

UNIVERSIDADE DO CONTESTADO –UnC
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA CIVIL, SANITÁRIA E AMBIENTAL

PRISCILA MARA KNOBLAUCH

CASCA DE OVO COMO ADSORVENTE APLICADO À REMOÇÃO DE
POLUENTES DA ÁGUA

CAMPUS CONCÓRDIA
2020

PRISCILA MARA KNOBLAUCH

CASCA DE OVO COMO ADSORVENTE APLICADO À REMOÇÃO DE
POLUENTES DA ÁGUA

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Civil, Sanitária e Ambiental, da Universidade do Contestado, como exigência parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil, Sanitária e Ambiental, sob orientação da prof. Dra. Aline Viancelli.

CAMPUS CONCÓRDIA

2020

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Helmut e Miriam, pela ajuda e apoio nos momentos difíceis da vida.

*Aos meus filhos, Erik e Johann, por todas as horas que não pude lhes dar atenção.
Nada disso teria sentido se vocês não existissem na minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pela dádiva da vida e por me permitir realizar tantos sonhos nesta existência. Obrigado por me permitir errar, aprender e crescer, por Sua eterna compreensão e tolerância, por Seu infinito amor, pela Sua voz “invisível” que não me permitiu desistir e principalmente por todas as bênçãos que ricamente tem derramado sobre a nossa família.

Ao **Governo do Estado de Santa Catarina**, pela concessão da licença em regime especial para cursar o Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Civil, Sanitária e Ambiental e pela concessão da bolsa UNIEDU que custeou parte do curso.

Aos **Professores Aline e William**, pela orientação, competência, profissionalismo e dedicação tão importantes. E por me fazerem enxergar muito além do que os meus olhos podiam ver.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho, colegas, professores, estagiários de iniciação científica, funcionários da Universidade do Contestado, muito obrigada!

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo a avaliação do potencial da casca de ovo, proveniente de rejeitos da indústria de alimentos, como adsorvente para remoção de poluentes (químicos e microbiológicos) da água; além de avaliar a toxicidade pós tratamento, objetivando a melhoria da qualidade da água. Para isso, casca de ovo calcinada (adsorvente) foram peneirados para obtenção de granulometria uniforme de 425 μ m. Subsequentemente amostras de água, adicionados de concentrações conhecidas dos respectivos poluentes químicos (fluoretos, ferro, nitrato, nitrito, manganês, alumínio, amônia e zinco) foram expostas a concentrações de 5 g, 15 g e 30 g em 100 mL de água, de adsorvente e o decaimento foi acompanhado ao longo de 60 min. Os resultados foram submetidos a planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional 2², para modelagem das condições ótimas de remoção de cada poluente. Para análise microbiológica, amostras de água foram adicionadas de concentrações conhecidas de *Escherichia coli* e expostas a concentração de 30g·100mL⁻¹ de adsorvente, e o decaimento dos micro-organismos foi acompanhado ao longo de 6 h. Por fim, amostras de água pós tratada foram submetidas ao análise de toxicidade em *Allium cepa*. Os resultados mostraram que a concentração de 30 g·100 mL⁻¹ de adsorvente e exposição de 60 min, promoveu a remoção de 93,47% de fluoretos; 90% de ferro; 71,20% de manganês; 63,23% de alumínio e 45% de nitrato. Já para os compostos nitrito e amônia não houve remoção. Os resultados da remoção de patógenos modelo mostrou redução de 99% das bactérias após 3 horas de exposição a 30 g·100 mL⁻¹ de adsorvente, e 99,99% de redução após 6 horas de exposição à mesma concentração de adsorvente. O teste de toxicidade mostrou que o uso de casca de ovo como adsorvente não deixa resíduos tóxicos na água tratada. Desta forma, evidencia-se a uso promissor da casca de ovo como adsorvente para melhoria da qualidade da água, objetivando a remoção de diferentes poluentes químicos, bem como a remoção de micro-organismos patogênicos. Além disso, a introdução do adsorvente de casca de ovo na economia circular, além de minimizar a disposição deste no meio ambiente, agrega valor a este resíduo.

Palavras chave: adsorventes, remoção de compostos químicos, calcinação, qualidade da água.

ABSTRACT

The present study aimed to evaluate the potential of eggshell, from waste from the food industry, as an adsorbent for removing pollutants (chemical and microbiological) from water; in addition to assessing post-treatment toxicity, aiming to improve water quality. For this, calcined eggshell (adsorbent) was sieved to obtain a uniform particle size of 425 μ m. Subsequently water samples, added to known concentrations of the respective chemical pollutants (fluorides, iron, nitrate, nitrite, manganese, aluminum, ammonia and zinc) were exposed to concentrations of 5 g, 15 g and 30 g in 100 mL of water, of adsorbent and the decay was monitored over 60 min. The results were submitted to experimental design of the Central Rotational Compound 2² design, to model the optimal conditions for the removal of each pollutant. For microbiological analysis, water samples were added with known concentrations of *Escherichia coli* and exposed to a concentration of 30g·100mL⁻¹ of adsorbent, and the decay of the microorganisms was monitored over 6 h. Finally, post-treated water samples were subjected to toxicity analysis on *Allium cepa*. The results showed that the concentration of 30g·100mL⁻¹ of adsorbent and 60 min exposure, promoted the removal of 93.47% of fluorides; 90% iron; 71.20% manganese; 63.23% aluminum and 45% nitrate. As for the nitrite and ammonia compounds, there was no removal. The results of removing model pathogens showed 99% reduction in bacteria after 3 hours of exposure to 30g·100mL⁻¹ of adsorbent, and 99.99% reduction after 6 hours of exposure to the same concentration of adsorbent. The toxicity test showed that the use of eggshell as an adsorbent does not leave toxic residues in the treated water. Thus, the promising use of eggshell as adsorbent for improving water quality is evidenced, aiming at the removal of different chemical pollutants, as well as the removal of pathogenic microorganisms. In addition, the introduction of eggshell adsorbent in the circular economy, in addition to minimizing its disposal in the environment, adds value to this residue.

Keywords: adsorbents, removal of chemical compounds, calcination, water quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de impurezas físicas, químicas e biológicas presentes na água para consumo.....	13
Figura 2 - Gestão de Resíduos no Processo Produtivo	24
Figura 3 - Perfil de remoção de fluoretos em amostras de água submetida a diferentes concentrações de adsorvente casca de ovo.....	30
Figura 4 – Faixas ótimas de remoção de fluoretos em água, obtidas pela modelagem DDCR 2 ² considerando a concentração de adsorvente e o tempo de exposição.	31
Figura 5 – Perfil de remoção de ferro em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.....	32
Figura 6 - Faixas ótimas de remoção de íons ferro em água, obtidas pela	32
Figura 7 – Perfil de remoção de manganês em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.	33
Figura 8 - Faixas ótimas de remoção de íons de manganês em água, obtidas pela.	34
Figura 9 – Perfil de remoção de alumínio em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.	34
Figura 10 - Faixas ótimas de remoção de íons de alumínio em água, obtidas pela..	35
Figura 11 – Perfil de remoção de zinco em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.	36
Figura 12 - Faixas ótimas de remoção de íons de zinco em água, obtidas pela.....	37
Figura 13 – Perfil de remoção de nitrato em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.	38
Figura 14 – Perfil de remoção de nitrito em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.	38
Figura 15– Perfil de remoção de amônia em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.	39
Figura 16 – Perfil temporal de remoção de patógenos bacterianos modelo pela aplicação de adsorvente (30g·100mL ⁻¹).	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas Alternativos de Tratamento.....	17
Tabela 2 – Origem dos compostos químicos e enfermidades decorrentes da concentração máxima em águas para consumo humano e animal.....	19
Tabela 3 - Níveis do Delineamento Composto Central Rotacional 2 ² realizado para avaliação do comportamento dos poluentes frente a variações da concentração de adsorvente e do tempo de exposição.....	27
Tabela 4 - Matriz do planejamento experimental e resultados da remoção de poluentes (%) para as condições avaliadas de tempo de exposição e concentração de adsorvente.....	31
Tabela 5 - Índice mitótico observado em células meristemáticas de <i>Allium cepa</i> expostas a água tratada com adsorvente (30g·100mL ⁻¹).	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVOS	11
1.1.1 Objetivo Geral	11
1.1.2 Objetivos Específicos	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE OVO.....	13
2.2 TRATAMENTO TÉRMICO DA CASCA DE OVO	14
2.3 TOXICIDADE DA ÁGUA PÓS TRATADA	18
2.4 CONTAMINAÇÃO BACTERIANA NA ÁGUA.....	22
2.5 GESTÃO DE RESÍDUOS DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTOS	23
2.6 IMPACTO REGIONAL DA PESQUISA	24
3.MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1 OBTENÇÃO ADSORVENTES	26
3.2 DESENHO EXPERIMENTAL – ANÁLISE QUÍMICA	26
3.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL - ANÁLISE MICROBIOLÓGICA	27
3.3.1 Preparação de Inóculo Bacteriano	28
3.3.2 Quantificação Bacteriana	28
3.4 DESENHO EXPERIMENTAL - ENSAIO DE TOXICIDADE	28
3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. REMOÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS.....	30
4.2 REMOÇÃO DE PATÓGENOS.....	39
4.3 ANÁLISE DE TOXICIDADE DA ÁGUA TRATADA	41
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

O conceito de qualidade da água está relacionado com as suas características, determinadas por padrões químicos, físicos e microbiológicos. Qualquer atividade humana requer o uso de água, seja para produzir alimentos, dessedentação de animais, processos industriais, construção civil, lazer, entre outros, sendo que alguns usos da água requerem padrões de potabilidade mínimos. Infelizmente água superficial de boa qualidade não está disponível em quantidade suficiente para atender a demanda hídrica, fazendo com que sejam exploradas as reservas subterrâneas.

As atividades humanas tem como consequência a geração de produtos com potencial para poluição ambiental, em especial do ambiente aquático. Estes poluentes podem ser compostos orgânicos, inorgânicos ou micro-organismos patogênicos, que podem causar efeitos negativos à saúde de animais e humanos.

Os estudos objetivando a remoção destes compostos tem sido realizados há muito tempo, e métodos eficientes como osmose reversa, filtros com resina, filtros de carvão ativado, entre outros, foram desenvolvidos. No entanto, a aplicabilidade de tais métodos ainda apresenta-se economicamente inviável, pois demandam um grande investimento em estrutura física, implementação de sistemas e manuseio de produtos químicos. Neste cenário, o estudo de tecnologia de baixo custo tem sido encorajado, especialmente com a reutilização e agregação de valor a resíduos provenientes da indústria.

Os problemas relacionados com substâncias químicas presentes na água de consumo humano devem-se principalmente aos efeitos negativos causados à saúde, após períodos prolongados de exposição (COSTA et al., 2004).

Neste estudo, será avaliada a aplicabilidade de resíduos provenientes da indústria alimentícia (casca de ovos) como alternativa para tratamento e melhoria da qualidade da água.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial da casca de ovo, proveniente de rejeitos da indústria de alimentos, como adsorvente para remoção de poluentes (química e microbiológica) da água; além de avaliar a toxicidade pós tratamento.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência da remoção de compostos químicos e micro-organismos presentes em água, pela aplicação de casca de ovos moídos e calcinados.

- Avaliar a eficiência de diferentes concentrações na remoção de compostos químicos e patógenos presentes na água.

- Avaliar o grau de toxicidade residual presente na água pós-tratamento.

