

ELISA DIAS DE MELO

**TRATABILIDADE DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS
CAPILARES PARA REDUÇÃO DE TOXICIDADE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2016**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M528t
2016
Melo, Elisa Dias de, 1983-
Tratabilidade de efluentes de indústrias de cosméticos
capilares para redução de toxicidade / Elisa Dias de Melo. –
Viçosa, MG, 2016.
x, 149f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Ann Honor Mounteer.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Resíduos industriais. 2. Biodegradação. 3. Floculação.
4. Filtração por membranas. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-graduação
em Engenharia Civil. II. Título.


CDD 22. ed. 628.3


ELISA DIAS DE MELO

TRATABILIDADE DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS
CAPILARES PARA REDUÇÃO DE TOXICIDADE

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil,
para obtenção do título de *Doctor
Scientiae*.


APROVADA: 20 de junho de 2016.


Lisete Celina Lange


Sérgio Francisco de Aquino


Clarice Maria Rispoli Botta
(Coorientadora)


Cláudio Mudadu Silva
(Coorientador)


Ann Honor Munteer
(Orientadora)

*Aos meus grandes amores:
Alice e Gustavo*

*“Tenho a impressão de ter
sido uma criança brincando à
beira-mar, divertindo-me em
descobrir uma pedrinha mais lisa
ou uma concha mais bonita que as
outras, enquanto o imenso oceano
da verdade continua misterioso
diante de meus olhos.”*

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, pela estrutura oferecida para a realização deste trabalho;

À professora Ann, pela orientação acadêmica ao longo dos últimos seis anos. Muito obrigada por todos os ensinamentos, disponibilidade e carinho (tornou-se mãe de coração!);

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação da Engenharia Civil, pelos ensinamentos;

Ao professor Cláudio Mudadu, pela coorientação contínua e disponibilização do uso dos Laboratórios de Meio Ambiente e de Resíduos, do Departamento de Engenharia Florestal;

Ao professor Laercio Benjamin, do Departamento de Veterinária, por todo suporte para a realização dos testes de toxicidade com peixes;

Aos técnicos Janderson, Luis Eduardo e Priscila, e a todos os servidores do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental – LESA, pelo apoio durante toda a parte experimental do projeto;

A todos os bolsistas e estagiários que tanto me ajudaram em distintos momentos desta empreitada, em especial à Eduarda e à Ellen;

Às minhas 'irmãs' do meio acadêmico Déborah, Natália e Gemima, pela companhia e amizade;

Aos demais colegas do Programa de Pós Graduação em Saneamento e Ambiental, pelo enriquecimento e troca de ideias;

Às indústrias que participaram e tanto contribuíram para este projeto;

À Capes, pela bolsa concedida;

À minha mãe, pelo amor maior do mundo e apoio incondicional;

Ao meu pai, irmãos, sogros e amigos, por todo carinho, pela ajuda e por me proporcionarem tantas alegrias;

À Alice e ao Gustavo, por serem fonte de amor e felicidade para minha vida!

Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO GERAL	1
2 OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 1: PANORAMA DAS INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS	4
RESUMO.....	4
1. INTRODUÇÃO	4
2. ASPECTOS PRODUTIVOS	6
3. ASPECTOS AMBIENTAIS	8
3.1 Ecotoxicologia	8
3.2 Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais (PPCP)	10
3.2.1 Detecção Ambiental e Toxicidade de PPCP	10
3.2.2 Estudos sobre Tratabilidade de PPCP	17
3.3 Efluentes Líquidos de Indústrias de Cosméticos	20
4. ASPECTOS LEGAIS.....	29
5. INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS NO ESTADO DE MINAS GERAIS.....	33
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ECOTOXICOLÓGICA DOS EFLUENTES GERADOS EM FÁBRICAS DE COSMÉTICOS CAPILARES.....	47
RESUMO.....	47
1. INTRODUÇÃO	47
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	48
2.1 Caracterização das Indústrias	48
2.2 Amostragens e Caracterização Físico-Química dos Efluentes	56
2.3 Caracterização Ecotoxicológica	56
2.3.1 Testes de Toxicidade	57
2.3.2 Testes de Sensibilidade	60
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
3.1 Caracterização Físico-Química, Ecotoxicológica e Análises de Correlação.....	62
3.2 Testes de Sensibilidade	65
3.3 Comparação da Sensibilidade.....	66
4. CONCLUSÕES	68
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
CAPÍTULO 3: INVESTIGAÇÃO DA TRATABILIDADE POR PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS CAPILARES, COM ÊNFASE NA REDUÇÃO DA TOXICIDADE	72
RESUMO.....	72
1. INTRODUÇÃO	72
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	76
2.1 Amostragens e delineamento experimental.....	76
2.2 Processos de Coagulação e Floculação	78
2.3 Processos de Separação por Membranas.....	80

2.4	Sistemas Combinados com Adsorção por Carvão Ativado em Pó	82
2.5	Análises de Parâmetros Físicos, Químicos e Ecotoxicológicos	82
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
3.1	Campanhas Preliminares Ind.A	83
3.2	Processos de Coagulação e Floculação	87
3.3	Processos de Separação por Membranas	94
3.4	Sistemas Combinados com Adsorção por Carvão Ativado em Pó	100
4.	CONCLUSÕES	104
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
CAPÍTULO 4: INVESTIGAÇÃO DA TRATABILIDADE POR PROCESSOS BIOLÓGICOS DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS CAPILARES, COM ÊNFASE NA REDUÇÃO DA TOXICIDADE		107
RESUMO		107
1.	INTRODUÇÃO	107
2.	MATERIAL E MÉTODOS	109
2.1	Amostragens e delineamento experimental	109
2.2	Testes de Biodegradabilidade Aeróbia	110
2.3	Testes de Biodegradabilidade Anaeróbia	112
2.4	Análises de Parâmetros Físicos, Químicos e Ecotoxicológicos	114
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
3.1	Testes de Biodegradabilidade Aeróbia	115
3.2	Testes de Biodegradabilidade Anaeróbia	126
4.	CONCLUSÕES	138
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139
CONCLUSÕES GERAIS		142
APÊNDICE A: Gráficos dos fluxos de água antes e após os processos de filtração		144
APÊNDICE B: Gráficos do processo de adsorção com diferentes concentrações de carvão ativado em pó, para determinação de concentração ótima		147
APÊNDICE C: Caracterização do efluente sanitário utilizado para o teste de biodegradabilidade, simulando o tratamento biológico nas indústrias de cosméticos capilares		149

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAF	Autorização Ambiental de Funcionamento
ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Álcool Etoxilado de cadeia não ramificada
AIT	Avaliação e Identificação da Toxicidade
AME	Atividade Metanogênica Específica
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	<i>American Public Health Association</i>
BRM	Biorreator a Membranas
CAP	Carvão Ativado em Pó
CE50	Concentração Efetiva a 50 % dos organismos
CE(I)50	Concentração Efetiva Inicial a 50 % dos organismos
CECR	Concentração do Efluente no Corpo Receptor
CEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente, Paraná
CENO	Concentração de Efeito Não Observado
CEO	Concentração de Efeito Observado
Cetesb	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo
CEUA	Comissão de Ética no Uso de Animais
CI50	Concentração de Inibição a 50 % dos organismos
CI(I)50	Concentração de Inibição Inicial a 50 % dos organismos
CL50	Concentração Letal a 50 % dos organismos
CL(I)50	Concentração Letal Inicial a 50 % dos organismos
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
Conama	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Consema	Conselho Estadual do Meio Ambiente, Rio Grande do Sul
Copam	Conselho Estadual de Política Ambiental, Minas Gerais
CP	Campanha Preliminar
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DER	Diluição do Efluente no Corpo Receptor
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQOt	DQO Total
DQOs	DQO Solúvel
DSS	Dodecil Sulfato de Sódio
EB	Efluente Bruto
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
Fatma	Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro

Fepam	Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler, Rio Grande do Sul
FISPQ	Ficha de Segurança dos Produtos Químicos
FQ	Tratamento Físico Químico Convencional (Coagulação/Floculação/Decantação)
FL	Tratamento Físico Químico (Coagulação/Floculação) e Flotação por Ar Dissolvido
FT	Fator de Toxicidade
HPPC	Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LAS	Alquilbenzeno Linear Sulfonado
LESA	Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
O&G	Óleos e Graxas
OI	Osmose Inversa
PAC	Cloreto de Polialumínio
PIB	Produto Interno Bruto
POA	Processo Oxidativo Avançado
PCP	Produtos de Cuidados Pessoais
PPCP	Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais
PSM	Processo de Separação por Membranas
Q _{7,10}	Vazão mínima de sete dias de duração e dez anos de recorrência
RAFA	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente
RSB	Reator Sequencial em Batelada
Sabesp	Companhia de Saneamento Básico do estado de São Paulo
Sebrae	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
Semad	Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável de Minas Gerais
Sisema	Sistema Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Minas Gerais
SMA	Secretaria de Meio Ambiente, São Paulo
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
STV	Sólidos Totais Voláteis
Supram	Superintendência Regional de Regularização Ambiental, Minas Gerais
TCO	Taxa de Consumo de Oxigênio
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UFa	Ultrafiltração em Módulo Submerso
Uff	Ultrafiltração - Membrana Tubular
UFV	Universidade Federal de Viçosa
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UT	Unidades Tóxicas
UV	Ultravioleta

RESUMO

MELO, Elisa Dias de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2016. **Tratabilidade de efluentes de indústrias de cosméticos capilares para redução de toxicidade.** Orientadora: Ann Honor Mounteer. Coorientadores: Cláudio Mudadu Silva e Clarice Maria Rispoli Botta.

As indústrias de cosméticos têm grande importância na economia nacional, com elevada representação por empreendimentos de pequeno e médio porte. Os processos produtivos desses empreendimentos são responsáveis pela geração de efluentes considerados de grande potencial poluidor, devendo ser tratados adequadamente antes de seu lançamento. A presente pesquisa teve como objetivo o estudo da tratabilidade de efluentes líquidos provenientes de duas indústrias de cosméticos capilares de pequeno porte. O levantamento bibliográfico realizado apontou lacunas no que se refere ao tratamento de efluentes dessa tipologia industrial, tanto com relação às técnicas de tratamento, considerando por exemplo a variabilidade dos efluentes reais, quanto à importância em se considerar a redução da carga tóxica dos mesmos. Uma batelada de testes de toxicidade com espécies de três níveis tróficos (produtores primários e consumidores primários e secundários) indicaram os microcrustáceos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* como organismos-teste mais sensíveis aos efluentes brutos gerados pelas indústrias de cosméticos capilares, embora tenha sido observada elevada sensibilidade das demais espécies testadas (*Raphidocelis subcapitata*, *Hyalella azteca* e *Danio rerio*). A menor toxicidade foi observada para o peixe *D. rerio*, com índice CE(1)50 de 2,7 %, o que ainda representa elevada toxicidade aguda. Estudos de tratabilidade por ensaios em escala de bancada foram realizados para processos físico-químicos de coagulação/floculação, processos de separação por membranas de ultrafiltração e nanofiltração e combinação desses com processo de adsorção em carvão ativado em pó. Os tratamentos físico-químicos permitiram elevadas reduções de turbidez e óleos e graxas. Foram também alcançadas, em maior ou menor grau, reduções da DQO total e toxicidade, mas somente após a adsorção foram obtidas reduções de matéria orgânica dissolvida. Testes de biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia indicaram a viabilidade do tratamento biológico, mas com questões ainda a serem elucidadas, como a contribuição de processos abióticos na redução da matéria orgânica e o efeito de subprodutos ou metabólitos das reações biológicas sobre a toxicidade das amostras tratadas.

ABSTRACT

MELO, Elisa Dias de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2016. **Treatability of hair care products industry wastewaters for reduction of toxicity**. Adviser: Ann Honor Munteer. Co-advisers: Cláudio Mudadu Silva and Clarice Maria Rispoli Botta.

The cosmetic industry contributes greatly to the national economy, with a high percentage of small and medium-sized enterprises. Despite major financial constraints, the small-scale industrial processes are responsible for wastewater generation with high pollution potential that should be treated appropriately before released to the environment. This research aimed to study the treatability of two small hair care products industries wastewaters. The technical literature revealed shortcomings in cosmetic industry wastewater treatment, regarding treatment techniques, considering the large variability in wastewater quality, as well as the need for toxicity reduction. Toxicity tests were performed with aquatic species from three trophic levels (primary producers and primary and secondary consumers) and indicated microcrustaceans *Daphnia similis* and *Ceriodaphnia dubia* as the most sensitive test organisms, although all species (*Raphidocelis subcapitata*, *Hyalella azteca* and *Danio rerio*) showed high sensitivity, with the highest toxicity index (lowest toxicity) found for the fish *D. rerio* (2,7 %). Bench-scale treatability studies were performed, including coagulation/flocculation physicochemical processes and membranes filtration. Both of these techniques were also combined with powdered activated charcoal adsorption. Physicochemical treatments reduced turbidity and oils and greases. They also achieved some degree of toxicity and total COD reductions, but dissolved organic matter content was only reduced after adsorption. Aerobic and anaerobic biodegradability tests indicated the feasibility of applying biological treatment at full scale, but there are still points to be elucidated, such as the contribution of abiotic processes in the reduction of organic matter and the effects of by-products or microbial metabolites on the toxicity of treated wastewaters.

1 INTRODUÇÃO GERAL

As atividades industriais são responsáveis por grande parte dos impactos ambientais causados pela sociedade contemporânea, sendo destacada a contribuição dos efluentes líquidos. Esses efluentes podem ser formados por misturas complexas de substâncias químicas, muitas delas tóxicas aos organismos aquáticos e, potencialmente, ao ser humano.

