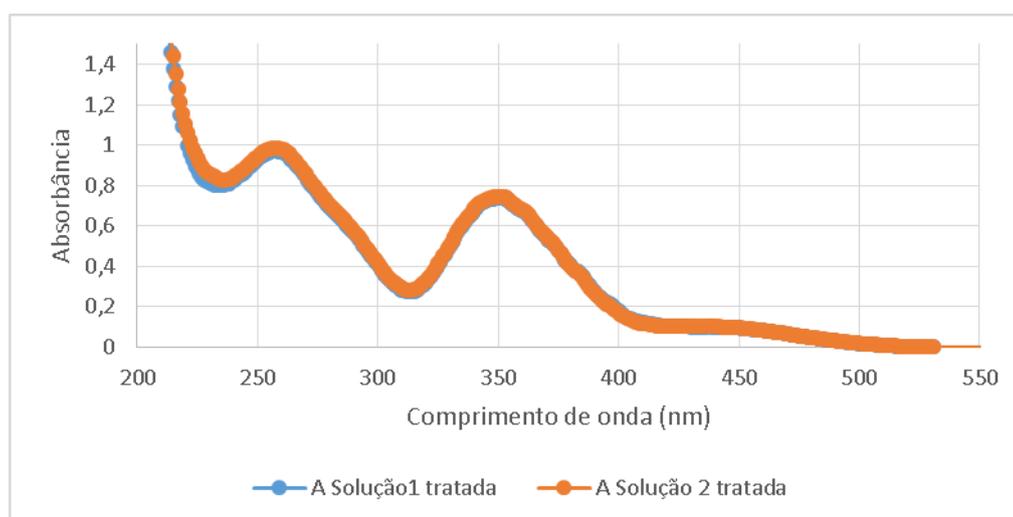


Figura 5: Efeito da matriz sob o analito. (Fonte: Acervo do autor)

CONCLUSÃO

Com os resultados visuais combinados aos de espectrofotometria (espectros de absorção e curvas analíticas) anterior e posterior aos ensaios de adsorção sugere-se a diminuição significativa da concentração do íon dicromato em solução. Em relação aos ensaios de cinética de adsorção estes sugerem, tempo de contato mínimo de 30 minutos entre a solução contendo dicromato e o adsorvente para a diminuição limite da concentração desses íons em solução. As curvas analíticas permitiram, por meio de interpolação, obter o resultado de 0,0140 g/L de dicromato após ensaio de adsorção, ou seja, uma redução de aproximadamente 4,3 vezes do valor da concentração da solução anterior ao contato com o pó da casca de ovo. As curvas analíticas associadas aos cálculos realizados e aos experimentos de adsorção sugerem uma relação de 0,87mg de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ / g de pó da casca de ovo empregado. Tais resultados sugerem, para as condições experimentais estudadas, a adsorção de aproximadamente 77% em massa do dicromato.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRELPE. Panoramas dos resíduos sólidos no Brasil 2017. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2017.pdf>>. Acessado em maio de 2019.
2. COSTA, L. S.; PEREIRA, R. S.; FARIA, R. F.. Avaliação Espectrofotométrica das Formas Cr^{+3} , CrO_4^{-2} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_serial&pid=01004670&lng=en&nrm=iso>. Acessado em maio de 2019.
3. FERREIRA, R.,C. Educação Ambiental e Coleta Seletiva do Lixo. Disponível em: <<http://www.cenedcursos.com.br/educacao-ambiental-e-coleta-seletiva-do-lixo.html>>. Acessado em maio de 2019.
4. RODRÍGUEZ, Y.M.;SALINAS, L.P.; RÍOS, C.A.; VARGAS, L.Y., 2012. Rice Husk- Based Adsorbents in the Removal of Chromium from Tanning Industry Effluents. Disponível em: <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-35612012000100017&lang=es>. Acessado em maio de 2019.
5. OLIVEIRA, D.A.; BENELLI, P; AMANTE, E.R. Valorização de resíduos sólidos: Casca de Ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos. Second International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, maio 2009.
6. OLIVEIRA, O. Casca de ovo como fonte de cálcio. 2011. Disponível em: <<http://odetholiveira.blogspot.com/2009/05/casca-de-ovo-como-fonte-decalcio.html>>. Acessado em abril de 2017.
7. SILVA JUNIOR, E. A. Manual de controle higiênico-sanitário em Serviços de Alimentação. 6ªed. São Paulo: Varela, 2005. 623p.
8. VIEIRA, C. A.; FARIA, W. A.; ALVES, R. S.; SILVA, V. V., BARBIERI, R. S., 2004. Extração de metais pesados com casca de ovo. III Encontro de Pós-Graduação da UNINCOR. Disponível em: <[http://www.unincor.br/revista/P%C3%B3sGradua%C3%A7%C3%A3o%202004/P_2004\(3\).html](http://www.unincor.br/revista/P%C3%B3sGradua%C3%A7%C3%A3o%202004/P_2004(3).html)>. Acessado em março de 2019.
9. VILAR, J. S. Avaliação biológica do cálcio da casca do ovo de galinha (*Gallus gallus L.*) em pó de ratas (*Rattus norvegicus Wistar*) saudáveis e com osteoporose induzida. 2009. 97 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.
10. TOVAR, C.T.; BOLANOS, E. Q.; BENITEZ, L. T.; BOLIVAR, W.M., 2015. Orange Peels used for the Absorption of Hexavalent Chromium in Aqueous Solutions (*Citrus sinensis*). Disponível em: <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-04552015000100002&lang=es>. Acessado em maio de 2019.