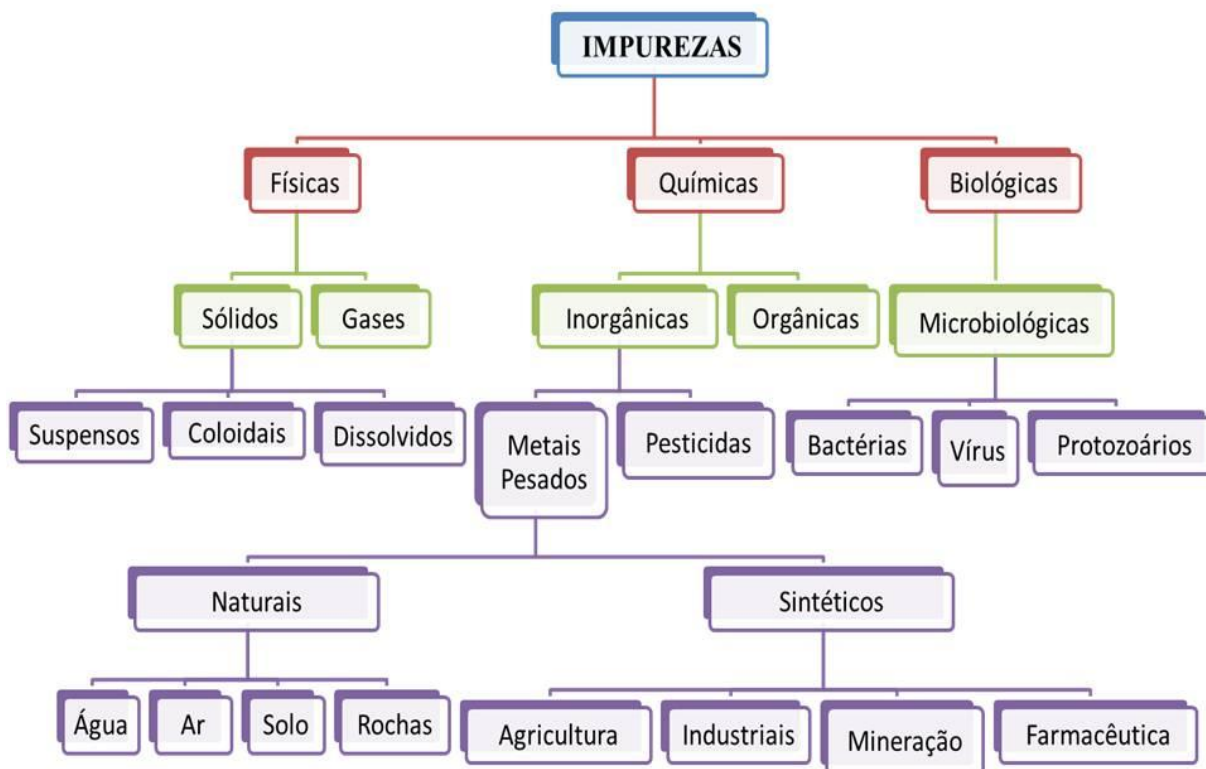
2. REFERENCIAL TEÓRICO

Os mananciais podem ser classificados em superficiais, subterrâneos e provenientes da acumulação da água da chuva, em cisternas, por exemplo.

Existem aquíferos em quase todas as partes do mundo. Entretanto, em muitos casos, estão sendo seriamente ameaçados pelas atividades humanas. Tem sido relatado a perda total do aquífero por causa de uma intrusão irreversível de água salina. Em outros casos, o bombeamento excessivo faz com que os aquíferos se contaminem com metais e outras substâncias minerais tóxicas, tais como a contaminação com arsênio ou com nitratos. Dentre as atividades humanas que mais dependem dos aquíferos, estão o consumo humano e a irrigação. Muitas cidades de todos os tamanhos, em todo o mundo e inclusive no caso brasileiro, têm o seu principal suprimento de água a partir de aquíferos (PINTO-COELHO; HAVENS, 2015).

A contaminação química da água, independente do manancial ser superficial, subterrâneo ou de acumulação, denota dificuldades na remoção de adsorvatos. A escolha das tecnologias de tratamento a serem utilizadas, depende das características biológicas, químicas e físicas da água podendo exigir sistemas simples ou mais complexos visando atender os padrões de potabilidade e qualidade exigidos. A figura 1 relaciona as impurezas físicas, químicas e biológicas presentes na água e que recebem atenção ao planejar e dimensionar sistemas de tratamento:

Figura 1 - Fluxograma de impurezas físicas, químicas e biológicas presentes na água para consumo



Fonte: autor, 2019.

Muitos municípios não dispõem de um sistema público de abastecimento de água, sendo que, os que o possuem, limitam-se apenas à área urbana do município. Em virtude disto, as comunidades que não dispõem de água tratada, utilizam a água proveniente de poços e fontes naturais. Em muitos casos, contudo, a água não apresenta condições de ser consumida sem um tratamento prévio, devido ao fato de algumas características físicas ou químicas apresentarem valores em desacordo com os padrões recomendados pelas normas técnicas de potabilidade (LOBO et al., 2000).

2.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE OVO

De acordo com a Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), no relatório de 2018, a produção de ovos no Brasil foi de 39.923.119.357 unidades. Os dados da Agência das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO)

sugerem que o Brasil se coloca como quinto maior produtor de ovos de galinha, contribuindo com 3,5% do volume produzido mundialmente. O maior produtor de ovos é a China, responsável por 36% da produção mundial. Isso significa que são produzidos anualmente cerca de 1,4 trilhões de dúzias de ovos, gerando cerca 100,8 milhões de toneladas de resíduos.

A casca do ovo é uma rica fonte de sais minerais, servindo como base para desenvolvimento de produtos na indústria cosmética, suplementos alimentares, bases biocerâmicas, fertilizantes, implantes ósseos e dentários e como agente antitártaro em cremes dentais (MURAKAMI, 2006).

A casca de ovo normalmente consiste em materiais cerâmicos que dispostos em uma estrutura de três camadas, a cutícula na parte externa superfície, uma camada esponjosa (calcária) e uma camada lamelar interna (ou mamilar). As camadas esponjosa e mamilar formam uma matriz composto de fibras proteicas ligadas à calcita (carbonato de cálcio), representando mais de 90% do material. A composição química (por peso) do subproduto da casca do ovo foi classificado como se segue: carbonato de cálcio (94%), carbonato de magnésio (1%), fosfato de cálcio (1%) e matéria orgânica (4%) (STADELMAN,2000).

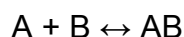
A biocerâmica de compostos naturais, tais como casca de ovo, contém muito baixa percentagem de componentes orgânicos e elevada percentagem de componentes inorgânicos e são compostos de uma membrana de duas camadas e calcificada matriz extracelular.

O carbonato de cálcio é um dos materiais mais absorventes que existem na natureza. Mediante calcinação, esse carbonato se decompõe em óxido de cálcio, capaz de absorver gases ácidos, como o dióxido de carbono (FAN, 2007).

2.2 TRATAMENTO TÉRMICO DA CASCA DE OVO

Segundo Libânio (2016) na adsorção, o composto adsorvido denomina-se adsorvato e a fase sólida que proporciona superfície onde ocorrerá a adsorção se designa adsorvente. A viabilidade da aplicação de determinado adsorvente envolve, além da remoção da substância de interesse, o custo e as condições operacionais nas quais o mesmo se inserirá. Dentre as características físico-químicas, destacam-se a composição química, a carga superficial, os sítios ativos, e as características relacionadas à textura do adsorvente, como área superficial, diâmetro e volume dos

poros. A reação de adsorção de moléculas no grão adsorvente pode ser representada pela Equação 1:



Na qual:

A: substância adsorvida (adsorvato);

B: adsorvente;

AB: compostos adsorvidos.

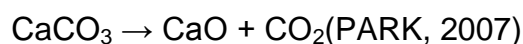
Podem-se distinguir duas formas de adsorção: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, ou fisiossorção, há uma interação por forças dispersivas de London entre o adsorvato e o adsorvente (CASTRO, 2009).

Essencialmente, o processo de sorção para os contaminantes tem quatro fases: (1) adsorção de migração e transferência de íons metálicos a partir da solução aquosa para a superfície adsorvente, (2) a difusão através da camada limite na superfície do adsorvente, (3) sobre os centros ativos adsorvente, e (4) difusão intra-partícula nas camadas da superfície adsorvente (SINGANAN; PETERS, 2013).

A calcinação é um tratamento térmico de sólido que promove a eliminação de água e matéria orgânica, produzindo óxidos.

O processo de ativação desses carvões envolve etapa de pirólise do material precursor seguida da ativação. Durante a pirólise (a temperaturas de 500° C a 800° C) volatilizam-se alguns heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, resultando em estrutura carbonizada desorganizada (LIBANIO, 2016).

Park (2007), afirma em seus estudos que a calcinação transforma a casca do ovo em cal (CaO) e após a emissão do CO₂, a estrutura cristalina da casca do ovo fica muito porosa e esta reação endotérmica pode ser descrita da seguinte forma:



Nos estudos de Park (2007), a calcinação da casca de ovo foi realizada em forno a 800°C durante 2 horas após o esmagamento da casca de ovo de resíduos secos. Os estudos de Oliveira et al. (2009), a calcinação foi realizada por 2 horas a 900 °C, Setiawan e Rizqi (2018), foi realizada a 1000°C por 1 hora.

Sabe-se que a casca de ovo nanoporoso tem uma melhor capacidade de adsorção quando comparado com o carvão ativado, adsorvendo metais como Pb, Cd e Cr em água e neutralizando os ácidos, porque ele tem uma capacidade de adsorção maior, bem como poros de tamanho nano que causam uma área de superfície maior.

Nesse sentido, a adsorção se apresenta como uma alternativa economicamente sustentável para o tratamento de água. A adsorção é um processo físico-químico em que uma espécie química, o adsorvato, se fixa na superfície de outra espécie denominada adsorvente (ATKINS, 1999).

A Tabela 1, relaciona algumas técnicas para tratamento de água visando a remoção de adsorvatos.

Tabela 1 – Sistemas Alternativos de Tratamento

Adsorvente	Adsorvato	Metodologia	Referências
a) Obtenção de microesferas de alumina por meio do processo de geleificação interna e externa. b) Obtenção de microesferas de alumina e carvão ativo por meio do processo de geleificação externa. c) Obtenção de micropelotas de bauxita através da conformação em disco pelletizador. d) Obtenção de micropelotas de alumina através da pelletização de hidróxido de alumina (Bayer) em discopelletizador	Fluoreto	adsorção	Alvarinho; Martinelli (2000)
alumina ativada	Fluoreto	adsorção	Lobo; Costa, (1998); Lounici et al., (1997); Ghorai; Pant, (2005); Kamble et al., (2010); Chauhan et al., (2007);
bentonita, carvão, caolita	Fluoreto	adsorção	Srimurali et al., (1998)
	Fluoreto	osmose reversa	Min et al., (1984); Sehn, (2008);
resinas de troca iônica	Fluoreto	adsorção	Castel et al., (2000);
	Fluoreto	diálise	Amor et al., (2001); Hichour et al., (2000);
Osso e areia	Amido, amina, Zn, Cu, Cd, Co, Pb, Ni	filtro em efluente	Caroline et al., (2009);
Carvão ativado e osso	Fluoreto, P, Na, K, pH	filtro doméstico água	Costa et al., (2013); Tchomgui-kamga et al., (2010); Abe et al., (2004);
Nanotecnologia alumínio e carvão			Kumar et al., (2010); Ansari et al., (2011);
Casca de ovo	Remoção de Cd, Cr, Pb, pH	Tratamento de água residuária	Park et al., (2007);
Casca de ovo	Remoção Cd	Adsorção	Espinosa et al., (2015);

A adsorção é um processo efetivo para a remoção de metais pesados de soluções, sendo dependente de fatores físico-químicos, como interação adsorvente/adsorvato, área superficial, concentração, temperatura e pH (NASCIMENTO; SILVA, 2013).

Entretanto, nenhum destes procedimentos resultou, ao menos no Brasil, na implementação de um sistema de uso doméstico com baixo custo e de fácil operação e manutenção. Alguns filtros projetados, como os de resina, requerem metodologias de retrolavagem com ácidos, tornando a operação e manutenção do sistema inviável.

2.3 TOXICIDADE DA ÁGUA PÓS TRATADA

Todos os metais circulam naturalmente pelo meio ambiente. Eles são liberados das rochas pelo intemperismo e transportados por uma variedade de mecanismos, incluindo a absorção e o processamento pelas plantas e pelos microorganismos (SPIRO; STIGLIANI, 2008).