A maioria das estações de tratamento de efluentes (ETE) é projetada para a redução de poluentes convencionais, tais como matéria orgânica e sólidos suspensos, entre outros, não sendo considerada especificamente a redução da toxicidade. Observa-se que os sistemas de tratamento de efluentes podem afetar positiva ou negativamente a magnitude e composição da toxicidade. Algumas substâncias tóxicas podem ser degradadas em produtos não tóxicos, outras podem simplesmente passar através do sistema sem serem afetadas, ou podem ser transformadas em produtos ainda mais tóxicos (USEPA, 1989; GUEDEZ; PÜTTMANN, 2011). Efluentes com toxicidade remanescente podem ser incompatíveis com a qualidade desejada do corpo receptor e ameaçar a preservação da vida aquática. Para que isso seja evitado, é imprescindível o estudo e aperfeiçoamento de sistemas voltados para remoção ou redução da toxicidade a níveis aceitáveis.

Dentre o diversificado parque industrial brasileiro, destaca-se a indústria de cosméticos. O setor faturou R\$ 43 bilhões em 2014 e apresentou, ao longo dos últimos anos, crescimento mais significativo do que o restante da indústria, com crescimento médio de 9,2 % ao ano, contra 2,8 % do produto interno bruto (PIB) total e 1,9 % da indústria geral (ABIHPEC, 2015). Apesar de ser um setor de grande importância na economia nacional, é responsável pela geração de efluentes líquidos considerados de grande potencial poluidor/degradador, de acordo com a Deliberação Normativa do Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais (Copam) Nº 74 (2004). Esses efluentes são normalmente caracterizados por alta demanda química de oxigênio (DQO), concentrações de sólidos em suspensão, óleos e graxas (O&G) e surfactantes, além da presença de corantes, conservantes e fragrâncias, englobando assim compostos com reduzida biodegradabilidade e elevado potencial tóxico (PUYOL et al., 2011; MELO et al., 2013).

Devido à simplicidade da base técnica de alguns processos produtivos, é observado um número elevado de indústrias de cosméticos de pequeno porte, principalmente na região sudeste do país (CETESB; ABIHPEC, 2005; ABIHPEC, 2015). Porém, essa simplicidade na produção não minimiza o impacto ambiental dos resíduos gerados, que são consideráveis mesmo nas indústrias de pequeno porte. Essas indústrias normalmente apresentam restrições técnicas e financeiras.

Entretanto, também geram efluentes líquidos que necessitam de tratamento adequado antes de seu lançamento.

Os fatos expostos justificam a importância de se alterar este cenário, possibilitando o contínuo desenvolvimento econômico do setor, com a devida atenção às questões ambientais envolvidas. Portanto, objetivou-se neste estudo avaliar a tratabilidade de efluentes de indústrias de cosméticos de pequeno porte, em particular de fábricas de produtos capilares, com ênfase na redução da toxicidade.

Este documento encontra-se estruturado em quatro capítulos. No primeiro capítulo é apresentado um panorama sobre as indústrias de cosméticos, abordando aspectos econômicos, produtivos, ambientais e legais. No segundo capítulo são apresentadas e caracterizadas as indústrias participantes deste estudo. No terceiro e quarto capítulos estão apresentados, respectivamente, os resultados obtidos nos ensaios de tratabilidade em escala de bancada, empregando processos físico-químicos e biológicos.

2 OBJETIVOS

Esta pesquisa teve como objetivo geral o estudo da tratabilidade de efluentes líquidos provenientes de indústrias de cosméticos de pequeno porte localizadas no estado de Minas Gerais. Os objetivos específicos foram:

- Diagnosticar os aspectos produtivos, ambientais e legais relacionados a indústrias de cosméticos e produtos de cuidados pessoais;
- Avaliar os sistemas de tratamento de efluentes de duas indústrias de cosméticos capilares de pequeno porte localizadas no estado de Minas Gerais, baseando-se em parâmetros físicos, químicos e ecotoxicológicos;
- Selecionar e testar em escala de bancada técnicas consolidadas para o tratamento de efluentes industriais, baseadas tanto em processos físico-químicos quanto biológicos;
- Avaliar a eficiência dos diferentes tratamentos em termos de redução de matéria orgânica e toxicidade;
- Selecionar os organismos-teste mais sensíveis aos efluentes gerados por essa tipologia industrial.

CAPÍTULO 1: PANORAMA DAS INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS

RESUMO

O Brasil possui posição de destaque no cenário mundial no que se refere ao consumo de produtos cosméticos. Consequentemente, as indústrias do setor apresentam grande importância na economia nacional, estando concentradas principalmente na região sudeste do país. A relativa simplicidade de alguns dos processos produtivos está diretamente relacionada ao elevado número de indústrias de cosméticos de pequeno e médio porte. Porém, também nesses processos há a geração de efluentes líquidos de elevado potencial poluidor, normalmente caracterizados pela elevada DQO e concentrações de compostos orgânicos de reduzida biodegradabilidade, como conservantes, misturas de surfactantes, óleos e graxas, corantes e fragrâncias. Muitos dos constituintes de produtos cosméticos e, portanto, presentes nos efluentes industriais e também nos esgotos sanitários, são enquadrados como contaminantes de preocupação emergente. Apesar de elevado número de pesquisas publicadas a respeito de contaminantes de preocupação emergente, dentre os quais produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, observa-se um número mais limitado no que se refere ao tratamento de efluentes de indústrias de cosméticos, com lacunas ainda a serem preenchidas, tanto no que se refere às técnicas de tratamento quanto à redução da toxicidade. O lançamento de efluentes tóxicos já é regulamentado por legislação federal, mas muito ainda deve ser avançado no que se refere aos aspectos legais e, principalmente, em ações fiscalizadoras por parte dos governos. Indústrias de pequeno e médio porte estão mais suscetíveis a riscos financeiros. Ainda assim, necessariamente devem ser observados os aspectos legais, buscando um elo entre desenvolvimento econômico e desenvolvimento sustentável, inclusive pela pressão imposta por parte dos consumidores e investidores. No levantamento realizado para o estado de Minas Gerais observou-se divergência entre o número de indústrias de cosméticos cadastradas junto à Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos e no órgão ambiental, indicando que muitas provavelmente ainda estão operando ilegalmente, pelo menos no aspecto ambiental.

1. INTRODUÇÃO

É relatado que a história dos cosméticos se iniciou há pelo menos 30 mil anos, com os povos primitivos que tinham o hábito de pintar o corpo para fins ornamentais e religiosos. Os egípcios foram os primeiros usuários de cosméticos em larga escala, tendo a famosa Cleópatra como referência e símbolo de beleza. Na Grécia antiga

os cuidados com a higiene eram valorizados, sendo os famosos banhos romanos uma prática comum.

As indústrias de cosméticos surgem no início do século XX, juntamente com o crescente número de mulheres que passa a assumir posições de trabalho não doméstico (SEBRAE; ESPM, 2008). Essa crescente participação das mulheres no mercado de trabalho é responsável pelo acelerado desenvolvimento do setor, acrescido do aumento da renda, da longevidade e da qualidade de vida da população como um todo, o que leva a uma maior preocupação com a aparência. Somam-se a esses fatores o aumento da produtividade do setor, os lançamentos constantes de novos produtos para atender às necessidades do mercado, o aperfeiçoamento das embalagens e a divulgação publicitária (ABIHPEC, 2012; 2014).

Apesar do momento de instabilidade econômica, com uma observada retração das vendas pela primeira vez em 23 anos, o Brasil segue como terceiro maior mercado consumidor de produtos de higiene pessoal, perfumes e cosméticos (HPPC) do mundo, atrás somente dos Estados Unidos e China. Os brasileiros respondem pelo maior consumo nas categorias de desodorantes, perfumaria e filtros solares e segundo maior consumidor global de produtos masculinos, infantis e para cabelos. Somente no mercado de produtos capilares foi registrado faturamento de R\$ 21,2 bilhões em 2014 (ABIHPEC, 2015).

O setor conta com a presença de grandes empresas nacionais e internacionais, diversificadas ou especializadas em diferentes produtos de HPPC. Até agosto de 2015 foram regularizadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) 2.540 indústrias de cosméticos no país, sendo somente 20 delas consideradas de grande porte. Há uma concentração das indústrias de cosméticos principalmente na região sudeste do país, com 231 delas localizadas no estado de Minas Gerais (ABIHPEC, 2015).

A Resolução da Diretoria Colegiada da Anvisa RDC Nº 211, de 14 de julho de 2005, define produtos de HPPC como preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e, ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado. A segmentação do setor é realizada em três vertentes, como detalhado a seguir (CETESB; ABIHPEC, 2005; CAPANEMA et al., 2007):

- Segmento de higiene pessoal: composto por sabonetes, produtos para higiene oral, desodorantes, absorventes higiênicos, produtos para barbear, fraldas descartáveis, talcos, produtos para higiene capilar, etc.
- Segmento de perfumaria: engloba perfumes e extratos, águas-de-colônia, produtos pós-barba, etc.

- Segmento de cosméticos: abrange produtos para coloração, tratamento, fixação e modelagem capilar, maquiagem, protetores solares, cremes e loções para pele, depilatórios, etc.

Neste trabalho será adotado o termo genérico “indústria de cosméticos” ou simplesmente “cosméticos” para se referir aos diferentes segmentos ou produtos do setor de HPPC, quando pertinente.

2. ASPECTOS PRODUTIVOS

Os processos produtivos nas indústrias de cosméticos normalmente ocorrem em reatores por processos em batelada, baseando-se principalmente em operações unitárias de homogeneização, aquecimento e, ou resfriamento. São caracterizados pelo elevado consumo de água e baixo consumo de energia, visto que grande parte dos processos são realizados à temperatura ambiente ou, quando necessário aquecimento, adota-se temperatura máxima de 80°C, em função da característica da maioria das matérias-primas que se degradam quando expostas a temperaturas superiores. As principais etapas e atividades na fase de produção são enumeradas a seguir (CETESB; ABIHPEC, 2005; ALVES, 2009):

- Recebimento e armazenagem de matérias-primas, embalagens para os produtos acabados e demais insumos;
- Separação e pesagem de matérias-primas, incluindo as análises físicas, químicas e organolépticas das mesmas para fins de controle de qualidade;
- Limpeza e sanitização dos reatores;
- Adição das matérias-primas pesadas e de água purificada aos reatores;
- Aquecimento ou resfriamento dos reatores com agitação, conforme as necessidades de cada produto;
- Controle físico-químico e microbiológico do produto final;
- Envase, armazenamento e expedição de produto acabado.

É observada uma grande variedade de matérias-primas e produtos auxiliares na produção de cosméticos. As matérias-primas podem ser classificadas em princípios ativos e em excipientes, sendo os princípios ativos os responsáveis pela ação característica de cada produto cosmético, como ação adstringente, antisséptica, anticasca, etc. De acordo com Galembek e Csordas (s.d.), as quantidades dos princípios ativos devem ser controladas respeitando os limites aceitáveis de aplicação, a sua toxicidade e possíveis efeitos colaterais, como sensibilização e reações alérgicas. Esses autores também alertam sobre o emprego dos pigmentos, soluções de corantes orgânicos e essências, que também devem ter sua quantidade controlada.

Os excipientes, ou veículos, são ingredientes adicionados à formulação para conferir consistência ao produto final, sendo fundamentais para incorporar ou dissolver princípios ativos, completando a massa ou volume especificado de cada produto, além de reduzir o seu custo final. Na formulação podem atuar, por exemplo, como aglutinante, lubrificante, solubilizante, espessante, estabilizante, conservante, corante e flavorizante (GALEMBECK; CSORDAS, s.d.; REBELLO, 2004).

Um grupo de matérias-primas que merece destaque é o dos surfactantes (do termo inglês *surface active agents*), ingredientes presentes em todos os produtos de enxágue em concentrações relativamente altas (TOLLS et al., 2009). Os surfactantes são compostos orgânicos que possuem comportamento anfifílico, isto é, possuem duas regiões, uma hidrofóbica e outra hidrofílica (PENTEADO et al., 2006). A classificação dos surfactantes é feita em função da carga elétrica da parte hidrofílica da molécula, podendo ser aniônicos, catiônicos, anfóteros ou não-iônicos (SCHILLING; ZESSNER, 2011). Como consequência de sua estrutura, essas substâncias reduzem a tensão superficial da água, permitindo a formação de emulsões (SOUZA, 2006; CUMMING, 2008).

Produtos cosméticos, como xampus e esfoliantes corporais, empregam em suas formulações principalmente os surfactantes aniônicos e, em alguns casos também os não iônicos. Porém, na ausência de um agente de condicionamento, essas formulações podem causar atrito, secura e efeito característico de carga eletrostática. Para superar esses efeitos negativos, surfactantes catiônicos são usados nas formulações cosméticas como condicionadores de cabelo e de pele, visto que esses locais de aplicação são carregados negativamente em sua superfície (CUMMING, 2008).

As substâncias lipofílicas e emulsionantes, como por exemplo, álcoois graxos, glicerídeos, parafinas e ceras, ingredientes poliméricos como óleos de silicone e as fragrâncias também compõem importantes grupos de matérias-primas (TOLLS et al., 2009). Destaca-se o uso de ingredientes naturais, cuja produção envolve uso de recursos da biodiversidade brasileira, notadamente da Amazônia, despertando muito interesse por parte de empresas e consumidores nacionais e internacionais. Como exemplos, pode-se citar os óleos de sementes de maracujá, andiroba, buriti, castanha-do-pará, copaíba e pracaxi, manteiga de cupuaçu, muru-muru e ucuúba, mel e derivados (SEBRAE;ESPM, 2008).

A utilização de água pelas indústrias de cosméticos pode ocorrer de diversas formas, como na incorporação ao produto, nas lavagens de equipamentos, tubulações e pisos e nos sistemas de resfriamento e geradores de vapor. Quando incorporada aos produtos, a água deve ser desmineralizada pelo processo de troca iônica ou produzida por sistema de osmose inversa a partir da água potável (ALVES, 2009; CETESB; ABIHPEC, 2005). Exceto pelo volume de água incorporado aos produtos e alguma perda por evaporação, a água torna-se contaminada por resíduos do processo industrial, originando assim os efluentes líquidos industriais, que devem ser devidamente tratados. Ingredientes utilizados na produção de cosméticos e, portanto, presentes nos efluentes, podem apresentar

propriedades tóxicas, irritantes e, ou corrosivas, devendo-se, portanto, conhecer os seus efeitos potenciais sobre a saúde humana e também sobre o meio ambiente (CETESB; ABIHPEC, 2005).

3. ASPECTOS AMBIENTAIS

3.1 Ecotoxicologia

Para a avaliação de poluentes e seus impactos no meio ambiente deve ser considerada tanto a dinâmica dos mesmos no ambiente abiótico, ou seja, sua distribuição e destino, quanto o impacto potencial sobre os organismos que vivem no ambiente. A dinâmica dos poluentes depende principalmente de suas propriedades físicas e químicas, como solubilidade em água, volatilidade, capacidade de adsorção e degradabilidade. Em relação ao impacto sobre os organismos, o mesmo pode ser avaliado por meio de estudos ecotoxicológicos (TOLLS et al., 2009).

Os estudos ecotoxicológicos permitem avaliar os danos ocorridos nos diversos ecossistemas após a contaminação e ainda prever impactos futuros, como da comercialização de novos produtos químicos e de lançamentos de despejos em um determinado ambiente (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006). A ecotoxicologia aquática, especificamente, tem como objetivo avaliar o efeito de substâncias químicas tóxicas sobre organismos representativos do ecossistema aquático (COSTA et al., 2008).

A ecotoxicologia aquática avalia os efeitos de substâncias que apresentam potencial para causar efeitos deletérios aos organismos aquáticos empregando testes de toxicidade, também denominados bioensaios ou ensaios ecotoxicológicos. Os testes de toxicidade podem ser definidos como procedimentos utilizados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais (águas ou sedimentos), consistindo na exposição de organismos-teste a várias diluições da amostra a ser testada, por um período determinado de tempo. Os efeitos tóxicos produzidos sobre os organismos são então observados e quantificados (KNIE; LOPES, 2004; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006; COSTA et al., 2008).

De acordo com Leusch e Chapman (2010), a principal vantagem dos testes de toxicidade é que eles detectam compostos tóxicos com base na atividade biológica, não necessitando de um conhecimento *a priori* do agente tóxico para identificar a sua presença, como é o caso das análises químicas. Knie e Lopes (2004) ainda ressaltam que os sistemas biológicos reagem a concentrações de substâncias bem abaixo dos limites de detecção por métodos de análises químicas.

Outro ponto a ser destacado é que em misturas complexas, como os efluentes industriais, também podem ser observados alguns efeitos tóxicos resultantes das interações de seus constituintes. Esses efeitos podem ser classificados em aditivos, antagonísticos e sinérgicos. O efeito aditivo é observado quando a toxicidade da

mistura é igual à soma das toxicidades individuais de seus componentes e os efeitos antagônicos e sinérgicos se dão quando a toxicidade de uma mistura é, respectivamente, menor ou maior que a soma das toxicidades dos seus constituintes (COSTA et al., 2008).

Testes de toxicidade foram padronizados por associações de normalização tanto internacionais quanto nacionais. Os testes de toxicidade aguda são empregados para avaliar os efeitos que normalmente apresentam-se de forma severa e rápida, sofridos pelos organismos-teste quando expostos às amostras selecionadas. Os testes de toxicidade crônica permitem avaliar os efeitos adversos sofridos pelos organismos-teste quando expostos a concentrações subletais de uma determinada amostra por pelo menos um terço do seu ciclo de vida, ou seja, concentrações que permitem a sobrevivência dos mesmos, mas que afetam suas funções biológicas, como reprodução, desenvolvimento de ovos, crescimento e maturação, dentre outras (AZEVEDO; CHASIN, 2003; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

A seleção dos organismos-teste deve seguir alguns critérios, dentre os quais citam-se: disponibilidade e abundância do organismo-teste no ambiente, conhecimento da biologia da espécie, sensibilidade constante e elevada aos contaminantes, uniformidade e estabilidade genética nas populações, representatividade de seu nível trófico, significância ambiental em relação à área de estudo e facilidade de cultivo e de adaptação às condições de laboratório (KNIE; LOPES, 2004; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006). Uma vez que os processos metabólicos de cada espécie respondem diferentemente aos contaminantes, é recomendada a utilização de diferentes espécies, de diferentes níveis tróficos, nas caracterizações ecotoxicológicas. A seguir é apresentada uma breve descrição de organismos-teste representativos de diferentes níveis tróficos, empregados para avaliação ecotoxicológica neste trabalho.

As algas são organismos-teste representantes dos produtores primários, se situando na base da cadeia alimentar. Portanto, qualquer alteração na dinâmica de suas comunidades pode afetar os níveis tróficos superiores do ecossistema (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004). Além de ser a base da cadeia alimentar, o seu ciclo de vida relativamente curto possibilita a observação de efeitos tóxicos em várias gerações, uma vez que apresentam grande sensibilidade às alterações ocorridas no meio ambiente (COSTA et al., 2008). A alga *Raphidocelis subcapitata*, anteriormente denominada *Pseudokirchneriella subcapitata*, é uma espécie de alga verde unicelular que ocorre em ambientes de água doce e que é mundialmente utilizada como organismo-teste. Além de ser um organismo-teste de grande importância, é considerada ainda como um dos alimentos mais adequados para os dafnídeos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

As espécies *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* são microcrustáceos zooplanctônicos amplamente distribuídos nos corpos-d'água doce (ABNT, 2009, 2010; COSTA et al., 2008). Elas atuam como consumidores primários na cadeia alimentar aquática, se alimentando por filtração de material orgânico particulado em suspensão, como algas, bactérias e detritos orgânicos presentes na água, e são fonte de alimento para os consumidores secundários, como peixes e outros

vertebrados. A sua importância ecológica constitui um dos fatores pelos quais os microcrustáceos são utilizados em testes de toxicidade, além de serem organismos facilmente cultiváveis em laboratório e apresentarem sensibilidade a diversas classes de compostos químicos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

A espécie *Hyalella azteca* é um anfípodo de água doce, epibentônico, que se alimenta de detritos e vive em estreito contato com os sedimentos de água doce. Apresenta ampla ocorrência na América do Norte e América do Sul, um curto ciclo de vida e facilidade de cultivo em laboratório. Essas características possibilitam o seu uso para a avaliação da toxicidade, principalmente para testes com sedimentos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006; USEPA, 2000).

O peixe *Danio rerio* é um organismo-teste representativo dos consumidores secundários. Original da Índia e do Paquistão, e vulgarmente conhecida como paulistinha ou peixe-zebra, essa espécie possui comprimento médio de 4,5 centímetros. É um peixe ornamental popular no Brasil, sendo facilmente obtido comercialmente, além de ser facilmente cultivado em laboratório e apresentar sensibilidade satisfatória para uma ampla gama de substâncias químicas (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006; CASTRO, 2008).

3.2 Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais (PPCP)

3.2.1 Detecção Ambiental e Toxicidade de PPCP

Apesar da realidade brasileira ainda ser de falta de saneamento básico em grande parte de seu território, com reflexos diretos na saúde da população, pesquisas mais avançadas, relacionadas a poluentes prioritários e de preocupação emergente também têm destaque em publicações científicas na área ambiental tanto nacional e, principalmente, internacionalmente. Dentre os contaminantes de preocupação emergente, é destacada a contribuição dos PPCP (TIJANI et al., 2013; BU et al., 2013).

Esses incluem produtos utilizados em grandes quantidades na vida cotidiana, tais como medicamentos humanos e veterinários, surfactantes, desinfetantes, conservantes, fragrâncias, aditivos industriais dentre outros compostos químicos. Muitos PPCP são persistentes ou pseudo-persistentes, visto sua contínua emissão no ambiente, apresentam toxicidade e têm o potencial de bioacumulação em organismos de diferentes níveis tróficos (PETROVIC et al., 2003; BU et al., 2013).

Diferentes pesquisadores apontam os esgotos como principal fonte de emissão de PPCP e de seus metabólitos para o meio ambiente, visto que a maioria das estações de tratamento não foram projetadas para sua remoção (PETROVIC et al., 2003; BOGACKI et al., 2011; KIMURA et al., 2014). Os produtos de cuidados pessoais (PCP) estão entre os compostos mais comumente detectados em águas superficiais em todo o mundo (BRAUSCH; RAND, 2011; KIMURA et al., 2014), e diversos trabalhos relacionados tanto à detecção de PPCP no ambiente quanto à

sua redução ou remoção em estações de tratamentos já foram publicados (MOLDOVAN, 2006; KASPRZYK-HORDERN et al., 2009; MATAMOROS et al., 2009; YAMAMOTO et al., 2009; YAMAMOTO et al., 2011; YANG et al., 2011; YANG et al., 2012; SUI et al., 2011; GOTTSCHALL et al., 2012; LIU et al., 2012; BLAIR et al., 2013; BU et al., 2013; ARLOS et al., 2014; KIMURA et al., 2014; SUN, CASTEEL et al., 2014; SUN, LV et al., 2014).

No ambiente aquático, o destino e a concentração de PPCP depende de muitos fatores, como processos e eficiência do tratamento de efluentes, propriedades físicas e químicas das substâncias, como volatilidade e biodegradabilidade, vazão do corpo receptor e condições climáticas (YAMAMOTO et al., 2009; BOGACKI et al., 2011). A quantidade de PPCP depende ainda das condições econômicas da sociedade, pois quanto maior o poder aquisitivo de uma população, maior é o consumo de medicamentos e cosméticos. Dados ecotoxicológicos de PPCP disponíveis nas referências citadas neste item foram compilados e estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1: Dados ecotoxicológicos de PPCP para diferentes organismos-teste

Contaminante	Organismo-teste	Toxicidade (CL50, mg/L)	Observações	Referência
Triclosan (Desinfetante)	<i>D. magna</i>	0,39	Tox. aguda (48 h)	Orvos et al. (2002) <i>apud</i> Brausch e Rand (2011) Yang et al. (2008) <i>apud</i> Brausch e Rand (2011) Carbajo et al. (2015)
	<i>C. dubia</i>	0,2 / ~125	Tox. aguda (24 / 48 h)	
	<i>Pimephales promelas</i>	0,36 / 0,27 / 0,27 / 0,26	Tox. aguda (24 / 48 / 72 / 96 h)	
	<i>R. subcapitata</i>	0,53 (µg/L)	Tox. aguda (crescimento 72 h)	
	<i>V. fischeri</i>	0,228	Tox. aguda (30 min – CE50)	
	<i>Tetrahymena thermophila</i>	1,33	Tox. aguda (24 h – CE50)	
	Lodo ativado	13,6	Tox. aguda (3 h – CE50)	
Triclocarban (Desinfetante)	<i>D. magna</i>	0,01	Tox. aguda (48 h)	TCC Consortium (2002) <i>apud</i> Brausch e Rand (2011) Yang et al. (2008) <i>apud</i> Brausch e Rand (2011)
	<i>C. dubia</i>	0,0031	Tox. aguda (48 h)	
	<i>R. subcapitata</i>	0,017 (µg/L)	Tox. aguda (crescimento 72 h)	
Nitro Musk (Fragrância)	<i>D. magna</i>	> 0,46	Tox. aguda (48 h)	Schramm et al. (1996) <i>apud</i> Brausch e Rand (2011)
	<i>Vibrio fischeri</i>	Sem efeito*	Microtox	
	<i>R. subcapitata</i>	Sem efeito*	Tox. aguda (crescimento 72 h)	
Polycyclic musk (Fragrância)	<i>D. rerio</i>	> 0,67	Tox. aguda (96 h)	Van der Plassche e Balk (1997) <i>apud</i> Brausch e Rand (2011)
Benzilparabeno (Conservante)	<i>D. magna</i>	4,0	Tox. aguda (48 h)	Dobbins et al. (2009) <i>apud</i> Brausch e Rand (2011)
	<i>P. promelas</i>	3,3	Tox. aguda (48 h)	
Iodopropinil butilcarbamato (Conservante)	<i>V. fischeri</i>	3,87	Tox. aguda (30 min – CE50)	Carbajo et al. (2015)
	<i>Pseudomonas putida</i>	105	Tox. aguda (16 h – CE50)	
	<i>Tetrahymena thermophila</i>	0,119	Tox. aguda (24 h – CE50)	
	Lodo ativado	25,8	Tox. aguda (3 h – CE50)	

Contaminante	Organismo-teste	Toxicidade (CL50, mg/L)	Observações	Referência
Bronopol (Conservante)	<i>V. fischeri</i>	0,171	Tox. aguda (30 min – CE50)	Carbajo et al. (2015)
	<i>Pseudomonas putida</i>	1,25	Tox. aguda (16 h – CE50)	
	<i>Tetrahymena thermophila</i>	4,66	Tox. aguda (24 h – CE50)	
	Lodo ativado	12,1	Tox. aguda (3 h – CE50)	
Diazolidinil ureia (Conservante)	<i>V. fischeri</i>	51,4	Tox. aguda (30 min – CE50)	Carbajo et al. (2015)
	<i>Pseudomonas putida</i>	171	Tox. aguda (16 h – CE50)	
	<i>Tetrahymena thermophila</i>	37,0	Tox. aguda (24 h – CE50)	
	Lodo ativado	335	Tox. aguda (3 h – CE50)	
Piritionato de zinco (Agente anti-caspa)	<i>V. fischeri</i>	0,072	Tox. aguda (30 min – CE50)	Carbajo et al. (2015)
	<i>Pseudomonas putida</i>	0,128	Tox. aguda (16 h – CE50)	
	<i>Tetrahymena thermophila</i>	0,039	Tox. aguda (24 h – CE50)	
	Lodo ativado	1,84	Tox. aguda (3 h – CE50)	
Propilparabeno (Conservante)	<i>V. fischeri</i>	5,57	Tox. aguda (30 min – CE50)	Carbajo et al. (2015)
	<i>Tetrahymena thermophila</i>	10,0	Tox. aguda (24 h – CE50)	
	Lodo ativado	414	Tox. aguda (3 h – CE50)	
Cloreto de benzalcônio (Surfactante catiônico)	<i>V. fischeri</i>	0,259	Tox. aguda (30 min – CE50)	Carbajo et al. (2015)
	<i>Pseudomonas putida</i>	8,40	Tox. aguda (16 h – CE50)	
	<i>Tetrahymena thermophila</i>	4,28	Tox. aguda (24 h – CE50)	
	Lodo ativado	3,43	Tox. aguda (3 h – CE50)	
6-metilcumarina (Fixador)	<i>V. fischeri</i>	30 µM	Tox. aguda (5, 15 e 60 min – CE50)	Jos et al. (2009)
	<i>D. magna</i>	253 µM	Tox. aguda (48 h)	
	<i>C. vulgaris</i>	264 µM	Tox. aguda (48 h)	
Lauril éter sulfato de sódio (Surfactante aniônico)	<i>R. subcapitata</i>	3,5	Tox. aguda (72 h)	Pavlic et al. (2005)
	<i>S. subspicatus</i>	0,5	Tox. aguda (72 h)	
	<i>P. tricorutum</i>	0,5	Tox. aguda (72 h)	
	<i>S. costatum</i>	0,37	Tox. aguda (72 h)	