Tabela 2 – Origem dos compostos químicos e enfermidades decorrentes da concentração máxima em águas para consumo humano e animal

Composto químico	Origem	Concentração Máxima		Patologia e/ou Enfermidade	Referências
		Humano	Animal		
Flúor	águas subterrâneas decorrentes da decomposição de solos e rochas e, em águas superficiais em decorrência de lançamentos de despejos industriais, atividade humana nas indústrias de alumínio, onde o flúor é utilizado como criolita (fluoreto duplo de alumínio e sódio), no processo de eletrólise ígnea da alumina, nas indústrias de fertilizantes, onde o flúor é introduzido através da fluorapatita e liberado na produção de ácido fosfórico, nas indústrias metalúrgicas e cerâmicas, onde é utilizado como fundente, e no setor nuclear, onde todo o ciclo de enriquecimento de urânio é efetuado através do uso de compostos fluorados	1,5 mgL ⁻¹	2,0 mgL ⁻¹	fluorose dental e óssea osteoporose Afeccções respiratórias crônicas devidas à inalação de gases, fumos, vapores e substâncias químicas: Bronquiolite Obliterante Crônica, Enfisema Crônico Difuso, Fibrose Pulmonar Crônica	Alvarinho et al., 2000 Libânio(2016) Nanni (2008) Brasil (2006) Brasil (2017) Resolução 369 (CONAMA, 2008)
Ferro	águas naturais de superfície resíduos industriais, corrosão, águas ácidas de minas, ação microbiana	0,3 mgL ⁻¹	5,0 mgL ⁻¹	em excesso pode estimular o crescimento de bactérias e agravar infecções. produz manchas em roupas e aparelhos sanitários e confere sabor a água	Spiro; Stigliani (2008) Richter; Netto (2002) Libânio (2016) Brasil (2017)
Nitrito Nitrato Amônia	poluição recente ou remota e aplicação de fertilizantes nitrogenados, tanto inorgânicos como proveniente de esterco animal, em terras cultiváveis; deposição atmosférica; e esgoto doméstico depositados em sistemas sépticos	1,0 mgL ⁻¹ 10,0 mgL ⁻¹ 1,5 mgL ⁻¹	10,0 mgL ⁻¹ 90,0 mgL ⁻¹ Não definido	cianose ou methemoglobinemia linfoma do tipo não-Hodgkin nitrosamidas e nitrosamidas carcinogênicas formadas no estômago câncer em vários tecidos Síndrome de Disfunção Reativa das Vias Aéreas	Richter; Netto (2002) Baird (2005) Post et al. (2011) Brasil (2017) Resolução 369 (CONAMA, 2008)
Manganês	águas naturais de superfície, águas	0,1 mgL ⁻¹	0,05 mgL ⁻¹	cor e sabor a água	Libânio (2016)

	subterrâneas, resíduos industriais, águas ácidas de minas, ação microbiana			Afeccções respiratórias crônicas devidas à inalação de gases, fumos, vapores e substâncias químicas: Bronquiolite Obliterante Crônica, Enfisema Crônico Difuso, Fibrose Pulmonar Crônica Inflamação Coriorretiniana Parkisonismo	Richter; Netto (2002) Brasil (2017) Resolução 369 (CONAMA, 2008) Lenzi et al.(2014)
Alumínio	presente em toda a superfície terrestre	0,2 mgL ⁻¹	5,0 mgL ⁻¹	Alzheimer	Libânio (2016) Brasil (2017) Resolução 369 (CONAMA, 2008) Lenzi et al. (2014)
Zinco	Resíduos industriais, galvanização de metais, encanamentos, biomassa	5,0 mgL ⁻¹	24,0 mgL ⁻¹	intoxicação, causando serias doenças e até a morte	Brasil (2017) Resolução 369 (CONAMA, 2008) Levy (2001) Lenzi et al. (2014)
pH		de 6,0 a 9,5 de 6,0 a 9,0.	de 6,0 a 9,0.	influi no grau de solubilidade de diversas substâncias, e como consequência na intensidade da cor, na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, definindo também o potencial de toxicidade de vários elementos	Libânio (2016) OMS (World Health Organization, 2011) Resolução 357 (CONAMA, 2005) Brasil (2017)

O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, semimetais e não metais que possuem número atômico maior que 20 ou peso específico maior que 5 gcm^{-3} (MALAVOLTA, 1994). Tal definição é aplicada a elementos como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, cuja presença está normalmente associada a problemas relacionados com poluição e toxicidade (MOREIRA, 2007).

O alumínio é um dos metais mais abundantes no planeta terra. Nos sistemas de tratamento de água, comumente o alumínio tem sido usado na forma de sulfato como coagulante. Infelizmente, as concessionárias de abastecimento de água não tem dado destino correto a este resíduo (lodo) gerado nos sistemas, lançando-o diretamente no corpo hídrico, o que aumenta consideravelmente os níveis desse metal na água superficial.

Substâncias tóxicas, muitas das quais químicas, promovem a ocorrência de mutações genéticas e aberrações cromossômicas e existe um grande número de protocolos desenvolvidos para detectar essas alterações (MAJER et al., 2005).

A aplicação de biomateriais para melhoria da qualidade da água, não foi suficientemente estudada, no que se refere ao seu potencial citotóxico/mutagênico, o qual pode ser verificado pelo uso do sistema teste de *Allium cepa*.

De acordo com Segura et al. (2016) através do cepatest é possível avaliar os efeitos tóxicos, citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos das células quando expostas a água contaminada.

O método de avaliação de alterações cromossômicas em raízes de *Allium cepa* é validado pelo Programa Internacional de Segurança Química (OMS, 2009) como um eficiente teste para análise e monitoramento *in situ* da genotoxicidade de substâncias ambientais.

Os biomarcadores são úteis e podem ser definidos como sistemas indicadores que geralmente incluem subsistemas de um organismo completo, usados para identificação de um alvo específico (SILVA et al., 2003).

Fiskesjo (1985), ressaltou a importância e a utilidade de sistemas testes vegetais na avaliação de riscos de genotoxicidade e enfatizou que apesar das diferenças entre os metabolismos de plantas e animais, há também similaridades. Os seres vivos estão diariamente expostos à substâncias químicas, físicas ou biológicas que podem causar danos celulares, afetando processos vitais, podendo levar a câncer e a morte.

2.4 CONTAMINAÇÃO BACTERIANA NA ÁGUA

As características biológicas das águas naturais referem-se aos diversos microorganismos que habitam o ambiente aquático. Sua relevância evidencia-se na possibilidade de transmitir doenças e na transformação da matéria orgânica dentro dos ciclos biogeoquímicos de diversos elementos como nitrogênio. Neste contexto, patógenos podem ser definidos como microorganismos, predominantemente bactérias, vírus e protozoários, aptos a transmitir algum malefício, após vencer as barreiras do hospedeiro e serem capazes de se reproduzir no interior do mesmo (LIBANIO, 2016).

As doenças de veiculação hídrica são causadas principalmente por microrganismos patogênicos de origem entérica, animal ou humana, transmitidos basicamente pela rota fecal-oral, ou seja, são excretados nas fezes de indivíduos infectados e ingeridos na forma de água ou alimento contaminado por água poluída com fezes (GRABOW, 1996).

Os patógenos de veiculação hídrica podem ser evitados adotando medidas simples como a proteção dos mananciais, manutenção corretiva e preventiva das estações de tratamento de água, principalmente nas unidades de filtração e desinfecção e, manutenção corretiva e preventiva dos sistemas de distribuição, adutoras e reservatórios.

A grande maioria dos sistemas de abastecimento de água são administrados por órgãos públicos e os investimentos na infraestrutura destas instalações são insuficientes. Notadamente, observa-se falta de manutenção das instalações, subdimensionamento dos sistemas de distribuição e reservação, ausência de controles ainda que mínimos dos parâmetros de potabilidade da água pré e pós tratamento, ausência de gerenciamento dos resíduos gerados no tratamento, entre outras irregularidades relacionadas ao licenciamento ambiental e outorgas.

O controle da qualidade da água de consumo para minimizar a possibilidade de transmissão de doenças fundamenta-se no emprego de organismos indicadores, tais como a *Escherichia coli* (BRASIL, 2006).

Em termos microbiológicos, a prática de avaliação de qualidade da água de consumo humano no Brasil centra-se no controle da presença de bactérias do grupo coliforme, seguindo tendência internacional em vigor até o final da década de 1980.

Tal controle baseia-se na lógica de organismos indicadores, baseado no pressuposto de que, dadas as características dos coliformes, sua ausência nas águas de abastecimento, significaria garantia sanitária da segurança microbiológica da água em termos de saúde pública (LIBANIO, 2016).

2.5 GESTÃO DE RESÍDUOS DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTOS

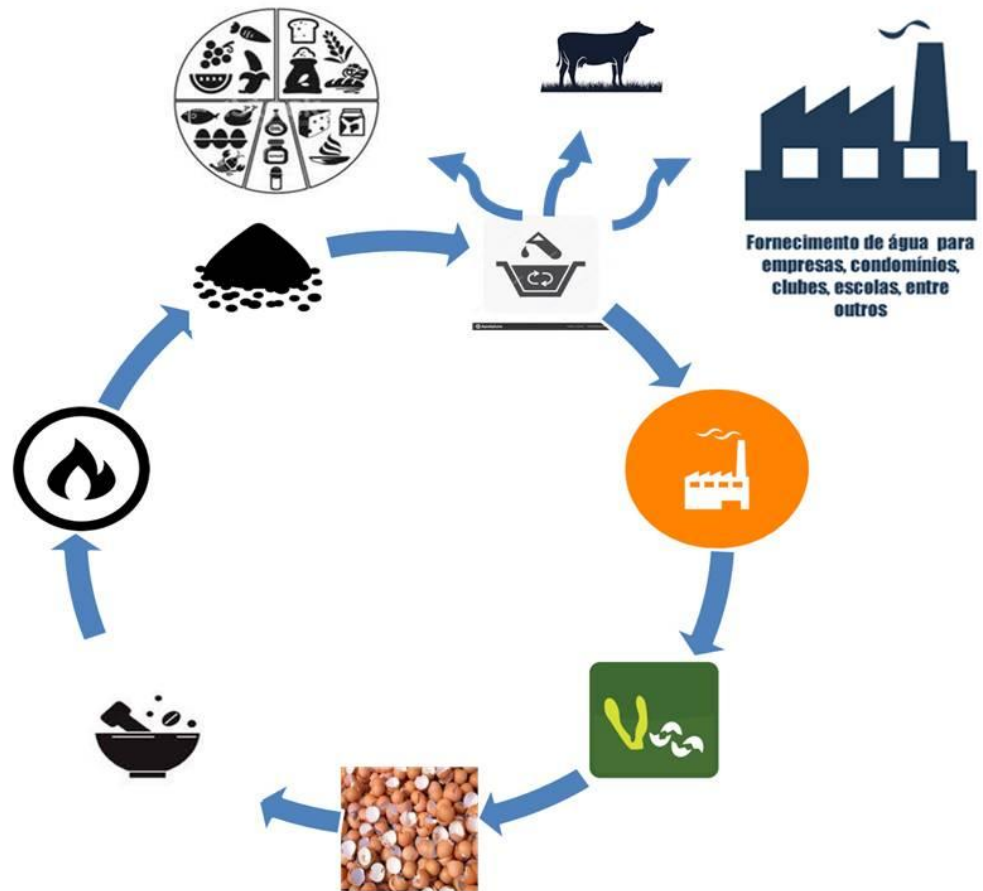
A indústria gera resíduos, e a gestão desses resíduos na indústria de serviços alimentícios é um fenômeno complexo e abrange uma ampla gama de fatores e atividades.

Uma descoberta importante é que muitas empresas não são ativamente inovadoras no domínio dos resíduos. Eles estão cada vez mais conscientes da importância econômica e social da gestão de resíduos. As organizações que levam a sério a gestão de resíduos podem obter eficiência significativa através de parcerias com empresas de terceiros ou soluções de empréstimos de outras indústrias que podem ser adaptadas a estabelecimentos de serviços de alimentação com relativa facilidade (MARTIN-RIOS et al., 2018).

Uma imensa gama de produtos alimentícios são fabricados com adição de ovos. O subproduto casca de ovo, resultante dessas operações, gera quantias consideráveis de resíduos que geralmente são descartados em aterros sanitários sem qualquer pré-tratamento. Ocasionalmente, algumas porcentagens desses subprodutos são reutilizadas sendo aplicados como fertilizantes ou aditivo alimentar devido a sua composição rica em cálcio, magnésio e fósforo.

Considerando a perspectiva da economia circular, a figura 2, expõe a gestão de resíduos dentro da indústria, considerando o reuso dos resíduos gerados, reutilizando-os.

Figura 2 - Gestão de Resíduos no Processo Produtivo



Fonte: autor, 2019.

2.6 IMPACTO REGIONAL DA PESQUISA

A ocorrência de teores de minerais (flúor, arsênio, manganês, selênio, etc) impróprios ao consumo humano tem causada uma intensa discussão quanto sua origem e distribuição no aquífero. O aparecimento de teores anômalos em algumas regiões do sul do Brasil, vem causando sérios problemas de saúde pública e dispêndio de finanças públicas na busca de alternativas para o abastecimento das comunidades, sobretudo as rurais.

Os municípios catarinenses, de modo geral, captam água superficial ou de poços subterrâneos para abastecer a população. As ações de fiscalização dos órgãos ambientais e de gestão dos recursos hídricos, por vezes, não são efetivas. Muitos poços são perfurados sem a adequada concessão das licenças e das outorgas de uso da água, sem a adoção das boas práticas e técnicas de perfuração

e revestimento, de modo a reduzir os riscos com relação à contaminação do aquífero.