Contaminante	Organismo-teste	Toxicidade (CL50, mg/L)	Observações	Referência
Dodecil sulfato de amônio (Surfactante aniônico)	<i>R. subcapitata</i>	3,1	Tox. aguda (72 h)	Pavlic et al. (2005)
	<i>S. subspicatus</i>	0,4	Tox. aguda (72 h)	
	<i>P. tricornutum</i>	0,90	Tox. aguda (72 h)	
	<i>S. costatum</i>	0,36	Tox. aguda (72 h)	
Alquil amido propil betaina (Surfactante anfótero)	<i>R. subcapitata</i>	1,5	Tox. aguda (72 h)	Pavlic et al. (2005)
	<i>S. subspicatus</i>	0,74	Tox. aguda (72 h)	
	<i>P. tricornutum</i>	0,41	Tox. aguda (72 h)	
	<i>S. costatum</i>	0,26	Tox. aguda (72 h)	

* Para concentrações excedendo solubilidade em água

Em análise realizada em amostras brutas e tratadas de uma estação de tratamento na Espanha, foi observado que a toxicidade em ambas as amostras foi devida principalmente a PPCP (MUÑOZ et al., 2008). Brausch e Rand (2011) realizaram uma ampla revisão englobando dados sobre concentrações em águas superficiais e toxicidade de PCP, tais como desinfetantes, fragrâncias, repelentes de inseto, preservativos e filtros ultravioleta (UV). Para o grupo dos desinfetantes, por exemplo, foi relatado que, devido a relativa estabilidade e caráter lipofílico, há tendência de bioacúmulo na biota. Foi destacado ainda a pouca disponibilidade de dados a respeito da toxicidade do desinfetante triclocarban, apesar de haver indicação que esse composto é ligeiramente mais tóxico para os invertebrados aquáticos e peixes do que o triclosan, para o qual existem mais estudos.

A respeito das fragrâncias, foi relatado que determinadas classes apresentam solubilidade em água, mas devido ao elevado coeficiente de partição óleo/água, apresentam também elevado potencial para acúmulo em espécies aquáticas e no sedimento, representando risco a organismos bentônicos. Determinadas fragrâncias apresentam potencial tóxico a organismos aquáticos, sendo indicado o organismo-teste *D. rerio* em fase larval como a espécie mais sensível. Foi mencionada ainda a possibilidade de produtos de degradação de fragrâncias apresentarem elevada toxicidade a organismos aquáticos, apesar do limitado número de dados disponíveis (BRAUSCH; RAND, 2011).

Schnell et al. (2009) estudaram a citotoxicidade de diferentes fármacos e fragrâncias, assim como de suas misturas. Dentre os compostos testados, fragrâncias policíclicas e antidepressivos apresentaram maior potencial tóxico. Dentro de uma determinada classe de compostos, observou-se efeito aditivo da toxicidade das misturas. No entanto, para misturas com compostos de classes distintas, o efeito tóxico foi maior que aditivo, indicando que, no ambiente aquático, a toxicidade de PPCP sobre organismos não-alvo pode ocorrer em concentrações mais baixas do que o esperado, devido aos efeitos sinérgicos observados em misturas. Tais resultados foram corroborados pela pesquisa realizada por Backhaus e colaboradores (2011), que avaliaram a toxicidade individual e de mistura de cinco PPCP (fluoxetina, propranolol, triclosan, piritionato de zinco e clotrimazol) para comunidades de microalgas marinhas. Tanto os produtos individuais quanto a mistura dos mesmos apresentaram toxicidade, e foram detectados efeitos tóxicos na mistura mesmo quando os cinco produtos estavam presentes em suas concentrações individuais de efeito não observado. Esses resultados indicaram que mesmo em misturas de compostos com estruturas químicas e funcionais diferentes como os PPCP investigados, os padrões ambientais de qualidade devem considerar possíveis efeitos de mistura.

De acordo com Jos e demais pesquisadores (2009), não é esperado efeito tóxico agudo à biota aquática pelo composto 6-metilcumarina, utilizado como aromatizantes de produtos industrializados e como fixador de perfumes. Porém, não foram eliminados possíveis efeitos crônicos e sinérgicos com outras substâncias. Núñez e colaboradores (2010) relatam que apesar dos parabenos, grupo de compostos sintéticos utilizado em todo o mundo como agentes conservantes e antimicrobianos, apresentarem baixa toxicidade, há indicação de

atividade endócrina desses compostos. Os autores mencionam estudos que sugerem ainda o risco desse composto em causar câncer de mama. Apesar de várias empresas estarem preocupadas em desenvolver seus produtos livres de parabenos, essas substâncias ainda podem ser encontrados em vasta gama de produtos farmacêuticos e cosméticos, assim como em alimentos e bebidas. Sendo assim, é detectada sua presença nos diferentes compartimentos ambientais.

Zhang e Lee (2012) fizeram observações semelhantes a apresentadas para parabenos, referindo-se aos filtros UV, que são empregados em várias formulações cosméticas, como protetores solar, cremes, sprays para cabelo, xampus e batons. A avaliação de risco e da toxicidade de preservativos utilizados em produtos cosméticos realizada por Carbajo e colaboradores (2015), dentre eles os parabenos, indicaram elevada toxicidade nos ensaios realizados e risco potencial para o desempenho de estações de tratamento de esgoto na presença de tais compostos, contradizendo os resultados encontrados por Núñez e colaboradores (2010).

Diversos estudos também têm demonstrado efeitos ecotoxicológicos para organismos aquáticos devido à exposição a surfactantes (LEWIS, 1990; 1991; 1992; SANTOS, 2011; MELO et al., 2013). Pavlic e colaboradores (2005) avaliaram a toxicidade de diferentes surfactantes comerciais dos tipos aniônicos, anfóteros e não-iônicos, assim como a toxicidade de oito xampus contendo diversas combinações desses surfactantes. Os resultados indicaram que todos surfactantes e xampus testados apresentaram efeitos tóxicos sobre a alga *R. subcapitata*. Alguns deles também apresentaram efeito muito tóxico sobre as espécies *Scenedesmus subspicatus*, *Skeletonema costatum* e *Phaeodactylum tricornutum*. Foi elucidado por Tolls et al. (2009) que os surfactantes podem interagir com estruturas biológicas, como por exemplo, membranas celulares. Ainda foi afirmado que, considerando sua toxicidade e as grandes quantidades empregadas em produtos de consumo, os surfactantes constituem a categoria de ingredientes mais relevante para consideração de potencial impacto ambiental de PCP.

Em estudo realizado por Coelho (2008), indicou-se que concentrações de surfactantes entre 3 e 6 mg/L detectadas em esgotos sanitários tratados poderiam comprometer populações de invertebrados aquáticos. A autora ainda cita que o acúmulo nos corpos-d'água de surfactantes do tipo aniônico, como o alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), pode reduzir a concentração de oxigênio dissolvido, diminuir a penetração de luz e aumentar a concentração de xenobióticos no ambiente aquático. Nesse trabalho também foi observado que, apesar de ser considerado biodegradável, o surfactante dodecil sulfato de sódio (DSS) pode provocar efeitos físicos e bioquímicos nas células, principalmente na estrutura da membrana plasmática. Em revisão realizada por Caliman e Gavrilescu (2009), foi mencionada a possibilidade de produtos metabólicos de surfactantes após processos de biodegradação apresentarem maior toxicidade que os compostos originais.

Como afirmado por Tolls et al. (2009), Bogacki et al. (2011) e verificado nesta revisão bibliográfica, os PPCP muitas vezes são tratados como um grupo único. No entanto, a composição química dos produtos farmacêuticos apresenta diferenças

significativas em relação aos produtos cosméticos. Consequentemente, o comportamento ambiental e impactos gerados pelos produtos farmacêuticos geralmente não são comparáveis aos dos produtos cosméticos. Brausch e Rand (2011) ressaltam que, em comparação aos produtos farmacêuticos, relativamente poucas pesquisas avaliaram a ocorrência e efeito de produtos cosméticos no ambiente aquático, apesar de os mesmos serem usados extensivamente e apresentarem indicação de serem ambientalmente persistentes, bioativos e possuírem potencial de bioacumulação.

Apesar da vasta literatura científica sobre o destino de muitas destas substâncias (contaminantes de preocupação emergente), ainda é limitado o conhecimento sobre os efeitos dos PPCP sobre o meio ambiente, especialmente no caso de exposição a misturas complexas desses compostos (CALIMAN; GAVRILESCU, 2009). Também na revisão realizada por Brausch e Rand (2011), a respeito de PCP, foi indicado que a maioria dos estudos realizados investigaram os compostos individualmente e não como misturas em efluentes, o que seria um cenário mais realista e ambientalmente relevante em termos de exposição.

3.2.2 Estudos sobre Tratabilidade de PPCP

Em relação às técnicas de tratamentos, estudos abrangem a concentração, distribuição e redução de fragrâncias em sistemas biológicos (JOSS et al., 2005; UPADHYAY et al., 2011; LIU et al., 2014; SUN, CASTEEL et al., 2014; HOQUE et al., 2014). De acordo com Joss e colaboradores (2005), as fragrâncias estudadas foram removidas principalmente por adsorção no lodo biológico de dois sistemas de lodos ativados convencionais, sendo o primeiro operado em paralelo com biorreatores a membranas (BRM), em escala piloto, e o segundo com reator anaeróbio de leito fixo. Os processos com BRM combinam sistemas biológicos de tratamento com processos de separação por membranas, e vêm sendo testados em diferentes pesquisas para a redução tanto de nutrientes e matéria orgânica, quanto de micropoluentes, incluindo os PPCP (CLARA et al., 2005; CHON et al., 2012). Reif et al. (2008) investigaram o destino de PPCP em um sistema de BRM, sendo observado que as substâncias foram parcialmente adsorvidas no lodo e sua eliminação foi limitada.

Suárez e colaboradores (2012) realizaram balanços de massa para determinar os mecanismos mais relevantes para redução de PPCP em reator anóxico/aeróbio, concluindo que a maioria dos compostos analisados foram removidos por biotransformação. Porém, para as fragrâncias, os mecanismos de adsorção e volatilização foram relevantes. Chen e colaboradores (2007) detectaram elevadas concentrações de fragrâncias no efluente bruto de uma indústria de cosméticos, e também elevadas eficiências de redução no sistema de tratamento biológico por lodos ativados, resultado da adsorção desses compostos no lodo primário e secundário. Foi indicado nesse trabalho, portanto, a necessidade do devido tratamento dos lodos para não causarem danos ao ambiente, quando de sua disposição final no solo.

Assim como relatado para as fragrâncias, a adsorção no lodo também desempenhou papel dominante na redução da concentração de filtros UV (LIU et al., 2012). Em um outro estudo, Narumiya et al. (2013) avaliaram a redução, destino e distribuição de fases de PPCP durante a digestão anaeróbia do lodo de estações de tratamento de esgotos. Os pesquisadores observaram que alguns compostos, dentre eles o triclosan, mantiveram-se em concentrações elevadas no lodo digerido, o que também pode representar risco na disposição final do lodo.

Reungoat et al. (2011) pesquisaram a redução de PPCP, carbono orgânico dissolvido (COD) e toxicidade em esgoto sanitário por biofiltração em dois meios filtrantes distintos: areia e carvão ativado granular. A influência de pré-ozonização e tempo de contato também foi determinada. Os resultados mostraram que o carvão ativado apresentou bom potencial para a redução do COD (35 – 60 %), PPCP (> 90 %) e toxicidade (28 – 68 %), mesmo sem pré-ozonização. A areia não apresentou resultados tão satisfatórios. A variação do tempo de contato não influenciou o desempenho do biofiltro preenchido com carvão ativado. No entanto, a concentração de oxigênio dissolvido foi apontada como possível fator limitante. Os filtros de carvão ativado mantiveram-se estáveis por mais de dois anos, sugerindo que o principal mecanismo de redução da matéria orgânica e de PPCP foi a biodegradação.

Osachoff e colaboradores (2014) avaliaram a capacidade de um sistema de tratamento por lodos ativados de remover PPCP de um efluente sintético. A redução individual dos compostos no sistema de tratamento em escala laboratorial variou de 40 a 99,6 %. Porém, os autores pontuaram que embora a eficiência de redução para alguns dos compostos avaliados tenha sido elevada, as quantidades remanescentes apresentam potencial para afetar organismos aquáticos, mesmo em baixas concentrações.

A redução de PPCP por três sistemas distintos de tratamento biológico, incluindo lodos ativados, remoção biológica de nutrientes e BRM, foi comparada durante as diferentes estações do ano por Sui e colaboradores (2011), sendo constatadas variações sazonais discrepantes de PPCP nos afluentes. Para a parcela facilmente biodegradável dos PPCP, o desempenho do sistema de BRM foi o mais estável. No entanto, nenhuma redução foi alcançada, independentemente da estação do ano ou do processo de tratamento, para os PPCP recalcitrantes. As diferentes etapas do processo de BRM foram avaliadas em relação à redução de quatro PPCP biodegradáveis, sendo indicado que o tanque de oxidação foi a etapa mais importante, enquanto que o processo de filtração por membrana não contribuiu para a eliminação dos compostos.

Em relação à redução de surfactantes, Petrovic e colaboradores (2003) indicaram que, em condições otimizadas, mais de 90 % de agentes tensoativos não-iônicos podem ser eliminados por processos biológicos de tratamento de águas residuárias. Entretanto, é levantado também por esses autores o problema de formação de metabólitos resistentes ao tratamento a partir das moléculas originais dos surfactantes. Oliveira (2010) e Polizel (2010) investigaram a degradação anaeróbia do surfactante aniônico LAS em reator de leito de lodo fluidificado/expandido, que

apresentou elevada redução de DQO mesmo com a adição do LAS. De acordo com as autoras, a principal forma de redução do LAS ocorreu por degradação biológica nos reatores, e não pela adsorção na biomassa. Esses resultados diferem daqueles obtidos por Almendariz et al. (2001) e outros pesquisadores, que observaram inibição do tratamento provavelmente devido ao acúmulo de LAS no lodo.

Okada (2012) avaliou a degradação do LAS em reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), também conhecido como UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) com água residuária de lavanderia e Motteran (2013) a redução do surfactante não iônico álcool etoxilado de cadeia não ramificada (AE) em reator anaeróbio de leito fluidificado preenchido com areia como material suporte. Nesses dois trabalhos obteve-se elevada redução de matéria orgânica em todas as fases de operação do reator (inoculação, adaptação e nas fases com a presença do surfactante AE). Observou-se ainda que o surfactante não iônico não foi adsorvido no material suporte, sendo sua redução devida à degradação realizada pelos microrganismos presente no reator de leito fluidizado.

Romanelli (2004) avaliou a aplicação da radiação ionizante por feixe de elétrons na degradação e na redução da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS, ácido dodecil p-benzenosulfonato e dododecil p-benzenosulfonato de sódio. O tratamento mostrou-se eficiente tanto na degradação quanto na redução da toxicidade dos surfactantes, indicando ser essa uma tecnologia promissora para pré-tratamento de processos biológicos.

A aplicação da fotocatalise heterogênea com TiO_2 como catalisador foi testada por Moraes (2010) para um efluente sintético contendo corantes empregados em indústrias de cosméticos. Nessa pesquisa obteve-se uma redução de 80 % tanto de cor quanto de DQO. O tratamento também tornou o efluente mais biodegradável e removeu a sua fitotoxicidade em testes com a espécie *Lactuca sativa*. A redução de PPCP utilizando um novo processo fotocatalítico que associa TiO_2 e pó de casca de coco foi investigada por Khraisheh e colaboradores (2014), sendo também obtidos resultados promissores.

Pesquisadores japoneses avaliaram o processo de fotodegradação para PPCP, com e sem a adição de H_2O_2 durante tratamento UV, sendo observado que a presença do peróxido de hidrogênio permitiu incremento na degradação de PPCP. Porém, as doses de radiação empregadas para redução em 90 % dos PPCP avaliados foram superiores àquelas normalmente empregadas nos processos de desinfecção de estações de tratamento (KIM et al., 2009). O processo de ozonização foi indicado como o mais estudado e promissor no tratamento de micropoluentes em revisão realizada no ano de 2007 (ESPLUGAS et al., 2007). No entanto, a eficácia do processo de ozonização não se revelou efetiva quando aplicado para remoção de fragrâncias e filtros solares (ROSAL et al., 2010).

A eficácia de processos de separação por membranas e adsorção para a redução de PPCP foi apresentada por Snyder et al. (2007), abrangendo membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), BRM e combinações de membranas em série tanto em escala piloto quanto real. O

processo de adsorção foi avaliado em testes em escala de bancada com carvão ativado granular. Apesar da redução considerável de contaminantes de preocupação emergente por esses processos, ainda foram detectados diversos compostos nos permeados das membranas e nas amostras tratadas com o carvão.

Em revisão realizada por Tijani et al. (2013), foi relatado que processos biológicos e físico-químicos, como coagulação/floculação, ozonização, eletrodialise, osmose inversa, sedimentação, filtração e adsorção em carvão ativado não foram projetados para a remoção de contaminantes de preocupação emergente e, portanto, não se mostram capazes de os degradar completamente. Os autores alertam para a necessidade de esforços para o desenvolvimento de técnicas mais adequadas para tal fim, também sendo indicado os processos oxidativos avançados (POAs).

Em estudo sobre PPCP, apresentado por pesquisadores chineses (BU et al., 2013), foram enumeradas as seguintes prioridades para a proteção do meio aquático: identificar os PPCP e suas fontes pontuais, como ferramenta para gestão e pesquisa; desenvolver métodos analíticos e de modelagem para abranger um maior número de PPCP e seus produtos de degradação; monitorar as fontes, destinos e efeitos de PPCP em diferentes ambientes, de diferentes regiões; desenvolver técnicas de tratamento eficientes; e estruturar um plano para o controle e prevenção de riscos ambientais para atuar como ferramenta de melhores práticas de gestão para o uso e descarte de PPCP. Tais estratégias podem e devem ser aplicadas também no contexto nacional, visto o risco iminente de tais contaminantes e elevado consumo de produtos cosméticos no território brasileiro.

Os trabalhos relacionados à detecção e redução de PPCP no ambiente e em estações de tratamentos e o conhecimento de suas propriedades físicas e químicas é essencial para descrever e prever os mecanismos de remoção desses compostos em estações de tratamento (CALIMAN; GAVRILESCU, 2009). Porém, além da quantidade significativa de produtos cosméticos que é liberada em estações ineficientes de tratamento de esgoto após o seu uso doméstico, as fontes pontuais de lançamento nas próprias indústrias de cosméticos também devem ser consideradas.

3.3 Efluentes Líquidos de Indústrias de Cosméticos

A geração de efluentes líquidos nas indústrias de cosméticos depende, basicamente, da maneira e frequência em que ocorrem as operações de lavagem de equipamentos. Como medida para redução do consumo de água e, conseqüentemente, da geração de efluentes líquidos, é recomendada e adotada em algumas indústrias de cosméticos a remoção mecânica ou por sistemas à vácuo do resíduo aderido à parede interna dos reatores e demais equipamentos das linhas de produção e envase, antes do início do processo de lavagem propriamente dito (CETESB; ABIHPEC, 2005). Em relação à sua composição, os efluentes do setor variam significativamente em função do tipo de produto elaborado, mas apresentam normalmente elevada DQO e concentrações de compostos orgânicos

de reduzida biodegradabilidade, como conservantes, misturas de surfactantes, O&G, corantes e fragrâncias (BAUTISTA et al., 2007; EL-GOHARY et al., 2010; PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010; MELO et al., 2013).

Alguns pesquisadores já avaliaram diferentes técnicas para tratamento de efluentes de indústrias de cosméticos. Ahammad et al. (2013) verificaram a performance de sete sistemas de tratamento de efluentes com resíduos de xampus, incluindo um aeróbio, três anaeróbios e três sistemas combinados de reatores anaeróbio-aeróbio. Os sistemas combinados apresentaram melhores resultados para redução da DQO e consumo de energia até 69 % menor que nos sistemas aeróbios. Pesquisadores chineses também avaliaram sistemas combinados de tratamento anaeróbio-aeróbio para efluentes de indústria de cosméticos e conseguiram alcançar os padrões para lançamentos de efluentes locais (ZHANG et al., 2013), porém não foram avaliados nesses trabalhos a redução da toxicidade do efluente.

Outras pesquisas relacionadas a tratamento anaeróbio de efluentes líquidos de indústrias de cosméticos avaliaram principalmente variações de alimentação de carga orgânica e duração de ciclos em reatores sequenciais por batelada (RSB) (OLIVEIRA et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2010; PUYOL et al., 2011). Os resultados indicaram a possibilidade do emprego dessa técnica em escala real, sendo, porém, observada a inibição de algumas fases do processo.

Tobajas e colaboradores (2014), por exemplo, estudaram e otimizaram um sistema de RSB para tratamento de efluentes de indústria de cosméticos, analisando a influência do tempo de detenção hidráulica, bem como a inclusão de estágios anóxicos e, ou aeróbios na sequência do processo. Os autores relataram que, embora uma sequência estritamente aeróbia possa ser utilizada para o tratamento de efluentes de indústrias de cosméticos, a alternância das fases anóxica e aeróbia melhorou significativamente a redução de matéria orgânica e de nutrientes. Independente da sequência utilizada, um tempo de retenção hidráulica de cinco dias possibilitou a mais elevada redução de matéria orgânica. A fração residual de carbono orgânico total (COT) não apresentou toxicidade ao lodo biológico, vista a recuperação da taxa de respiração endógena da biomassa do início do processo.

Bradai e colaboradores (2012) apresentaram um estudo sobre a otimização de um pré-tratamento físico-químico para efluentes com elevadas cargas de surfactantes aniônicos, provenientes de uma indústria de cosméticos. Os autores relataram que, apesar de tratamentos biológicos aeróbios utilizando BRM terem demonstrado um bom desempenho para o tratamento de surfactantes, quando da presença de elevadas concentrações, tornaram-se insuficientes, pelos efeitos nocivos observados sobre a biomassa do reator e formação de espuma no tanque de aeração.

Monsalvo e colaboradores (2014) avaliaram, em escala piloto, o processo BRM com alimentação intermitente para o tratamento de efluentes de indústria de cosméticos. Eficiências de redução acima de 98 % foram obtidas para demanda bioquímica de oxigênio (DBO), DQO, sólidos em suspensão e O&G. A maioria dos produtos orgânicos detectados no efluente bruto foram completamente removidos e

apenas algumas fragrâncias foram detectadas no permeado, em concentrações traço. Porém, de acordo com Friha et al. (2014), a incrustação (*fouling*) das membranas é um grande inconveniente, tornando o sistema menos eficiente e necessitando de mais energia para a retrolavagem dos módulos. Esses pesquisadores também avaliaram a tratabilidade de efluentes de indústrias de cosméticos por sistema de BRM, em escala piloto. A redução da DQO e surfactantes aniônicos foi monitorada, com eficiências de 83,7 e 98,1 %, respectivamente, para o valor ótimo encontrado para alimentação de carga orgânica. Constatou-se, porém, que cargas orgânicas elevadas têm forte efeito negativo sobre incrustações da membrana e eficiência do sistema.

Em uma publicação recente, pesquisadores indianos (BANERJEE et al., 2016) apresentaram um estudo sobre o tratamento de efluentes provenientes de salões de beleza empregando biorreatores contendo consórcio bacteriano isolado, proveniente de amostras de lodo ativado. O tratamento biológico, associado ao processo de ultrafiltração através de membranas cerâmicas, possibilitou a redução de cor, triclosan e surfactante em 99,2 %, 98,6 % e 99,7 %, respectivamente. O tratamento permitiu também a destoxificação do efluente, pela avaliação da toxicidade em peixes e estudo da resposta ao estresse oxidativo em tecidos dos organismos-teste.

Uma pesquisa comparou sistemas de pré-tratamento para efluentes de indústrias de cosméticos baseados em coagulação química seguida de precipitação ou de flotação por ar dissolvido. Os dois sistemas apresentaram porcentagens de redução da DQO semelhantes (~75 %) empregando sulfato de alumínio como coagulante. Porém, de acordo com os autores, os custos calculados para implantação e funcionamento da planta foram menores para o sistema de coagulação seguida de flotação por ar dissolvido (EL-GOHARY et al., 2010).

Boroski e colaboradores (2009) avaliaram o tratamento combinado de eletrocoagulação seguido por fotocatalise heterogênea (TiO_2) para efluente de uma indústria farmacêutica e de cosméticos, composto por substâncias refratárias e com alto teor de matéria orgânica. Após eletrocoagulação, a maioria do material orgânico dissolvido e em suspensão foi removida. Porém, resíduos refratários ainda mantiveram-se presentes. Com a aplicação da fotocatalise observou-se elevada redução tanto de compostos orgânicos quanto de inorgânicos.

Bautista e colaboradores (2007, 2010) estudaram a aplicação e otimização de POAs para efluentes de indústrias de cosméticos, com bons resultados tanto para o processo Fenton quanto para a oxidação úmida catalítica, com $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e carvão ativado. Em outro estudo foi avaliado o efeito de diferentes pré-tratamentos físico-químicos na biodegradabilidade de efluente de uma indústria de cosméticos. Tanto o processo de coagulação/floculação quanto os POAs apresentaram significativas reduções dos valores de DQO e de surfactantes aniônicos, com destaque para o processo eletro-Fenton (ALLOUI et al., 2009).

Perdigón-Melón et al. (2010) avaliaram o tratamento combinado de coagulação com sulfato férrico seguida de processo Fenton. Os resultados desse trabalho indicaram

que a combinação de ambos os processos reduziu, significativamente, a toxicidade do efluente bruto da indústria de cosméticos e aumentou sua biodegradabilidade. Porém, de acordo com El-Gohary et al. (2010), apesar de serem eficientes para tratamento de efluentes de indústrias de cosméticos, os POAs ainda apresentam custos elevados. Aloui e colaboradores (2009) também ressaltaram o peso financeiro dos tratamentos por ozônio e oxidação fotocatalítica, apesar de serem efetivos no aumento da biodegradabilidade de surfactantes.

Nos trabalhos apresentados nesta revisão (resumidos no Quadro 2) são elucidados pontos importantes para evolução das técnicas de tratamento de efluentes de indústrias de cosméticos. Porém, lacunas ainda são observadas tanto referentes ao tratamento em si, considerando por exemplo a variabilidade dos efluentes reais, quanto a importância em se considerar a redução da carga tóxica dos mesmos. Para isso, faz-se necessário um histórico de monitoramento de toxicidade de efluentes dessa tipologia industrial e também a identificação de suas possíveis fontes.