Além disso, considerando os períodos de estiagem que ocorrem em Santa Catarina, associados aos níveis de contaminação da água superficial, muitos produtores optam pela perfuração de poços profundos, que de modo geral, garantem a sustentabilidade hídrica das propriedades rurais. Portanto há um grande número de famílias que dependem da água subterrânea para o abastecimento humano e para a dessedentação de animais no meio rural, principalmente na produção de suínos, aves e leite.

Os órgãos públicos competentes, responsáveis pelo abastecimento de água, procuram respostas orientativas para otimizar investimento públicos na melhoria da infraestrutura de captação de águas subterrâneas, bem como com a qualidade da água que será servida à população. Assim, urge um esforço técnico que possibilite orientar a instalação de novos pontos de captação de águas subterrâneas, que atendam os padrões de potabilidade para consumo humano (NANNI, 2008).

O oeste catarinense responde economicamente pela produção de alimentos e pela indústria moveleira. Para produzir é preciso de água com padrões mínimos de potabilidade. Assim, objetiva-se melhorar a qualidade da água utilizada nos processos, através de tecnologias sustentáveis, eficientes e de baixo custo.

3.MATERIAL E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO ADSORVENTES

Os materiais adsorventes utilizados são constituídos por cascas de ovos, obtidos nas indústrias alimentícias. Os adsorventes foram higienizados, secados a temperatura ambiente e moídos em moinho triturador. O material triturado foi submetido a calcinação em mufla, a temperatura de 650°C para remoção do material biológico excedente e liberação do carbonato de cálcio. Posteriormente, o material calcinado foi submetido ao ensaio de peneiramento por agitação, para uniformizar a granulometria em 425 µm.

Para as análises químicas, microbiológicas e de toxicidade foi utilizada água destilada, sem modificação do pH, idealizando-se assim uma situação mais prática para replicação da técnica em escala real. O pH foi monitorado ao longo de todos os processos e manteve-se na faixa de 7. Além disso, todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente.

3.2 DESENHO EXPERIMENTAL – ANÁLISE QUÍMICA

Para os ensaios de remoção de compostos químicos, foi utilizada água destilada, acrescida artificialmente do respectivo composto químico em estudo. O experimento consistiu na adição de concentrações conhecidas de adsorventes (casca do ovo) variando de 5 g, 15 g e 30 g em 100 mL de água. O tempo de contato da água com o adsorvente variou de 0 a 60 minutos.

Para a condução do estudo foi realizado planejamento experimental (Tabela 3). Para isso, experimentos exploratórios foram realizados para determinar os limites das variáveis concentração de adsorvente e tempo de exposição. Os resultados dos experimentos exploratórios foram utilizados para conduzir o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). A variável resposta foi percentual de remoção (%) de cada poluente analisado, observado ao longo do tempo de exposição e com as diferentes concentrações de adsorvente.

Tabela 3 - Níveis do Delineamento Composto Central Rotacional 2² realizado para avaliação do comportamento dos poluentes frente a variações da concentração de adsorvente e do tempo de exposição.

Nível	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Concentração adsorvente (g·100 mL ⁻¹)	1,03	6	18	30	34,97
Tempo (min)	2,06	12	36	60	69,94

Para a verificação do processo de remoção de compostos químicos, amostras de água destilada foram acrescidas de concentrações conhecidas dos compostos químicos a serem estudados, sendo: 1,5 mg.L⁻¹ de íons fluoretos, 3,038 mg.L⁻¹ de íons de ferro, 8,209 mg.L⁻¹ de íons nitrato, 0,238 mg.L⁻¹ de íons nitrito, 2,42 mg.L⁻¹ de íons manganês e 0,893 mg.L⁻¹ de íons alumínio, 0,60 mg.L⁻¹ de íons amônia e 2,794 mg.L⁻¹ de íons zinco. As concentrações iniciais de cada poluente avaliado foi determinada pelo limite máximo de detecção de cada teste.

Amostras de água foram retiradas ao longo do tempo de exposição, e submetidas a quantificação do composto químico em estudo. Cada composto foi avaliado com kits metodológicos específicos, desenvolvidos e executados de acordo com o Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

3.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL - ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

Após a obtenção dos resultados de remoção de compostos químicos, as melhores concentrações de adsorventes e tempos de exposição foram utilizadas para os ensaios microbiológicos. Para isso, amostras de água foram contaminadas artificialmente com concentrações conhecidas de micro-organismo modelo *Escherichia coli* (*E. coli*) e foram preparados os inóculos bacterianos (Item 3.3.1). Concentrações conhecidas (10³ UFC·L⁻¹) de *E. coli* foram colocadas em 1 L de solução salina, e então foi adicionado adsorvente. Amostras da fração líquida foram coletadas nos tempos 0 (Zero), 36 min, 1 hora, 3 horas e 6 horas após a exposição.

3.3.1 Preparação de Inóculo Bacteriano

Para a preparação do inóculo, cepas padrão de *E. coli* e foram propagadas em ágar nutriente e incubadas a 37°C por 24 horas. Após este período, alçadas de colônias bacterianas foram gradativamente adicionadas a 10 mL de solução salina 0,9% até atingirem a turvação equivalente ao tubo 0,5 da escala de McFarland (Remel), e subsequentemente foram submetidos a diluição seriada de forma a obter uma diluição final (em 1 L de água de rio) de 10^3 Unidades Formadoras de Colônias (UFC) / mL.

3.3.2 Quantificação Bacteriana

Para avaliação do comportamento da *E. coli* frente a exposição a diferentes concentrações de adsorvente e tempos de exposição, as amostras da fração líquida coletadas foram submetidas a quantificação da bactéria modelo. Para quantificação de *E. Coli*, as amostras foram submetidas à diluição seriada na base 10 em solução salina, e então semeadas por profundidade em Ágar Chromocult® (FINNEY et al., 2003), com incubação a 37°C por 24h onde, posteriormente foram contadas de colônias típicas conforme orientação do fabricante. Os resultados foram expressos em unidades formadoras de colônias (UFC).

3.4 DESENHO EXPERIMENTAL - ENSAIO DE TOXICIDADE

O teste de toxicidade foi realizado para verificar a existência de resíduos tóxicos em água tratada com adsorvente. A toxicidade foi avaliada utilizando meristema apical de raízes de *Allium cepa* (*A. cepa*). Para isso, primeiramente os bulbos foram colocados em béqueres com a parte inferior mergulhada em água destilada por um período de cinco a sete dias, para estimular o crescimento das raízes, até que atingissem aproximadamente 2 cm de comprimento.

As amostras a serem testadas foram então preparadas. Para isso, água destilada foi tratada com adsorvente na concentração $30 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, exposta durante 2, 12 e 36 min. Em cada tempo, amostras de 200 mL da fração líquida foram coletadas e transferidas para béqueres, onde foram conduzidos os testes de toxicidade com *Allium cepa* (*A. cepa*). Como controle negativo do teste foi utilizada

água destilada e, como controle negativo da água bruta foi utilizada água sem tratamento com os adsorventes. A exposição foi de 72 horas, após as quais as raízes foram coletadas para avaliações histológicas, buscando-se observar a presença de anomalias/aberrações cromossômicas nos processos de mitose (FISKEJO, 1985; DÜSMAN et al., 2014). A contagem das anomalias/aberrações cromossômicas e dos diferentes estágios da mitose, foram feitas em microscópio óptico. Um total de 3000 células foram contadas por amostras e avaliadas para índice mitótico e índice de anomalias.

O Índice Mitótico(IM) foi calculado para cada tratamento como um número de células em divisão / número total células X 100. Já o índice de anomalias citológicas foi considerado pelo número de células anormais / número total células X 100.

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

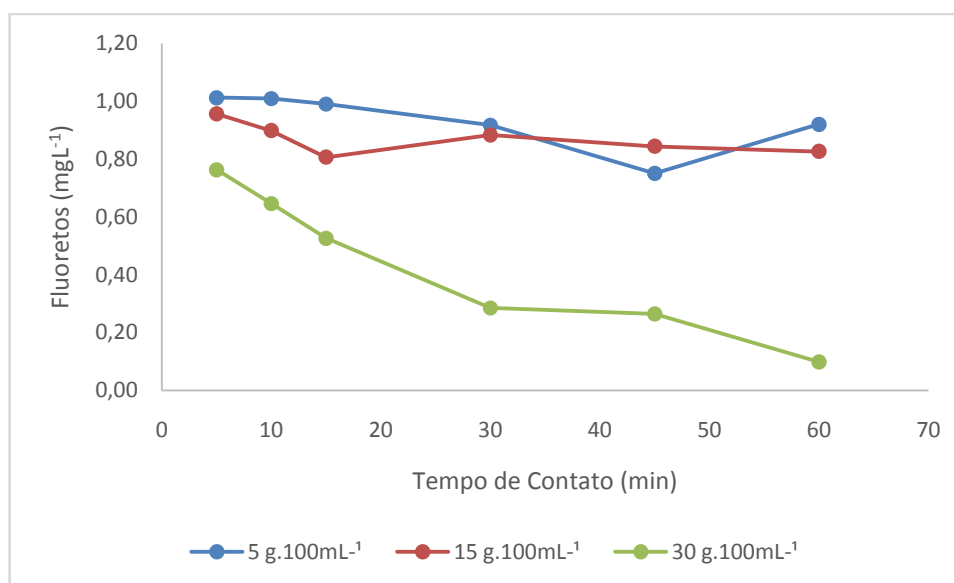
Os resultados da remoção dos poluentes foram analisados estatisticamente pelo software *Protimiza Experimental Design* (RODRIGUES; IEMMA, 2014), sendo avaliados estatisticamente pela análise de variância ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. REMOÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS

Os resultados de remoção de fluoretos pela aplicação de diferentes concentrações de adsorvente, em função do tempo de exposição, estão apresentados na Figura 3. É possível observar que a remoção mais significativa de fluoretos (93,47%) ocorreu quando foi utilizada a concentração de $30 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ de adsorvente, e após 60 min de exposição. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que com uma concentração maior, também tem-se uma maior área de superfície de contato, e conseqüentemente maior quantidade de sítios ativos de ligação entre fluoretos e adsorvente. Para as concentrações menores, houve uma saturação dos sítios de ligação, e portanto, estagnação do processo de remoção. Esse comportamento de saturação também foi observado em testes para remoção de corantes presentes em soluções aquosas (ABDEL-KHALEK et al., 2017). O mecanismo de adsorção tem sido reportado como a interação do fluoreto com óxidos metálicos e com grupo funcional OH presente na casca de ovo (BHAUMIK et al., 2012).

Figura 3 - Perfil de remoção de fluoretos em amostras de água submetida a diferentes concentrações de adsorvente casca de ovo.

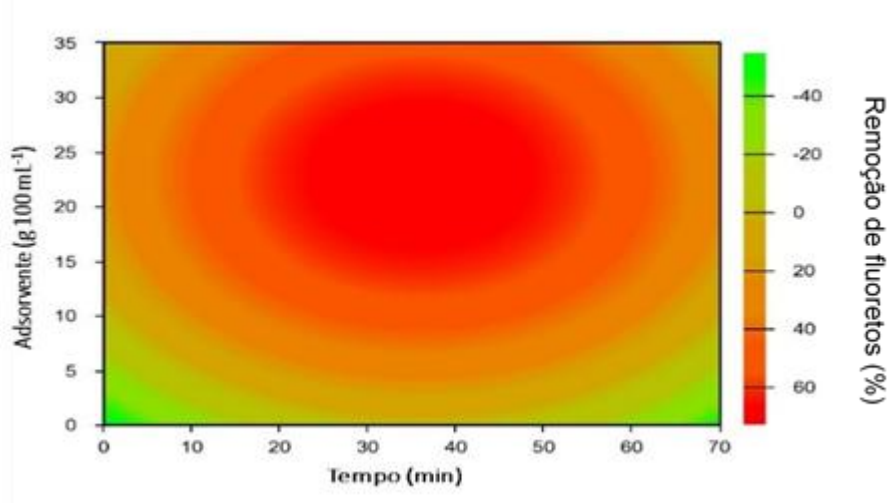


A modelagem DDCR foi utilizada para demonstrar as melhores condições do processo de tratamento (Tabela 4), visando otimizar a eficiência na remoção de fluoretos, redução de tempo de exposição e redução da quantidade de matéria-prima (adsorvente), idealizando-se a empregabilidade efetiva do processo. Como pode ser observado na gráfico de superfície de resposta (Figura 4), a faixa ótima de concentração de adsorvente é de $25\text{g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$ e o tempo de exposição entre 30 e 40 min.