Quadro 2: Síntese de dados obtidos em pesquisas sobre tratamento de efluentes líquidos de indústrias de cosméticos

Efluente	Tratamento	Especificações	Eficiência	Observações	Referência
Efluente sintético (resíduos da produção de xampus) com DQO inicial de 2.945 mg/L	Aeróbio (reatores de mistura completa sem reciclo), três anaeróbios e três sistemas combinados de reatores anaeróbio-aeróbio	Para reatores aeróbios foram especificados tempos de retenção hidráulica (TRH) de 2, 4 e 8 dias; reatores anaeróbios com TRH de 2 dias para configuração com reciclo e de 8 dias, para configuração sem reciclo	Eficiências de redução de DQO nos sistemas aeróbios foram significativamente influenciadas pelo TRH (39,8-68,7%); nos sistemas anaeróbios foram alcançadas eficiências entre 32,0-50,1% de redução de DQO, dependendo das configurações de cada reator; os sistemas combinados apresentaram melhores resultados para redução da DQO (76,2-87,9%) e consumo de energia até 69 % menor que nos sistemas aeróbios	Sem avaliação de toxicidade	Ahammad et al., 2013
Efluente de indústria de cosméticos	Sistema combinado anaeróbio- filtro biológico aerado	Carvão em pó com 0,5-1,0 mm de diâmetro e proporção de 7:1 gás:água foi definido com condição experimental ótima	Carga orgânica de 2,0 g DQO/L.d levou à maior eficiência de redução de DQO, com TRH ótimo de 48 h. Eficiência de redução de DQO no filtro entre 69,5 – 82,6 %, sendo alcançados os padrões para lançamentos de efluentes locais	Sem avaliação de toxicidade	ZHANG et al., 2013
Efluente sintético e efluente de indústria de cosméticos (produção de pasta de dente com DQO inicial entre 4.000 e 15.000 mg/L)	Reator anaeróbio em batelada sequencial com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano	Avaliado aumento da carga orgânica, suplementação de nutrientes e alcalinidade e diferentes estratégias de alimentação	O reator manteve-se estável e com elevada eficiência (excedendo 90% de redução de DQO) com concentrações de 3,1 a 9,4 g DQO/L.d de carga orgânica e suplementado com sacarose, uréia, traços de metais e bicarbonato de sódio	Sem avaliação de toxicidade	OLIVEIRA et al., 2009

Efluente	Tratamento	Especificações	Eficiência	Observações	Referência
Xampu comercial e bicarbonato de sódio diluídos em água de torneira	Reator anaeróbio em batelada com agitação mecânica contendo biomassa granular	Ciclos de 8, 12 e 24 h e cargas orgânicas de 0,75, 0,50 e 0,25 gDQO/L.d	O aumento do tempo dos ciclos resultou em aumento de eficiência para cargas orgânicas constantes, atingindo 77 % para de 24 h contra 69 % em 8 h	Sem avaliação de toxicidade	OLIVEIRA et al., 2010
Efluente de indústria de cosméticos pré-decantado	Reator anaeróbio em batelada e reator UASB em modo contínuo alimentados com lodo granular	Suplementação de micronutrientes e bicarbonato de sódio em ambos os reatores. TRH de 24 h para o reator UASB, sendo avaliadas diferentes cargas orgânicas	Testes de biodegradabilidade indicaram elevada eficiência na redução de DQO e sólidos (~ 70 %), sendo a hidrólise dos sólidos a etapa limitante do processo. No reator UASB foram alcançadas eficiências de redução de DQO e SST de até 95 % e 85%, respectivamente, em ampla faixa de carga orgânica aplicada	Sem avaliação de toxicidade	PUYOL et al., 2011
Efluente de indústria de cosméticos pré-tratado por processo físico-químico	Reatores sequenciais por batelada para análise da biodegradabilidade por respirometria (medida da atividade de microrganismos pela TCO específica e degradação de matéria orgânica pela redução de COT)	Suplementação de nitrogênio, fósforo e micronutrientes. Ciclos de 8 h e TRH de 2; 3,5; 5; 6,5; 8 e 9,5 d, com carga orgânica variando de 0,2 a 0,9 kg DQO/kg SS.d. Quatro diferentes sequências incluindo condições aeróbias e anóxicas foram analisadas	Não houve redução completa do COT, embora a fração residual (27,2 %) não apresentou toxicidade ao lodo, uma vez que a biomassa recuperou o valor da taxa de respiração endógena inicial. A eficiência do tratamento biológico diminuiu significativamente em valores de TRH inferiores a 5 d. Maior eficiência na degradação foi observada na combinação de fases anóxica e aeróbia, alcançando 74,1 e 66,7 % de redução de DQO e COT	Análise ecotoxicológica (Microtox) do efluente pré-tratado: UT (5 min)=18,5	Tobajas et al., 2014
Efluente de indústria de cosméticos com DQO inicial média de 18.250 mg/L	Pré-tratamento físico-químico e tratamento biológico por BRM	Processo de coagulação-floculação empregando sulfato de alumínio e cal	A otimização do pré- tratamento físico-químico permitiu a redução de surfactantes aniônicos em 43 %, da DQO em 48 % e material em suspensão em 87,5 %, reduzindo a incrustação e levando a um melhor funcionamento do BRM	Método colorimétrico para análise de surfactantes aniônicos. Sem avaliação de toxicidade	Bradai et al., 2012

Efluente	Tratamento	Especificações	Eficiência	Observações	Referência
Efluente de indústria de cosméticos (entre 70 e 360 m ³ /dia)	Pré-tratamento físico-químico e tratamento biológico por BRM (membranas de ultrafiltração) com alimentação intermitente	Pré-tratamento (coagulação, neutralização, floculação e flotação com emprego de cloreto de polialumínio, hidróxido de sódio e floculante catiônico). Tanque biológico operando com TRH de 2,5 d. Retrolavagem e lavagem química das membranas. Sistema de aeração junto às membranas para prevenção de incrustação	Desempenho estável das membranas e pressão transmembrana mantida em valores constantes, devido ao programa de limpeza. Redução superior a 98 % para DBO, DQO, sólidos em suspensão e O&G, sendo apenas algumas fragrâncias detectadas no permeado, em concentrações traço	Sem avaliação de toxicidade	Monsalvo et al., 2014
Efluente de indústria de cosméticos (~10 m ³ /d e valor médio de DQOs de 13,57 g/L). Alimentação de efluente pré-decantado ao sistema	BRM aeróbio submerso	Módulo de membranas planas de ultrafiltração equipado com sistema de aeração para prevenção de incrustação. O módulo era lavado com água quando a pressão transmembrana se aproximava a 600 mbar e também realizada lavagem química	Redução da DQO e surfactantes aniônicos monitorada para diferentes valores de carga orgânica, com eficiências de 83,7 e 98,1 %, respectivamente, para carga orgânica otimizada em 1,5 gDQO/L.d e TRH de 27 h. Cargas orgânicas elevadas têm forte efeito sobre incrustações da membrana e eficiência do sistema	Sem avaliação de toxicidade	Friha et al., 2014
Efluente proveniente de salões de beleza e spas	BRM: Biorreatores aeróbios contendo consórcio bacteriano isolado e módulo de membrana cerâmica de ultrafiltração	TRH de 2 a 7 dias e idade do lodo entre 30 e 60 dias. Aplicadas diferentes pressões para filtração (1 a 3 kg/cm ²)	Redução de cor, triclosan e surfactante em 99,2 %, 98,6 % e 99,7 %, respectivamente O tratamento permitiu também a destoxificação do efluente, pela avaliação da toxicidade em peixes e resposta ao estresse oxidativo em tecidos dos organismos-teste	Avaliada redução da toxicidade	Banerjee et al., 2016

Efluente	Tratamento	Especificações	Eficiência	Observações	Referência
Efluente de indústria de cosméticos (~90 m ³ /d)	Dois esquemas de tratamentos físico-químicos: coagulação química seguida de precipitação ou de flotação por ar dissolvido	Coagulantes empregados: cloreto férrico, sulfato de alumínio e sulfato de ferro juntamente com cal	Para coagulação química seguida de precipitação obteve-se redução em 77,5 % de DQO com sulfato de ferro (700-1.000 mg/L). Para flotação por ar dissolvido, sulfato de alumínio apresentou maior redução de DQO (77,5 %) e menor volume de lodo. Custos calculados para implantação e funcionamento da planta foram menores para o sistema de flotação	Sem avaliação de toxicidade	El-Gohary et al., 2010
Efluente de indústria farmacêutica e de cosméticos (DQO 1.753 mg/L)	Eletrocoagulação seguido por fotocatalise heterogênea (TiO ₂)	Eletrocoagulação realizada em diferentes valores de pH (4; 5; 6; 7 e 10). Fotocatalise empregando luz UV testada com e sem H ₂ O ₂	Após eletrocoagulação, a maioria do material orgânico dissolvido e em suspensão foi removida (redução em 91 % de turbidez e 86 % de DQO). Com a aplicação da condição otimizada da fotocatalise (pH 3, irradiação por 4 h, 0,25 g/L TiO ₂ e 10 mmol/L H ₂ O ₂ observou-se elevada redução tanto de compostos orgânicos quanto de inorgânicos (DQO final de 50 mg/L)	Sem avaliação de toxicidade	Boroski et al., 2009
Efluente de indústria de cosméticos pré-tratado por processo físico-químico (DQO média de 2.720 mg/L)	Processo Fenton	Condição otimizada em pH 3, concentração de Fe ²⁺ de 200 mg/L	Redução de COT maior que 45 % a 25 °C e 60 % a 50 °C	Realizada avaliação da toxicidade do H ₂ O ₂ para estabelecer concentração máxima residual em solução	Bautista et al., 2007

Efluente	Tratamento	Especificações	Eficiência	Observações	Referência
Efluente de indústria de cosméticos (DQO 11.423 mg/L e surfactantes aniônicos 3.148 mg/L)	Avaliação de pré-tratamentos físico-químicos (coagulação/floculação, eletro-Fenton e eletrocoagulação) na biodegradabilidade das amostras	Doses de sulfato de alumínio e cal entre 0,5-2 e 2-4 g/L, respectivamente para coagulação/floculação. Concentração ótima de H ₂ O ₂ de 1 g/L em pH 4 para processo eletro-Fenton	Tanto o processo de coagulação/floculação quanto os POAs apresentaram significativas reduções dos valores de DQO e de surfactantes aniônicos, com destaque para o processo eletro-Fenton	Método colorimétrico para determinação de surfactantes aniônicos	Aloui et al., 2009
Efluente de indústria de cosméticos (DQO 4.150 mg/L)	Coagulação com sulfato férrico seguida de processo Fenton	Fe ²⁺ não precipitado, proveniente do coagulante, empregado como catalisador no processo Fenton	Combinação de ambos os processos, empregando dose de 2 g/L de H ₂ O ₂ reduziu o COT a 40 mg/L e a toxicidade do efluente bruto da indústria de cosméticos e aumentou sua biodegradabilidade	Análises de toxicidade com a bactéria <i>V. fischeri</i>	Perdigón-Melón et al., 2010

4. ASPECTOS LEGAIS

Os PPCP, como observado na revisão bibliográfica realizada, englobam compostos considerados como poluentes de preocupação emergente e que são empregados em produtos de uso diário. Após seu uso, muitos deles são lançados nas redes de esgoto ou diretamente nos ambientes aquáticos. Estações de tratamentos de esgoto convencionais não são capazes de remover tais compostos, que acabam retornando aos cursos-d'água. Pesquisas nacionais e internacionais indicaram, inclusive, a presença de poluentes de preocupação emergente em mananciais de abastecimento. Como apontado pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 2015), ainda é necessário abordar e avaliar o impacto potencial desses compostos no ambiente aquático para se determinar os níveis de proteção para os organismos aquáticos. Uma estratégia adotada pela USEPA é a de selecionar alguns compostos como referência para a avaliação e regulamentação dos contaminantes de preocupação emergente.

Na Europa há também uma mobilização para o estudo e regulamentação desses compostos. Um grupo denominado NORMAN foi organizado, tornando-se uma rede permanente de laboratórios de referência, centros de pesquisa e organizações relacionadas para o monitoramento de contaminantes de preocupação emergente. Ainda assim, a indefinição e incerteza sobre os mesmos leva a uma falta de práticas de gestão estratégica e políticas de regulamentação.

No contexto nacional, em contato realizado com o Ministério do Meio Ambiente, foi informado que esse tema ainda não está sendo diretamente abordado. Há, porém, projeto de lei para o cadastro nacional de substâncias químicas. Apesar de ainda incipiente, as informações a serem obtidas podem ajudar no controle e regulamentação de compostos considerados poluentes de preocupação emergente, especialmente os desreguladores endócrinos. Deve-se ainda considerar o destino, concentração e efeito dessas substâncias nos diversos compartimentos ambientais, considerando a variedade de biomas e condições climáticas encontradas no Brasil.

Observa-se que ações em prol do desenvolvimento sustentável, motivadas pelo esgotamento de recursos naturais, aquecimento global e poluição ambiental devem ser incorporadas pelas indústrias, tanto pela obrigatoriedade legal, quanto devido a pressões exercidas por parte de seus consumidores e investidores. Apesar das dificuldades encontradas para conciliar o desenvolvimento econômico com o desenvolvimento sustentável, esta é uma tendência a ser adotada também em empreendimentos de médio e pequeno porte, devido aos riscos a que elas expõem o ambiente ao seu redor.

O lançamento de efluentes com toxicidade remanescente podem ser incompatíveis com a qualidade desejada para o corpo receptor e ameaçar a preservação da vida aquática. Para que isso seja evitado, é imprescindível o estudo e aperfeiçoamento de sistemas voltados para remoção ou redução da toxicidade a níveis aceitáveis, assim como reforçar a regulamentação específica para toxicidade de lançamento de efluentes líquidos.

Segundo Bassoi et al. (1990) e Zagatto e Bertoletti (2006), estudos demonstraram que efluentes líquidos que atendem às condições e padrões legais de qualidade das águas e de lançamento de efluentes não estão isentos de causar efeitos tóxicos à biota aquática. Ou seja, somente os parâmetros físicos e químicos que normalmente são considerados nos planos de monitoramento, como DQO, sólidos, metais e demais substâncias orgânicas e inorgânicas cujos limites encontram-se estabelecidos nas legislações ambientais, não são suficientes para avaliar o potencial risco ambiental proveniente dos efluentes (COSTA et al., 2008). Foi, inclusive, afirmado por Pawlowsky et al. (1997) que não existem correlações entre nível de tratamento de efluentes e o grau de toxicidade resultante dos mesmos. Esses autores ainda relataram que essa dificuldade faz com que haja a necessidade de se testar os despejos das mais variadas tipologias industriais e, na maioria dos casos, indústria por indústria. Também em uma mesma indústria os testes precisam ser realizados por um período de tempo que englobe todas as variações do processo industrial.

No estado de São Paulo, por exemplo, foi realizado um estudo com o objetivo de avaliar o impacto ecotoxicológico de efluentes líquidos provenientes de diversos ramos de atividades industriais. Das amostras de efluentes líquidos brutos analisadas, 93,3 % apresentaram efeito tóxico agudo ao microcrustáceo *D. similis*, e as restantes apresentaram indícios de toxicidade. Quanto aos efluentes tratados, 66,7 % das amostras apresentaram efeito tóxico agudo frente a *D. similis*, enquanto as demais mostraram indícios de toxicidade (NIETO, 2000). Tais informações demonstram a importância em se utilizar os dados gerados pelos testes de toxicidade na avaliação de risco ambiental e regulamentação de novas substâncias químicas, o que deve levar ainda ao estabelecimento de critérios no controle da toxicidade de efluentes líquidos industriais, para preservação das comunidades aquáticas.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) Nº 430 (2011), que complementa e altera a resolução Conama Nº 357 (2005), no que tange às condições e padrões de lançamento de efluentes, dispõe em seu artigo 18 que “o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”. É definido que esses efeitos devem ser baseados em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes. Essa resolução ainda estabelece critérios, que devem ser obedecidos na ausência de outros mais restritivos, para avaliar o efeito tóxico do efluente no corpo receptor (Quadro 3). Eles são baseados nos valores dos índices de toxicidade, definidos a seguir, para um determinado tempo de exposição, nas condições de ensaio e da concentração do efluente no corpo receptor (CECR), definida na Equação 1.

$$CECR = \left(\frac{\text{vazão do efluente}}{\text{vazão do efluente} + \text{vazão de referência no corpo receptor}} \right) \times 100$$

Eq.1

A concentração de efeito não observado (CENO) é a maior concentração do efluente que não causa efeito deletério estatisticamente significativo na sobrevivência e reprodução dos organismos; a concentração letal mediana (CL50) ou concentração efetiva mediana (CE50) é a concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade ou imobilidade) a 50 % dos organismos; e o fator de toxicidade (FT) é definido como número adimensional que expressa a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos. Quando pertinente, esses índices devem ser expressos em função da concentração nominal da amostra no início do ensaio, como CENO(I), CL(I)50 e CE(I)50.

Quadro 3: Diretrizes definidas pela Resolução Conama Nº 430 (2011), a serem obedecidas na ausência de critérios de ecotoxicidade mais restritivos

Classes	Critério*
Água doce (Classes 1 e 2) e Águas salinas e salobras (Classe 1)	CECR \leq CENO, para testes de toxicidade crônica CECR \leq CL50/10 para testes de toxicidade aguda; ou CECR \leq 30/FT
Água doce (Classe 3) e Águas salinas e salobras (Classe 2)	CECR \leq CL50/3 para testes de toxicidade aguda; ou CECR \leq 100/FT

*CECR: Concentração do efluente no corpo receptor; FT: Fator de toxicidade

Portanto, com a promulgação dessa resolução federal, as exigências para o monitoramento dos efluentes pelo emprego de testes de toxicidade passam a vigorar em todos os estados brasileiros. Ressalta-se que, como demonstrado no Quadro 3, para atender ao especificado no artigo quinto da Resolução Conama Nº 430 (2011), todos os efluentes líquidos estão sujeitos ao controle ecotoxicológico, exceto aqueles lançados em águas doces de classe 4 e em águas salinas/salobras de classe 3. Vale ressaltar que, de acordo com a Resolução Conama Nº 357 (2005), nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes.

Apesar de não ser uma realidade no estado de Minas Gerais, alguns estados já estabeleceram critérios e padrões de toxicidade para lançamento de efluentes, como São Paulo, Rio de Janeiro, Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul (MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008; BERTOLETTI, 2013). A Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente do Rio de Janeiro (FEEMA, RJ), no ano de 1990, publicou a norma técnica NT 213 R-4, estabelecendo critérios e padrões para ecotoxicidade de efluentes industriais. Nessa norma é descrito que “não é permitido o lançamento de efluentes líquidos industriais no corpo receptor, com um número de unidades tóxicas superior a 8 (UT<8)”, sendo indicado o peixe *D. rerio* como organismo-teste para avaliação da toxicidade aguda.

A legislação da Secretaria de Meio Ambiente do estado de São Paulo (SMA) Nº 03, do ano de 2000, estabelece a necessidade de testes com pelo menos três organismos-testes, entendendo a diferença de sensibilidade entre espécies. Assim como a legislação federal, define como critério a diluição do efluente no corpo receptor (DER) em função da CL50 para efeito agudo e CENO para efeito tóxico

crônico, sendo porém mais restritiva que a federação, como apresentado nas Equações 2 a 4.

$$DER = \left(\frac{\text{vazão média do efluente}}{\text{vazão média do efluente} + \text{vazão mínima do corpo receptor (} Q_{7,10} \text{)}} \right) \times 100$$

Eq.2

Onde $Q_{7,10}$ é vazão mínima de sete dias de duração e dez anos de recorrência.

$$DER(\text{em } \%) \leq \left(\frac{CE(I)50;48h \text{ ou } CL(I)50;96h}{100} \right)$$

Eq.3

$$DER(\text{em } \%) \leq \left(\frac{CENO(I); 7 \text{ dias}}{10} \right)$$

Eq.4

De acordo com Bertolotti (2013), para avaliação inicial da toxicidade permissível no estado de São Paulo, é recomendada a realização de testes de toxicidade aguda com *D. similis* e de toxicidade crônica com *C. dubia*, sendo preferíveis os resultados de testes crônicos. Informação relevante levantada por esse autor, caso o lançamento de efluentes seja realizado em redes coletoras de esgotos desprovidas de tratamentos, também devem ser obedecidos os critérios estabelecidos nas Equações 2 a 4, levando-se em consideração a vazão mínima no ponto em que a rede coletora despeja o efluente no corpo receptor, observada a classe de enquadramento do mesmo. Quando há sistema de tratamento, os efluentes ficam isentos das restrições impostas, devendo o controle ecotoxicológico ser realizado somente no efluente final da estação de tratamento.

Na Portaria da Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina (Fatma) Nº 017 (2002) são estabelecidos os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens, como por exemplo de indústrias têxteis, alimentícias e farmacêuticas. No estado do Paraná, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA), em sua Resolução Nº 081 (2010), além de estabelecer os limites máximos de emissão de toxicidade considerando diferentes fatores de toxicidade, estabelece ainda os tipos de organismos-teste indicados para a realização dos testes de toxicidade para efluentes de diferentes tipologias industriais.

No Rio Grande do Sul, a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (Consema) Nº 129 (2006) estabelece os padrões de emissão para toxicidade em efluentes líquidos industriais e sanitários. No artigo 9º desta resolução é apresentada uma tabela em que constam os valores máximos de toxicidade aguda, crônica e genotoxicidade permitidos para lançamento de efluentes líquidos, apresentando então critérios mais restritivos que nos demais estados. A resolução determina ainda prazos específicos para atendimento aos padrões de emissão de acordo com a vazão máxima de lançamento de efluente líquido. Ao final dos prazos estabelecidos, que foram prorrogados pela Resolução Consema Nº 251 (2010), os efluentes não deverão apresentar genotoxicidade. Outro ponto que merece ser

destacado dessa e de outras legislações é a obrigatoriedade da realização dos testes de toxicidade em laboratórios devidamente certificados.

Em uma busca realizada na página eletrônica da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (Fepam, RS), em abril de 2016, selecionado o ramo de atividade 'Indústria de Perfumarias, Sabões e Velas', e em seguida 'Indústria de cosméticos' (Código atividade: 2210,1) foram encontrados 23 empreendedores. Dos três documentos de licença de operação disponíveis para consulta *online* com data posterior a 2006, somente em um deles era solicitada análise ecotoxicológica do efluente. Apesar de concentrar quase a metade das indústrias de cosméticos localizadas no Brasil, quando realizado contato telefônico com a Companhia Estadual do Estado de São Paulo (Cetesb), foi informado que não tinham dados de monitoramento de toxicidade de efluentes gerados por indústrias dessa tipologia industrial.

De acordo com os protocolos divulgados pela USEPA (1989; 1991; 1992; 1993 a,b), existem diferentes medidas que podem ser adotadas quando a empresa não consegue enquadrar seus lançamentos. Primeiramente é indicada uma avaliação cuidadosa de todo o processo produtivo, incluindo o levantamento de todas as matérias-primas e produtos auxiliares utilizados, devendo ser consultadas as fichas de segurança dos produtos químicos (FISPQs) e demais informações relevantes. Outra ferramenta é a identificação da toxicidade de efluentes de diferentes linhas de produção dentro da indústria, permitindo o tratamento individualizado daqueles mais tóxicos. Há ainda estudos de avaliação e identificação da toxicidade (AIT), que permitem identificar qual ou quais compostos ou classes de compostos responsáveis pela toxicidade. Porém, a aplicação dessa metodologia não é trivial e pode não ser viável para muitos empreendimentos, devido aos custos envolvidos.

5. INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS NO ESTADO DE MINAS GERAIS

O levantamento das indústrias de cosméticos implantadas no estado de Minas Gerais foi realizado por meio de consulta junto à Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (Semad), atualizada em abril de 2016, sendo disponibilizada relação dos processos ambientais cadastrados. A listagem dos processos foi feita com base no código da atividade C-06-01-7 (Fabricação de produtos de perfumaria e cosméticos), listada na Deliberação Normativa do Conselho Estadual de Política Ambiental (Copam) N° 74 (2004), que estabelece critérios para classificação, segundo o porte e potencial poluidor, de empreendimentos e atividades modificadoras do meio ambiente passíveis de autorização ambiental de funcionamento (AAF) ou de licenciamento ambiental no nível estadual.

A partir dessa listagem foi realizada uma seleção das indústrias de cosméticos localizadas em um raio de até 200 km da cidade de Viçosa, para facilitar a logística para coleta de amostras. Para as indústrias selecionadas, tanto pela listagem do órgão ambiental, quanto por outros meios (*internet* ou informações de terceiros) foram realizados contatos telefônicos e encaminhadas propostas de parceria.

Informações relevantes ao estudo, cadastradas junto ao órgão ambiental, foram obtidas nas Superintendências Regionais de Regularização Ambiental (Suprams) – Central e Zona da Mata. Foram disponibilizados para consulta quatro processos ambientais de indústrias de cosméticos arquivados em Belo Horizonte, e um processo em Ubá, na Supram Zona da Mata, referentes a licenças de instalação corretiva e de operação, AAF e auto de infração. Para os processos em que constavam informações sobre sistemas de tratamento de efluentes adotados, os mesmos baseavam-se principalmente em processos físico-químicos (coagulação, floculação, decantação, flotação e, ou filtração). Em um desses processos foi apresentado que, após pré-tratamento em unidades de floculação, flotação e filtração, o efluente é armazenado em tanque, onde permanece por 24 horas em tratamento biológico antes de ser lançado na rede de esgoto municipal. A cultura bacteriana empregada no sistema de tratamento de efluente (Enzilimp®) trata-se de uma cultura viável, na base de farelo de trigo, não patogênica, não tóxica e não transgênica, de acordo com a ficha técnica do produto.

Para o processo ambiental consultado no qual foi concedida licença de operação, a condicionante para o monitoramento dos efluentes líquidos gerados solicitava análises de DBO, DQO, sólidos em suspensão totais, O&G, amônia, nitrito e nitrato nos pontos de entrada e saída da ETE, com frequência mensal. Dos poucos laudos de monitoramento de efluentes líquidos industriais apresentados nos processos, em nenhum deles constava dados de toxicidade. Após a análise da listagem de processos ambientais relacionados às indústrias de cosméticos no estado de Minas Gerais, fornecida pela Semad e também dos processos ambientais consultados tanto em Belo Horizonte quanto em Ubá, pôde-se perceber uma grande lacuna no que se refere à legislação e fiscalização dos efluentes líquidos gerados por essa tipologia industrial.

Dos 151 registros de processos industriais disponibilizados pela Semad, 78 % deles se referem a AAFs. De acordo com a Deliberação Normativa Nº 74 (2004), Art. 2º, “Os empreendimentos e atividades listados no anexo único desta Deliberação Normativa, enquadrados nas classes 1 e 2, considerados de impacto ambiental não significativo, ficam dispensados do processo de licenciamento ambiental no nível estadual, mas sujeitos obrigatoriamente à AAF pelo órgão ambiental estadual competente, mediante cadastro iniciado através de formulário integrado de caracterização do empreendimento preenchido pelo requerente, acompanhado de termo de responsabilidade, assinado pelo titular do empreendimento e de anotação de responsabilidade técnica ou equivalente do profissional responsável.” Apesar do termo de responsabilidade, não há a obrigatoriedade, nesse caso, de apresentação de estudos ambientais ou relatórios de monitoramento.

Em nenhum dos processos analisados ou indústrias contactadas havia a obrigatoriedade de realização de testes de toxicidade nos efluentes gerados. Outro ponto que merece atenção é o número limitado de laboratórios acreditados para realização de testes de toxicidade no estado de Minas Gerais. De acordo com a relação obtida pela página eletrônica do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), em abril de 2016, foram encontrados 34 laboratórios pela

busca dos termos 'Brasil, toxicidade', dentre os quais dez não se relacionavam a análises ambientais. A grande maioria deles encontra-se no estado de São Paulo (13 laboratórios), seguido do estado do Paraná (quatro laboratórios), Minas Gerais e Santa Catarina (dois laboratórios), Espírito Santo, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul (um laboratório). Em Minas Gerais, apesar de constar registro de dois laboratórios, um deles apresenta como situação 'suspensão total'.