Tabela 4 - Matriz do planejamento experimental e resultados da remoção de poluentes (%) para as condições avaliadas de tempo de exposição e concentração de adsorvente.

Tempo (min)	Concentração ($\text{g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$)	Remoção (%)				
		Fluoretos	Ferro	Manganês	Zinco	Alumínio
-1 (12)	-1 (6)	10	33,47	27,78	47,23	7,65
1 (60)	-1 (6)	8	61,71	60,4	50,35	11,07
-1 (12)	1 (30)	53,87	93,75	62,34	89,28	30,71
1 (60)	1 (30)	48,87	96,46	78,97	92,63	32,68
0 (36)	0 (18)	69,53	93,59	65,04	94,86	21,3
0 (36)	0 (18)	69,8	93,71	64,01	94,77	19,23
0 (36)	0 (18)	69,4	93,31	61,27	94,16	18,1
-1,41 (2,06)	0 (18)	17,33	32,55	41,31	60,35	7,24
1,41 (2,06)	0 (18)	18	95,26	65,75	94,19	52,84
0 (36)	-1,41 (1,03)	7,33	64,14	54,01	47,53	1,65
0 (36)	1,41 (34,97)	40,56	94,54	69,09	96,72	32,37

Figura 4 – Faixas ótimas de remoção de fluoretos em água, obtidas pela modelagem DDCR 2² considerando a concentração de adsorvente e o tempo de exposição.

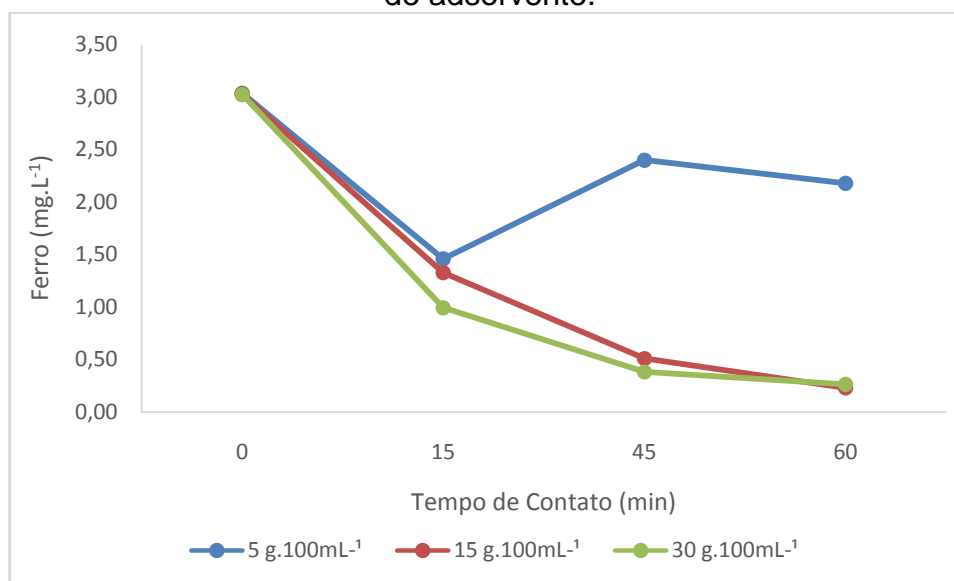


A presença de fluoretos em água em concentrações acima de 1.5 mg L^{-1} tem sido relacionada a problemas como perda de cálcio da matriz dentária, o que a longo

prazo pode levar a formação de cavidades (HICHOIR et al., 1999), por conta disso processos de remoção deste componente tem sido realizadas utilizando, por exemplo, osmose reversa. No entanto, esses processos são economicamente inviáveis. Desta forma, o uso de adsorventes como casca de ovo, além de reintroduzir o resíduo no contexto da economia circular, é uma alternativa de baixa custo, e portanto promissora (NDIAYE et al., 2005).

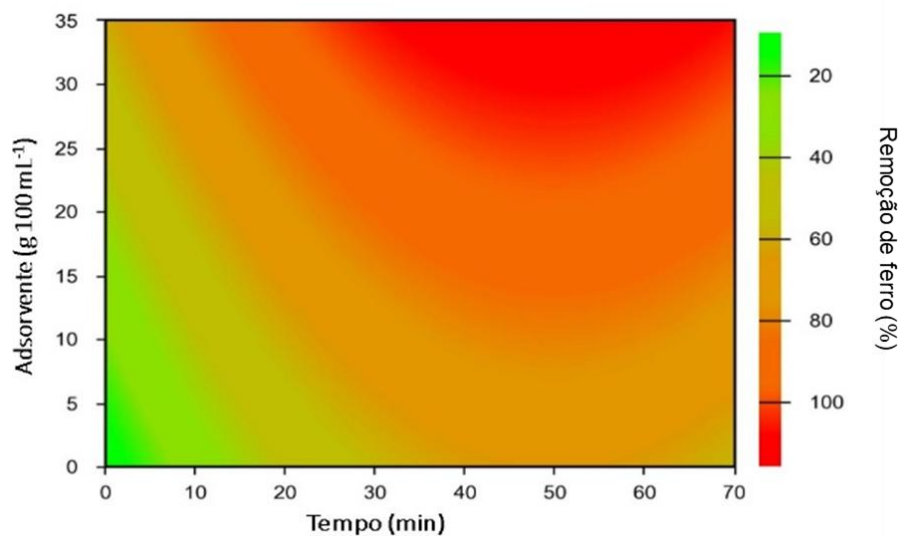
A aplicação do adsorvente também mostrou-se promissora para remoção de íons de ferro (Figura 5), com taxa de remoção acima de 90%, para concentrações de 15g e 30g·100mL⁻¹ de adsorvente, após 60 min de exposição. A relação entre percentual de remoção e superfície de contato, estudos indicam que quanto menores forem as partículas de adsorvente, maior será a superfície de contato, e portanto maiores as taxas de remoção, uma vez que os sítios ativos estão em maior número (PETTINATO et al., 2015).

Figura 5 – Perfil de remoção de ferro em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.



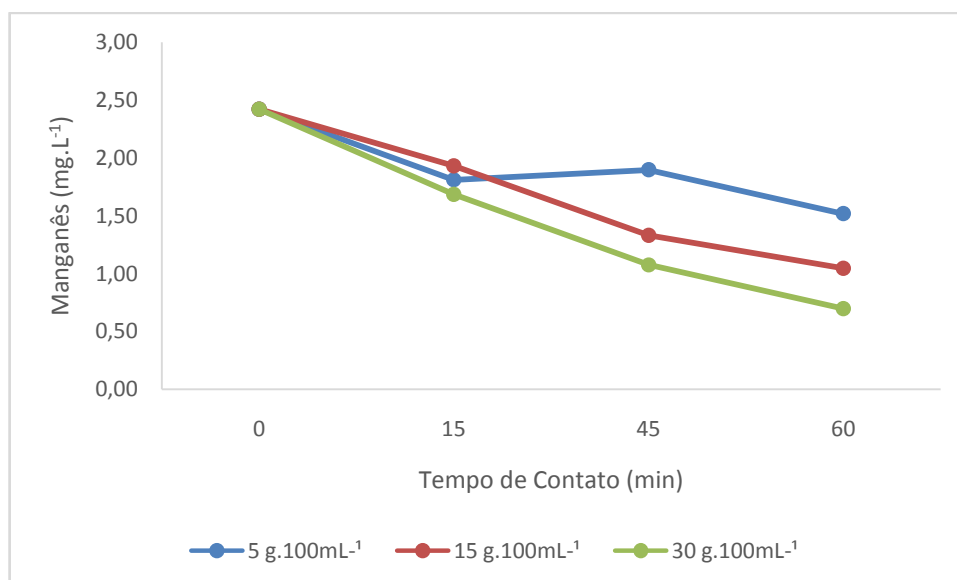
Os resultados do DDCR mostrados no gráfico de superfície de resposta (Figura 6) indicam que as melhores condições de tratamento para remoção de íons ferro estão na faixa de concentração de adsorvente de 30 a 35g·100mL⁻¹ e o tempo de exposição entre 40 a 60 min.

Figura 6 - Faixas ótimas de remoção de íons ferro em água, obtidas pela modelagem DDCR 2² considerando a concentração de adsorvente e o tempo de exposição.



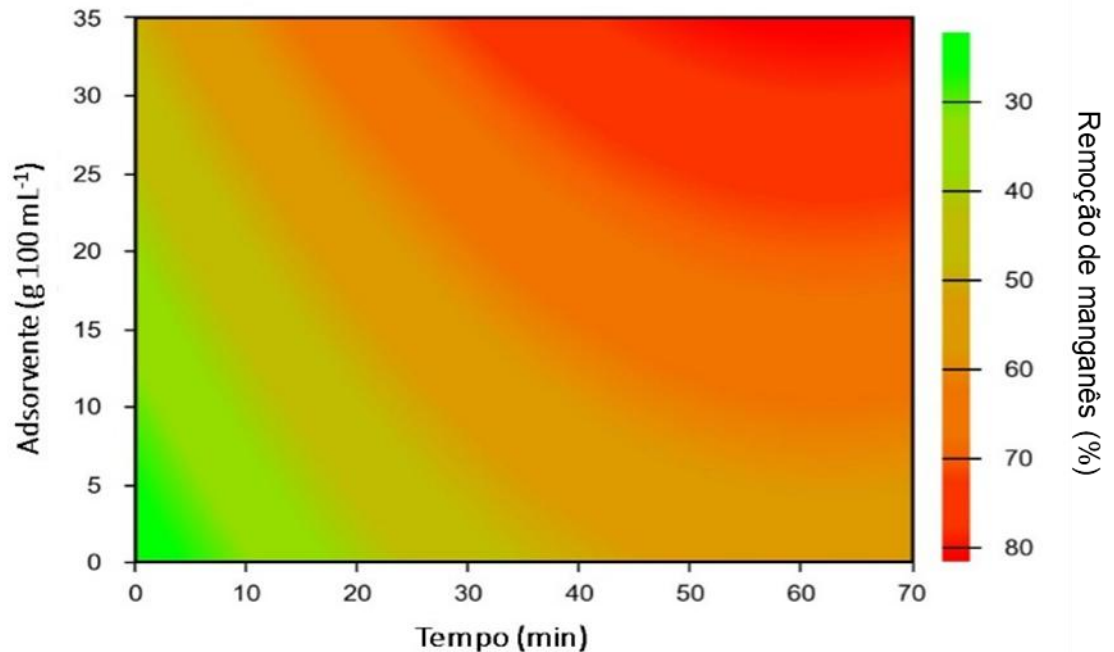
A remoção de íons de manganês pelo uso do adsorvente também apresentou resultados promissores (Figura 7), com 71,20% de remoção quando utilizada a concentração de $30\text{g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$ de adsorvente e tempo de exposição de 60 min.

Figura 7 – Perfil de remoção de manganês em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.



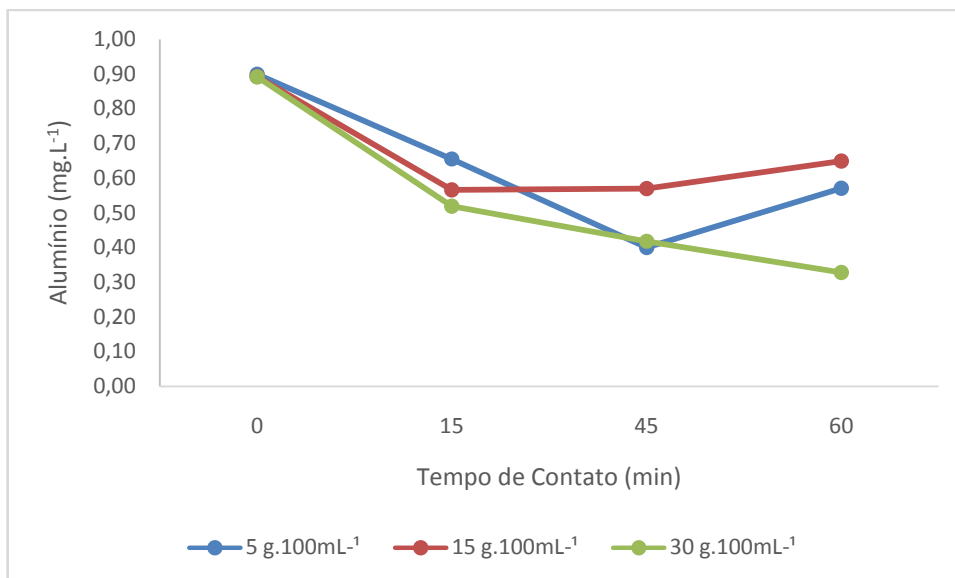
Os resultados da modelagem DDCR estão apresentados no gráfico de superfície de resposta (Figura 8), onde observa-se que as melhores condições de tratamento para remoção de íons de manganês estão na faixa de concentração de adsorvente de 30 a $35\text{g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$ e o tempo de exposição entre 50 a 70 min.

Figura 8 - Faixas ótimas de remoção de íons de manganês em água, obtidas pela modelagem DDCR 2² considerando a concentração de adsorvente e o tempo de exposição.



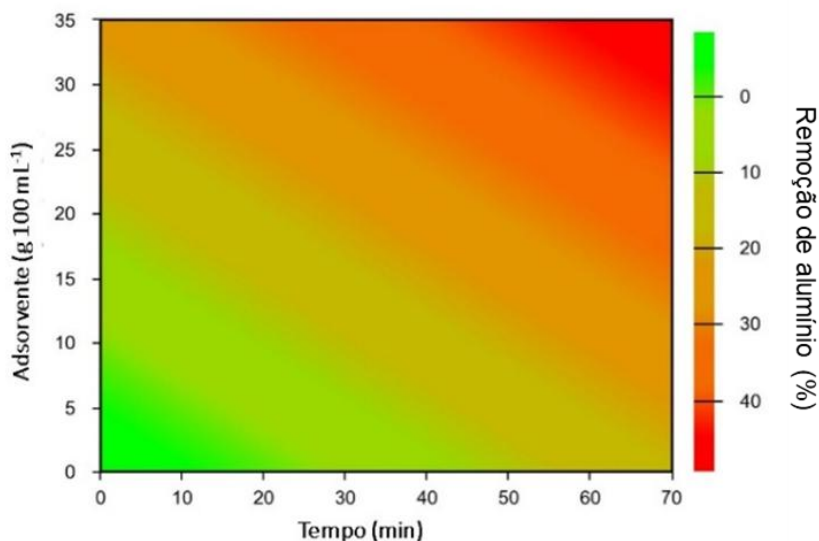
Para o íon alumínio, o uso do adsorvente apresentou eficiência de remoção apenas com a utilização de adsorvente na concentração 30g·100mL⁻¹, apresentando 63,23% de remoção após 60 min de exposição (Figura 9). Para as demais concentrações de adsorvente, observou-se remoção apenas nos primeiros 15 min de exposição, quando atingiram a saturação dos sítios ativos de ligação. PETTINATO et al. (2015) observaram que íons de alumínio foram removidos de solução aquosa, e apontam como mecanismo chave a diferença de cargas entre o alumínio (positivo) e os pontos ativos de ligação na superfície da casca de ovo (negativo). Além disso, quando estudadas soluções contendo simultaneamente íons de alumínio, zinco e ferro, os íons de alumínio tiveram preferência na ligação com o adsorvente (PETTINATO et al., 2015).

Figura 9 – Perfil de remoção de alumínio em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.



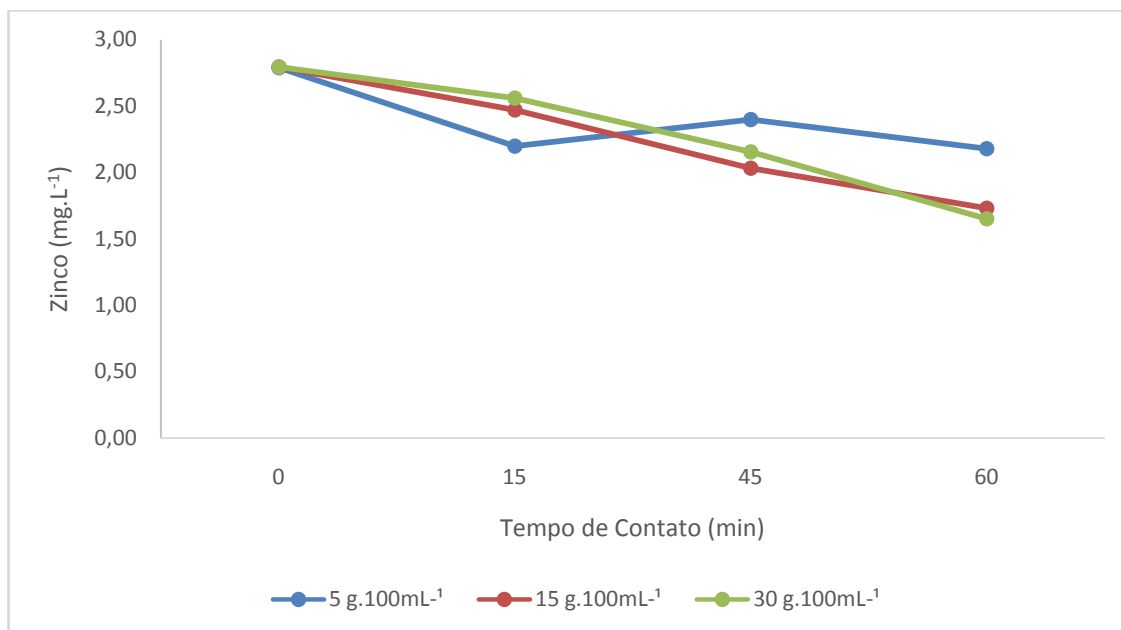
A análise de DDCR (Figura 10) mostra que não foi encontrado a área ótima de remoção, para tanto, esses valores demonstram que há necessidade aumentar a concentração do adsorvente e o tempo de exposição, para uma eficiente remoção.

Figura 10 - Faixas ótimas de remoção de íons de alumínio em água, obtidas pela modelagem DDCR 2² considerando a concentração de adsorvente e o tempo de exposição.



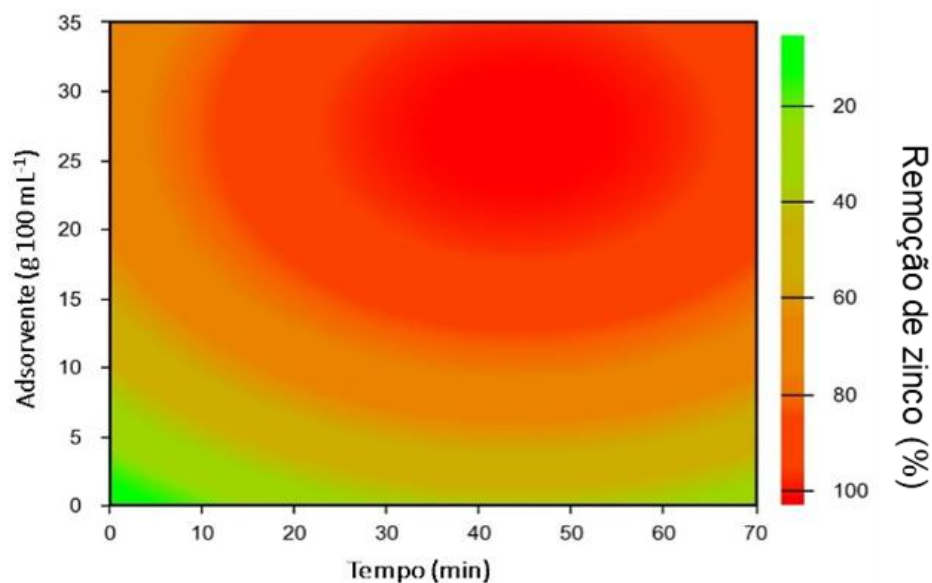
A remoção de íons zinco também apresentou perfil promissor, especialmente com concentrações de adsorvente acima de 15g.100mL⁻¹ (Figura 11), onde a remoção aumenta progressivamente.

Figura 11 – Perfil de remoção de zinco em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.



A análise de DDCR (Figura 12) mostra que a área ótima de remoção de zinco ocorre com a combinação de concentrações de adsorvente acima de 25g·100mL⁻¹ e tempo de exposição acima de 30 min.

Figura 12 - Faixas ótimas de remoção de íons de zinco em água, obtidas pela modelagem DDCR 2² considerando a concentração de adsorvente e o tempo de exposição.



O uso de adsorvente a partir de resíduos de casca do ovos tem sido reportado em diferentes cenários de contaminação, como remoção de metais tóxicos, como cádmio, cobre, chumbo e cromo presentes em soluções aquosas (LIAO et al. 2010; DE PAULA et al. 2008; OTUN et al., 2006; AHMAD et al., 2012); imobilização de metais pesados presentes em solo (OK et al., 2011).

O processo de adsorção está relacionado às propriedades e porosidade da superfície das casca de ovos (CARVALHO et al., 2011), cuja principal composição é carbonato de cálcio. Os principais processos de adsorção podem ser químicos, troca iônica, microprecipitação, complexação, ou adsorção física (CARVALHO et al., 2011). Todos estes mecanismos podem agir simultaneamente durante a adsorção de diferentes poluentes, sendo que a eficiência do processo está relacionada às características químicas de cada poluente (MUDHOO et al., 2012).

A aplicação do adsorvente para remoção de nitrato, apresentou valor máximo de 45% quando utilizada a concentração de 30g·100mL⁻¹ (Figura 13). Já para os compostos nitrito e amônia (Figuras 14 e 15 respectivamente), não houve remoção. Por conta dos resultados baixos, não realizou-se modelagem DDCR para remoção de compostos nitrogenados. Baixa taxa de remoção de nitrato também foram observadas em outros estudos, onde o fenômeno foi explicado devido a baixa

afinidade de ligação entre o nitrato e as formas catiônicas presentes na superfície da casca de ovo calcinada, sendo então sugerido que para a remoção deste composto sejam empregados materiais adicionais como biocarvão (PARK et al., 2008; AHMAD et al., 2018).

Figura 13 – Perfil de remoção de nitrato em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.

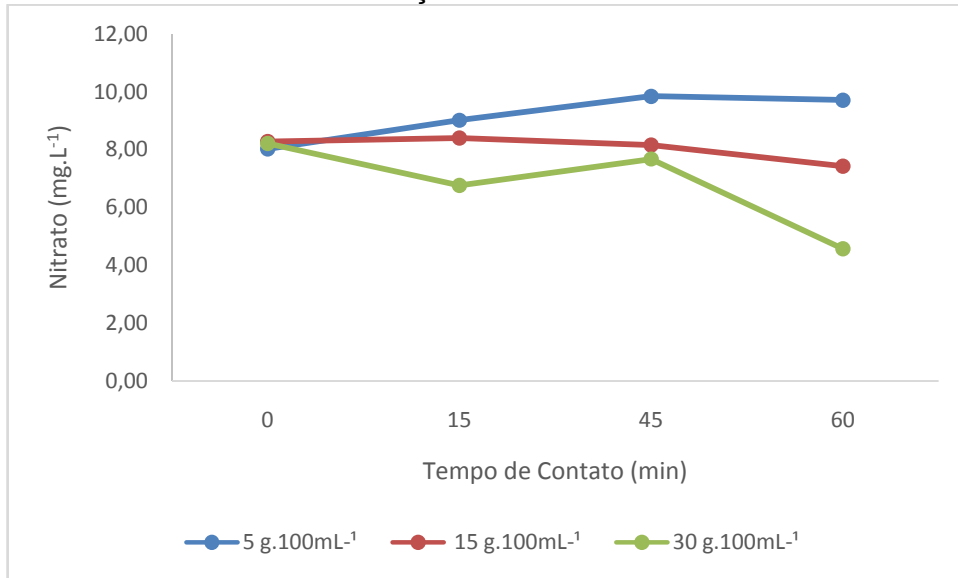


Figura 14 – Perfil de remoção de nitrito em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.

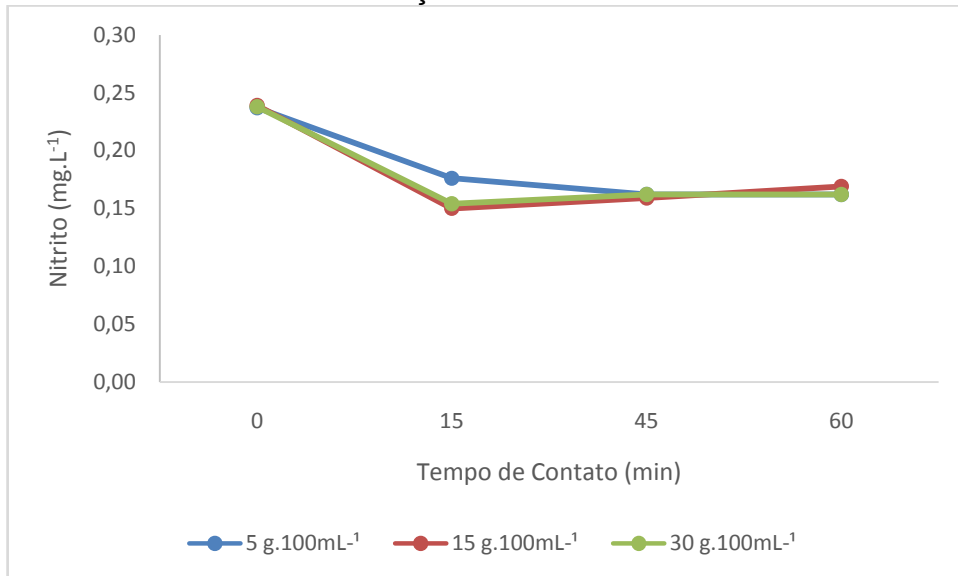
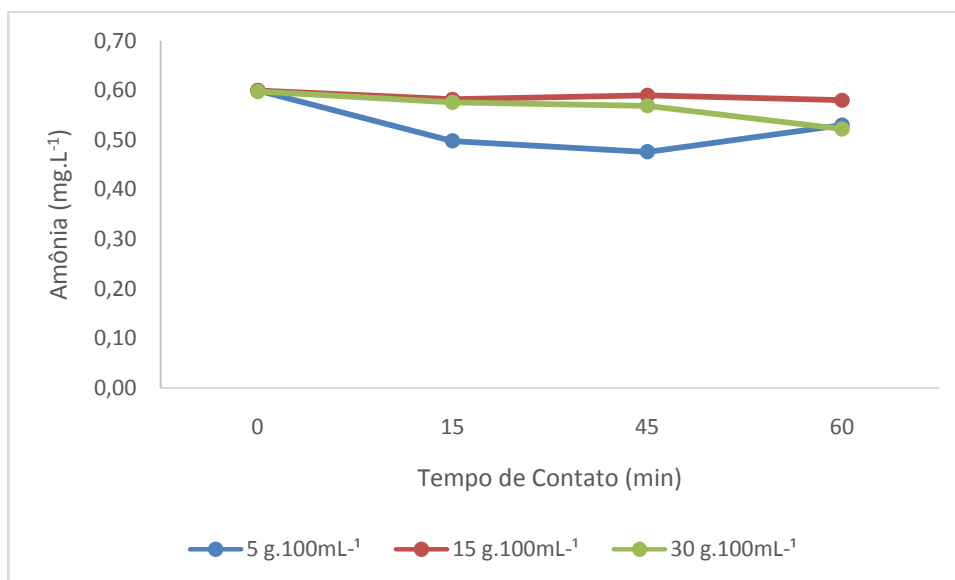


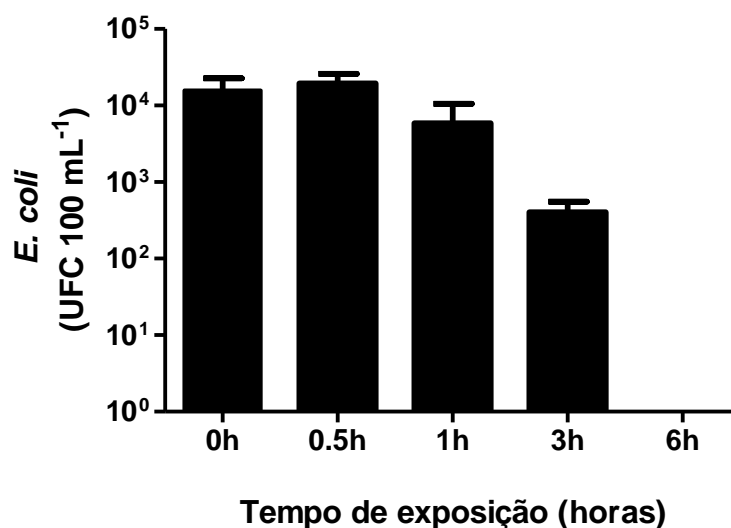
Figura 15– Perfil de remoção de amônia em água submetida a diferentes concentrações de adsorvente.



4.2 REMOÇÃO DE PATÓGENOS

Os resultados da aplicação de adsorvente para remoção de patógenos bacterianos modelo estão apresentados na Figura 16. Observa-se que após 3 horas de exposição, houve redução significativa de 2 log₁₀ de *E.coli*, equivalente a 99% de remoção, e após 6 horas, remoção de 4 log₁₀, equivalente a 99,99%.

Figura 16 – Perfil temporal de remoção de patógenos bacterianos modelo pela aplicação de adsorvente (30g·100mL⁻¹).



O uso de casca de ovo para remoção de *E. coli* foi observado por YE et al. (2017), mostrando ainda que processos adicionais de pré-tratamento das cascas de ovos após a calcinação podem aumentar a taxa de sítios ativos de adsorção. Além disso, os mesmos autores observaram a remoção de genes de resistência bacteriana a antibióticos, presentes em área de reuso artificialmente preparada (YE et al., 2017). Pesquisadores também apontaram a capacidade deste adsorvente para remoção de resíduos de antibióticos presentes em solo (JIÃO et al., 2018), e assim diminuir a concentração destes resíduos no interior de frutos como pimentões (YE et al., 2016).

Outros estudos mostram que pode haver a inativação de bactérias, por meio de compostos proteicos presentes na membrana da parte interna da casca do ovo, os quais podem agir como desestabilizadores da parede celular bacteriana, levando a desestruturação celular e consequentemente morte do micro-organismos (POLAND; SHELDON, 2001; MINE et al., 2003).

A busca por biomateriais com capacidade de remover micro-organismos patogênicos e ao mesmo tempo que sejam de baixo custo tem sido amplamente pesquisada, especialmente no contexto de desenvolvimento de filtros para aplicação em sistemas descentralizados, de modo que o tratamento de água chegue em regiões afastadas e sem acesso à saneamento.

Estes resultados evidenciam o potencial múltiplo de aplicação de cascas de ovos calcinadas como material adsorvente de baixo custo para processos de remoção de poluentes químicos e biológicos simultaneamente.

4.3 ANÁLISE DE TOXICIDADE DA ÁGUA TRATADA

Os resultados da análise de toxicidade referentes ao índice mitótico estão apresentados na Tabela 5. Observa-se que o índice mitótico das células meristemáticas de *A. cepa* expostas a amostras de água tratada com adsorvente foi similar ao índice mitótico observado no controle negativo (sem adsorvente), mostrando que o tratamento da água com o adsorvente, nos tempos de exposição, não deixa resíduos citotóxicos na água. Destaca-se ainda que o índice de aberrações genéticas ficou abaixo de 1% em todas as amostras avaliadas.

Tabela 5 - Índice mitótico observado em células meristemáticas de *Allium cepa* expostas a água tratada com adsorvente (30g·100mL⁻¹).

Índice mitótico (%) [30 g·100 mL ⁻¹]			
Controle negativo	2 min	12 min	36 min
99,8	93,4	97,9	99,8

Estes resultados são importantes, uma vez que agregam ainda mais valor ao adsorvente aqui estudado. Atualmente vários compostos utilizados no tratamento de água, como por exemplo aqueles à base de alumínio, deixam resíduos na água e a longo prazo podem desencadear problemas de saúde nos consumidores.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados no presente estudo demonstraram que o fenômeno de adsorção permitiu a remoção de íons fluoretos, zinco, ferro e manganês da matriz de água, com eficiência superior a 70% para todos os poluentes, após 60 min de exposição. Além disso, observou-se uma eficiência de remoção de 99% das cepas de micro-organismo modelo *E. coli* após 3 h de exposição. Somado a estes resultados promissores, o presente estudo é o primeiro a avaliar a toxicidade do residual na água tratada, sendo que as evidências destacam que não há geração de resíduos tóxicos na água tratada.

Os resultados aqui apresentados demonstram que a aplicação de casca de ovo como adsorvente é promissora e poderia ser empregada para a fabricação de filtros de baixo custo, para aplicação em diferentes regiões onde o sistemas de tratamento de água não chegam. A adoção de programas de políticas públicas que promovam a melhoria da qualidade da água tanto na área rural como na urbana, implementando sistemas sustentáveis e economicamente viáveis devem ser incentivadas. Além disso, a introdução do adsorvente de casca de ovo na economia circular, além de minimizar a disposição deste no meio ambiente, agrega valor a este resíduo.

REFERÊNCIAS

- ABE, I.; IWASAKI, S.; TOKIMOTO, T.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; TANADA, S. **Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.275, p.35-39, 2004.
- ABDEL-KHALEK, M. A.; ABDEL RAHMAN, M. K. e FRANCIS, A. A. Exploring the adsorption behavior of cationic and anionic dyes on industrial waste shells of egg. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 5, n. 1, p. 319–327, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.043>>.
- ABPA. Associação Brasileira de Proteína Animal. Relatório Anual, 2018. Disponível em: <http://cleandrodias.com.br/wp-content/uploads/2019/05/RELATO%C3%ACRIO-ANUAL-ABPA-2019.pdf>>.
- AHMAD, Munir *et al.*, **Biochar composites with nano zerovalent iron and eggshell powder for nitrate removal from aqueous solution with coexisting chloride ions**, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, n. 26, p. 25757–25771, 2018.
- AHMAD, Mahtab; USMAN, Adel R.A.; LEE, Sang Soo; *et al.* **Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of pb 2+, cd 2+ and cu 2+ from aqueous solutions**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, n. 1, p. 198–204, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.013>>.
- ALVARINHO, S. B., MARTINELLI, J. R. **Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes**. *Cerâmica*, 46, 298, 2000, 1-27. DOI 10.1590/S0366-69132000000200009
- AMOR, Z., BARIOU, B., MAMERI, N., TAKY, M., NICOLAS, S., ELMIDAOU, A. **Fluoride removal from brackish water by electro dialysis**. *Desalination*, 133, 2001, 215-223.
- ANSARI, M.; KAZEMIPOUR, M.; DEGHANI, M.; KAZEMIPOUR, M. **The defluoridation for drinking water using multi-walled carbon nanotubes**. *Journal of Fluorine chemistry*, v.132, p.516-520, 2011.
- APHA (American Public Health Association), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19 ed., Washington: 2012.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159 p.
- BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookmann, 2002.
- BHAUMIK, R; MONDAL, N K; DAS, B.; *et al.* Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. **E-Journal of Chemistry**, vol. 9, n. 3, p. 1457–1480, 2012. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jchem/2012/790401/>>.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Manual de Procedimentos de Vigilância em Saúde Ambiental Relacionada à Qualidade da Água para Consumo Humano / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde – Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 284 p. ISBN 85-334-1245-2**
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Portaria de Consolidação nº 5 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde – Brasília: Ministério da Saúde, 2017.**
- CAROLINE, D., NOGUEIRA, G., PAIS, M., AZEVEDO, G. **Filtro Orgânico de Areia e Carvão de Osso**. III Mostra Nacional de Iniciação Científica e Tecnológica Interdisciplinar, I Fórum Nacional de Iniciação Científica no Ensino Médio e Técnico, 2009, Camboriú. Anais. Camboriú.
- CARVALHO, J; RIBEIRO, a; VILARINHO, C; *et al.* **Adsorption process onto an innovative**

eggshell-derived low-cost adsorbent in simulated effluent and real industrial effluents. Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities, 2011. Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/14570/1/ADSORPTION%20PROCESS%20ONTO%20AN%20INNOVATIVE%20EGGSHELL-DERIVED%20LOW-COST%20ADSORBENT%20IN%20SIMULATED%20EFFLUENT%20AND%20REAL%20INDUSTRIAL%20EFFLUENTS.pdf>>

CASTEL, C., SCHWEIZER, M., SIMONNOT, M. O., SARDIN, M. **Selective removal of fluoride ions by two-way ion-exchange cyclic process.** Chemical Engineering Science, 55, 2000, 3341-3352.

CASTRO, Cíntia Soares de. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Borra de Café: Uso como Adsorvente e como Suporte Catalítico para Remoção de Poluentes Orgânicos em Meio Aquoso.** Lavras, MG, 2009.

CHAUHAN, V. S.; DWIVEDI, P. K.; IYENGAR, L. **Investigations on activated alumina based domestic defluoridation units.** Journal of Hazardous Materials, B139, p.103–107, 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. - CONAMA In: Ministério do Meio Ambiente. *Resoluções Conama*, 357. Brasília. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. - CONAMA In: Ministério do Meio Ambiente. *Resoluções Conama*, 396. Brasília. 2008.

COSTA, A.B., LOBO, E.A, KIRST, A., SOARES, J., GOETTEMS, C. H., **Estudo Comparativo da Concentração de Flúor, pH e Condutividade Elétrica da Água Subterrânea dos Municípios de Santa Cruz Do Sul, Venâncio Aires e Vera Cruz, Rs, Brasil**, XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004.

COSTA, Adilson Ben da. LOBO, Eduardo Alcayaga. SOARES, Jocelene. KIRST, Alcido. **Desfluoretação de Águas Subterrâneas Utilizando Filtros de Carvão Ativado de Osso.** Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Rio Grande do Sul, 2013.

DE PAULA, Heloisa Andrade; BECKER, Jennifer G. e DAVIS, Allen P. **Characterization of the uptake of divalent metal ions by a hatchery residual.** Environmental Engineering Science, vol. 25, n. 5, p. 737–746, 2008.

DÜSMAN, E. LUZZA, M. SAVEGNAGO, L. LAUXEN, D. VICENTINI, V. E. P. TONIAL, I. B. SAUER, T. P. **Allium cepa L. as a bioindicator to measure cytotoxicity of surface water of the Quatorze River, located in Francisco Beltrão, Paraná, Brazil.** Environ Monit Assess, v. 186, p. 1793-1800, 2014.

ESPINOSA, Laís Fioreti. CARMINATI, Suélen Payer. CREVELIN, Thais Campagnaro. PIN, Thaynara Coradini. PUGET, Flávia Pereira. **Reaproveitamento da Casca de Ovo para Remoção de Íons Cd²⁺.** enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.11, n.21; 2015.

FAN, L., 2007. **Cascas de ovos recicladas produzem colágeno e hidrogênio. Inovação Tecnológica.** Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010125071001>>, acessado em Julho/2008.

FAO. Food And Agriculture Organization of the United Nations.

FINNEY, M. SMULLEN, J. FOSTER, H. A. BROKX, S. STOREY, D. M. **Evaluation of Chromocult coliform agar for the detection and enumeration of Enterobacteriaceae from faecal samples from healthy subjects.** Journal of Microbiological Methods, v. 54, n. 3, p. 353–358, 2003.

FISKESJO. G. **The Allium test as a standard in environmental monitoring.** Hereditas. Lund, Suécia, 1985. ISSN 0018-0661.

GHORAI, S.; PANT, K. K. **Equilibrium, kinetics and break-through studies for adsorption of fluoride on activated alumina.** Separation and Purification Technology, v.42, p.265-271, 2005.

GRABOW W. **Waterborne diseases: update on water quality assessment and control**. Water S.A 1996;22:193-202.

HICHOOR, Mustapha; PERSIN, Françoise; SANDEAUX, Jacqueline; *et al.* **Fluoride removal from waters by Donnan dialysis**. Separation and Purification Technology, vol. 18, n. 1, p. 1–11, 1999. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jchem/2012/790401/>>.

JIAO, Wentao; DU, Ruijun; YE, Mao; *et al.* **'Agricultural Waste to Treasure' – Biochar and eggshell to impede soil antibiotics/antibiotic resistant bacteria (genes) from accumulating in Solanum tuberosum L.** Environmental Pollution, vol. 242, p. 2088–2095, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.059>>

KAMBLE, S. P.; DESHPANDE, G.; BARVE, P. P.; RAY-ALU, S.; LABHSETWAR, N. K.; MALYSHEW, A.; KULKARNI, B. D. **Adsorption of fluoride from aqueous solution by alumina of alkoxide nature: Batch and continuous operation**. Desalination, v.264, p.15-23, 2010.

KUMAR, E.; BHATNAGAR, A.; KUMAR, U.; SILLAN-PÄÄ, M. **Defluoridation from aqueous solutions by nanoalumina: Characterization and sorption studies**. Journal of Hazardous Materials, v.186, p.1042-1049, 2010.

LENZI, Ervim. FAVERO, Luzia Otilia Bortolotti. LUCHESE, Eduardo Bernardi. **Introdução a Química da Água**. 1ª Ed. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2014.

LEVY, E. *et al.* **Os 10 Mandamentos do Sistema Imunológico**. 2ª ed. São Paulo, pag. 84. 2001.

LIAO DEXIANG, D.; ZHENG, Wei; LI, Xiaoming; *et al.* **Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste**. Journal of Hazardous Materials, vol. 177, n. 1–3, p. 126–130, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.005>>.

LIBANIO, Marcelo. **Fundamentos da qualidade e tratamento da água**. 4ª Ed. Campinas, Editora Átomo, 2016.

LOBO, E. A., COSTA, A. B. **Análise descritiva da concentração de íons fluoreto em poços artesianos da região do Vale do Rio Pardo e Rio Taquari, RS, Brasil**. Tecnológica, Santa Cruz do Sul, 2, 2, 1998, 29-35.

LOBO, E. A., BACCAR, N. M., COSTA, A. B., KIRST, A. **Estudo da qualidade da água de poços artesianos da região do Vale do Rio Pardo, RS, Brasil**. REDES, Santa Cruz do Sul, 4, 2, 1999, 57-72.

LOBO, E. A., COSTA, A. B., KIRST, A. **Qualidade das águas subterrâneas, em relação à concentração de íons fluoretos, na região dos Vales do Rio Pardo e Rio Taquari, RS, Brasil**. In: I Congresso Mundial de Águas Subterrâneas, 2000, Fortaleza. Anais. Fortaleza: ABAS.

LOUNICI, H. ADDOUR, L. BELHOCINE, D. GRIB, H. NICOLAS, S. BARIOU. B. MAMERI, N. **Study of a new technique for fluoride removal from water**. Desalination, v. 114, n. 3, p. 241–251, 1997.

MAJER, B. J.; GRUMMT, T.; UHL, M.; KNASMÜLLER, S. **Use of plant bioassays for the detection of genotoxins in the aquatic environment**. Acta Hydrochimica Hydrobiologica, Weinheim, v. 33, n. 1, p. 45-55, 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/ahch.200300557>

MALAVOLTA E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutriente e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994; p.153.

MARTIN-RIOS, Carlos *et al.*, **Food waste management innovations in the foodservice industry**. Waste Management, vol. 79, p. 196–206, 2018.

MIN, B. R., GILL, A. L., GILL, W. N. **A note on fluoride removal by reverse osmosis**. Desalination, 49, 1984, 89-93.

MINE, Yoshinori; OBERLE, Cedric e KASSAIFY, Zeina. **Eggshell matrix proteins as defense mechanism of avian eggs**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 51, n. 1, p. 249–253, 2003

MOREIRA AS. **Biossorção Utilizando alga marinha (sargassum sp.) aplicada em meio orgânico**. [Tese]. 2007, UFRN p.23.

MUDHOO, Ackmez; GARG, Vinod K. e WANG, Shaobin. **Removal of heavy metals by biosorption**. Environmental Chemistry Letters, vol. 10, n. 2, p. 109–117, 2012.

MURAKAMI, F. S., 2006. **Estudo termoanalítico entre carbonato de cálcio industrial e carbonato de cálcio obtido da casca do ovo**. V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – V CBRATEC.

NANNI, Arthur Schmidt. **O flúor em águas do aquífero Serra Geral do Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico**. 127 pg. Tese de Doutorado. Porto Alegre, 2008.

NASCIMENTO, W. O., SILVA, O. O. **Adsorção de azul de metileno em manganês greensad**. Anais do X Encontro brasileiro de adsorção. Guarujá/SP, 2013.

NDIAYE, P. I.; MOULIN, Philippe; DOMINGUEZ, L.; *et al.* **Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation**. Desalination, vol. 173, n. 1, p. 25–32, 2005.

OK, Yong Sik; LEE, Sang Soo; JEON, Weon Tai; *et al.* **Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil**. Environmental Geochemistry and Health, vol. 33, n. SUPPL. 1, p. 31–39, 2011.

OLIVEIRA, D. A., BENELLI, P., AMANTE, E. R. **Valorização de resíduos sólidos: casca de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos**. International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, Brazil, 2009.

OMS, Organização Mundial da Saúde. **Princípios e métodos para a avaliação do risco das substâncias químicas nos alimentos**. Critérios de saúde ambiental, 2009.

OTUN, J. A. OKE, I. A. OLARINOYE, N. O., ADIE, D. B. OKUOFU, C. A. **Adsorption isotherms of Pb(II), Ni(II) and Cd(II) ions onto PES**. Journal of Applied Polymer Science, vol. 6, p. 2368–2376, 2006. Disponível em: <<http://docsdrive.com/pdfs/ansinet/jas/2006/2368-2376.pdf>>.

PARK, Joo Yang; BYUN, Hye Jung; CHOI, Won Ho; *et al.* **Cement paste column for simultaneous removal of fluoride, phosphate, and nitrate in acidic wastewater**. Chemosphere, vol. 70, n. 8, p. 1429–1437, 2008.

PARK, Heung Jai; JEONG, Seong Wook; YANG, Jae Kyu; *et al.* **Removal of heavy metals using waste eggshell**. Journal of Environmental Sciences, v. 19, n. 12, p. 1436–1441, 2007.

PETTINATO, M.; CHAKRABORTY, S.; ARAFAT, Hassan A.; *et al.* **Eggshell: A green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system**. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 121, p. 57–62, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.05.046>>.

PINTO-COELHO, R.M. HAVENS, K. **Crise nas águas: educação, ciência e governança juntas evitando conflitos gerados por escassez e perda da qualidade das águas**. Belo Horizonte:(s.n.), 2015.

POLAND, A. L. SHELDON, B. W. **Altering the thermal resistance of foodborne bacterial pathogens with an eggshell membrane waste by-product**. Journal of Food Protection, vol. 64, n. 4, p. 486–492, 2001.

POST, G.B. ATHERHOLT, T. B. COHN, P. D. **Health and aesthetic aspects of drinking water**. Editora AWWA, 6ª Ed. Denver, 2011.

RICHTER, Carlos A. NETTO, José M. de Azevedo. **Tratamento de água tecnologia atualizada**. Editora Edgar BlucherLtda, 4ª ed. São Paulo, 2002.

RODRIGUES, Maria Isabel. IEMMA, A. F. **Protimiza Experimental Desing**. Disponível em <<http://experimental-design.protimiza.com.br/>>, Campinas, 2014.

SEGURA, F. R.; NUNES, E. A.; PANIZ, F. P.; PAULELLI, A. C. C.; RODRIGUES, G. B.; BRAGA, G. U. L.; PEDREIRA FILHO, W. R.; BARBOSA JR, F.; CERCHIARO, G.; SILVA, F. F.; BATISTA, B. L. **Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil)**. Environmental Pollution, v. 218, p. 813–825, 2016

SEHN, P. **Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland**. Desalination, v.223, p.73–84, 2008.

SETIAWAN, Bagus Dwi. RIZQI, Oviana. BRILIANTI, Namira Fadhilah. *et al.* **Nanoporous of waste avian eggshell to reduce heavy metal and acidity in water**. Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 10, n. July, p. 163–167, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.10.002>>.

SILVA, J. ERDTMANN, B. HENRIQUES, J.A.P. **Genética toxicológica**. Porto Alegre, Alcance, 422p, 2003.

SINGANAN, M.; PETERS, E. **Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 1, n. 4, p. 884–890, 2013.

SPIRO, Thomar G. STIGLIANI, William M. **Químicaambiental**. 2ª Ed. Pearson Universidades, 2008.

SRIMURALI, M., PRAGATHI, A., KARTHIKEYAN, J. **Astudy on removal of fluorides from drinking water by absorption onto low-cost materials**. Environmental Pollution, 99, 1998, 285-289.

STADELMAN, W.J. **Eggs and egg products**. Encyclopedia of Food Science and Technology, pp. 593–599. John Wiley & Sons, New York, 2000.

TCHOMGUI-KAMGA, E.; NGAMENI, E.; DARCHEN, A. **Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using new charcoals that contain calcium com-pounds**. JournalofColloidand Interface Science, v. 346, p. 494-499, 2010.

YE, Mao; SUN, Mingming; CHEN, Xu; *et al.* **Feasibility of sulfate-calcined eggshells for removing pathogenic bacteria and antibiotic resistance genes from landfill leachates**. Waste Management, vol. 63, p. 275–283, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.005>>

YE, Mao; SUN, Mingming; FENG, Yanfang; *et al.* **Calcined Eggshell Waste for Mitigating Soil Antibiotic-Resistant Bacteria/Antibiotic Resistance Gene Dissemination and Accumulation in Bell Pepper**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 64, n. 27, p. 5446–5453, 2016.