Destaca-se ainda a divergência entre o número de empresas de cosméticos divulgado pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC) (231) e daquelas cadastradas junto ao órgão ambiental, indicando que muitas provavelmente ainda estão operando ilegalmente, pelo menos no aspecto ambiental. A disponibilização de dados entre órgãos governamentais, ou ligados a ele, seria muito útil, possibilitando maior controle e direcionamento das práticas de fiscalização.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Deste panorama sobre as indústrias de cosméticos, podem ser elucidados pontos de interesse econômico e ambiental. A posição de destaque do Brasil no mercado consumidor de produtos cosméticos e relativa simplicidade de processos produtivos do ramo atraem iniciativas de empreendedores, principalmente de pequeno e médio porte. Porém, devem ser considerados os impactos ambientais causados por essa tipologia industrial, e ainda o fato de que muitos dos produtos cosméticos ou ingredientes utilizados para sua produção estão sendo considerados como contaminantes de preocupação emergente. Após a análise de publicações científicas na área, percebe-se falta de dados consolidados sobre concentração e efeito de tais contaminantes no meio ambiente, além de observação repetida de resultados divergentes entre pesquisas correlatas. No que se refere ao tratamento de efluentes líquidos de indústrias de cosméticos, há um número reduzido de pesquisas, principalmente considerando o efluente real, suas variabilidades e aspectos ecotoxicológicos.

Sobre os aspectos legais, mesmo em países da Europa e Estados Unidos ainda não foram consolidadas normas a respeito dos contaminantes de preocupação emergente, apesar do incentivo e pesquisas voltadas para tal fim. No Brasil, apesar de tantas outras prioridades no contexto sanitário e ambiental, esse tópico não deve ser menosprezado, visto o intenso consumo e, portanto, lançamento de produtos cosméticos no ambiente. Regulamentação em nível federal do controle ecotoxicológico no lançamento de efluentes já define as práticas ilegais, porém muito ainda deve ser avançado, tanto no quesito regulatório, por parte dos estados, quanto em ações fiscalizadoras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIHPEC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Anuário 2012**. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/publicacoes/>> Acesso em 06 de agosto de 2014.

ABIHPEC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Panorama do Setor de HPPC 2014**. v. 07-05-14. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/publicacoes/>> Acesso em 05 de agosto de 2014.

ABIHPEC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Panorama do Setor de HPPC 2015**. v.11-08-15. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/publicacoes/>> Acesso em 15 de março de 2016.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática: toxicidade aguda: método de ensaio com *Daphnia spp* (*Crustacea, Cladocera*). Rio de Janeiro, 2009.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13373**: Ecotoxicologia aquática: toxicidade crônica: método de ensaio com *Ceriodaphnia spp* (*Crustacea, Cladocera*). Rio de Janeiro, 2010.

AHAMMAD, S.Z.; BERESLAWSKI, J.L.; DOLFING, J.; MOTA, C.; GRAHAM, D.W. Anaerobic–aerobic sequencing bioreactors improve energy efficiency for treatment of personal care product industry wastes. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 73–79, 2013.

ALMENDARIZ, F. J.; MÉRAZ, M.; SOBERÓN, G.; MONROZ, O. Degradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in acidogenia reactor biougmented with *Pseudomonas aeruginosa* (M113) strain. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 4, p.183-188, 2001.

ALOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 353–359, 2009.

ALVES, S. S. **Conservação e Reuso de Água em Indústria de Cosméticos - Estudo de Caso da Natura Cosméticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC Nº 211, de 14 de julho de 2005**. Estabelece a Definição e a Classificação de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, conforme Anexo I e II desta Resolução e dá outras definições. Brasília, 2005.

ARLOS, M.J.; BRAGG, L.M.; SERVOS, M.R.; PARKER, W.J. Simulation of the fate of selected pharmaceuticals and personal care products in a highly impacted reach of a Canadian watershed. **Science of the Total Environment**, v. 485–486, p. 193–204, 2014.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. M (Coord.). **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: RiMa, 2003.

BACKHAUS, T.; PORSBRING, T.; ARRHENIUS, A.; BROSCHE, S.; JOHANSSON, P.; BLANCK, H. Single-substance and mixture toxicity of five pharmaceuticals and personal care products to marine periphyton communities. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, p. 2030–2040, 2011.

BANERJEE, P.; DEY, T.K.; SARKAR, S.; SWARNAKAR, S.; MUKHOPADHYAY, A.; GHOSH, S. Treatment of cosmetic effluent in different configurations of ceramic UF membrane based bioreactor: Toxicity evaluation of the untreated and treated wastewater using catfish (*Heteropneustes fossilis*). **Chemosphere**, v. 146, p. 133 – 144, 2016.

BASSOI, L. J.; NIETO, R.; TREMAROLI, D. **Implementação de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos**. (Série Manuais). São Paulo: CETESB, 1990.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M.A.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 128–134, 2007.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; MENÉNDEZ, N.; CASAS J. A.; RODRIGUEZ, J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. **Catalysis Today**, v. 151, p. 148–152, 2010.

BERTOLETTI, E. **Controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no estado de São Paulo**. Série Manuais. São Paulo: CETESB, 2013.

BLAIR, B.D.; Crago, J.P.; Hedman, C.J.; Klaper, R.D. Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. **Chemosphere**, v. 93, p. 2116–2123, 2013.

BOGACKI, J.; NAUMCZYK, J.; MARCINOWSKI, P.; KUCHARSKA, M. Treatment of cosmetic wastewater using physicochemical and chemical methods. **Chemik**, v. 65, 2, p. 94 – 97, 2011.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, L. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 448–454, 2009.

BRADAI, M.; SAYADI, S.; ISODA, H. Optimization of a Physicochemical Pretreatment Combined with Biological Treatment for a Highly loaded Wastewater with Anionic Surfactants, Using Response Surface Methodology (RSM). **Journal of Arid Land Studies**, v. 22, p. 323-327, 2012.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v.82, p. 1518–1532, 2011.

BU, Q.; WANG, B.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 189– 211, 2013.

CALIMAN, F.A.; GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. **Clean**, v. 37 (4 – 5), p. 277 – 303, 2009.

CAPANEMA, L. X. L.; VELASCO, L. O. M.; PALMEIRA FILHO, P. L.; NOGUTI, M. B. **Panorama da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**, Rio de Janeiro: BNDES, 26 p, 2007.

CARBAJO, J.B.; PERDIGÓN-MELÓN, J.A.; PETRE, A.J.; ROSAL, R.; LETÓN, P.; GARCÍA-CALVO, E. Personal care product preservatives: Risk assessment and mixture toxicities with an industrial wastewater. **Water Research**, v. 72, p. 174 – 185, 2015.

CASTRO, A.A.S. **Avaliação ecotoxicológica de efluentes industriais utilizando *Danio rerio* Hamilton-Buchanan, 1822 (TELEOSTEI, CYPRINIDAE)**. Dissertação (Mestrado em Bioecologia Aquática) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

CEMA – CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO PARANÁ. **Resolução Nº 081, de 19 de outubro de 2010**. Dispõe sobre critérios e padrões de ecotoxicidade para o controle de efluentes líquidos lançados em águas superficiais no estado do Paraná. Curitiba, 2010.

CETESB, ABIHPEC. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos: Por uma Produção mais Limpa**. São Paulo, 2005. Disponível em: <www.crq4.org.br/downloads/higiene.pdf> Acesso em 31 de agosto de 2013.

CHEN, D.; ZENG, X.; SHENG, Y.; BI, X.; GUI, H.; SHENG, G.; FU, J. The concentrations and distribution of polycyclic musks in a typical cosmetic plant. **Chemosphere**, v. 66, p. 252–258, 2007.

CHON, K.; KYONGSHON, H.; CHO, J. Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater: Removal of nutrients, organic matter and micropollutants. **Bioresource Technology**, v. 122, p. 181–188, 2012.

CLARA, M., STRENN, B., GANS, O., MARTINEZ, E., KREUZINGER, N., KROISS, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 39, p. 4797–4807, 2005.

COELHO, K. S. **Estudos ecotoxicológicos com ênfase na avaliação da toxicidade de surfactantes aniônicos aos cladóceros *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Ceriodaphnia silvestrii***. 2008. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de

março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011.

CONSEMA - CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL. **Resolução Nº 129, de 24 de novembro de 2006.** Dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

CONSEMA - CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL. **Resolução Nº 251, de 24 de dezembro de 2010.** Dispõe sobre prorrogação de prazo para cumprimento do Art. 9º da Resolução CONSEMA 129/2006 que define critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

COPAM - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL DE MINAS GERAIS. **Deliberação Normativa Nº 74, de 27 de setembro de 2004.** Estabelece critérios para classificação, segundo o porte e potencial poluidor, de empreendimentos e atividades modificadoras do meio ambiente passíveis de autorização ou de licenciamento ambiental no nível estadual, determina normas para indenização dos custos de análise de pedidos de autorização e de licenciamento ambiental, e dá outras providências. Belo Horizonte, 2004.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

CUMMING, J. L. **Environmental Fate, Aquatic Toxicology and Risk Assessment of Polymeric Quaternary Ammonium Salts from Cosmetic Uses.** Tese (Doutorado em Filosofia) - Griffith School of Environment Science, Environment, Engineering and Technology Group, Griffith University, 2008.

EL-GOHARY F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical Coagulation/Precipitation (C/P) versus Coagulation/Dissolved Air Flotation (C/DAF) for pre-treatment of Personal Care Products (PCP) wastewater. **Desalination**, v. 252, p. 106–112, 2010.

ESPLUGAS, S.; BILA, D.M.; KRAUSE, L.G.T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCP) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 631–642, 2007.

FATMA - FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA –. **Portaria Nº 017, de 18 de abril de 2002.** Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Florianópolis, 2002.

FEEMA – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE DO RIO DE JANEIRO. **Norma Técnica NT 213 R-4, de 04 de abril de 1990.** Critérios e padrões para controle da toxicidade em efluentes líquidos industriais. Rio de Janeiro, 1990.

FEPAM - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER, RS. Disponível em: <www.fepam.rs.gov.br/licenciamento>. Acesso em: 14 de abril de 2016.

FRIHA, I.; KARRAY, F.; FEKI, F.; JLAIEL, L.; SAYADI, S. Treatment of cosmetic industry wastewater by submerged membrane bioreactor with consideration of microbial community dynamics. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 88, p. 125 – 133, 2014.

GALEMBECK, F.; CSORDAS, Y. **Cosméticos: a química da beleza**. Disponível em: http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_cosmeticos.pdf. Acesso em: 15 de agosto de 2013.

GOTTSCHALL, N.; TOPP, E.; METCALFE, C.; EDWARDS, M.; PAYNE, M.; KLEYWEGT, S.; RUSSELL, P.; LAPEN, D.R. Pharmaceutical and personal care products in groundwater, subsurface drainage, soil, and wheat grain, following a high single application of municipal biosolids to a field. **Chemosphere**, v. 87, p. 194–203, 2012.

GUEDEZ, A. A.; PÜTTMANN, W. Occurrence and fate of TMDD in wastewater treatment plants in Germany. **Water Research**, v.45, p. 5313 – 5322, 2011.

HOQUE, M.E.; CLOUTIER, F.; ARCIERI, C.; MCINNES, M.; SULTANA, T.; MURRAY, C.; VANROLLEGHEM, P.A.; METCALFE, C.D. Removal of selected pharmaceuticals, personal care products and artificial sweetener in an aerated sewage lagoon. **Science of the Total Environment**, v. 487, p. 801 – 812, 2014.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble/index.asp>. Acesso em: 14 de abril de 2016.

JOS, A.; REPETTO, G.; RÍOS, J.C.; DEL PESO, A.; SALGUERO, M.; CAMEÁN, A.M. Aquatic Toxicity Assessment of the Additive 6-Methylcoumarine Using Four Experimental Systems. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 56, p.52 – 59, 2009.

JOSS, A.; KELLER, E.; ALDER, A.C.; GÖBEL, A.; MCADELL, C.S.; TERNES, T.; SIEGRIST, H. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. **Water Research**, v. 39, p. 3139–3152, 2005.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R.M.; GUWY, A.J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, p. 363 – 380, 2009.

KHRAISHEH, M.; KIM, J.; CAMPOS, L.; AL-MUHTASEB, A.H.; AL-HAWARI, A.; AL GHOUTI, M.; WALKER, G.M. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCP) pollutants from water by novel TiO₂-Coconut Shell Powder (TCNSP) composite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 979–987, 2014.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments. **Chemosphere**, v. 77, p. 518–525, 2009.

KIMURA, K.; KAMEDA, Y.; YAMAMOTO, H.; NAKADA, N.; TAMURA, I.; MIYAZAKI, M.; MASUNAGA, S. Occurrence of preservatives and antimicrobials in Japanese rivers. **Chemosphere**, v. 107, p. 393–399, 2014.

KNIE, J. L.; LOPES, E. W. B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA / GTZ, 289 p, 2004.

LEUSCH, F.; CHAPMAN, H. **The role of toxicity testing in identifying toxic substances: A framework for identification of suspected toxic compounds in water**. Griffith University, 2010. Disponível em: <<http://www.dhhs.tas.gov.au>>. Acesso em: 31 de agosto de 2013.

LEWIS, M.A. Chronic Toxicities of Surfactants and Detergent Builders to Algae: A Review and Risk Assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 20, p. 123-140, 1990.

LEWIS, M.A. Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment. **Water Research**, v. 25, n. 1, p. 101-113, 1991.

LEWIS, M.A. The effects of mixtures and other environmental modifying factors on the toxicities of surfactants to freshwater and marine life. **Water Research**, v. 26, p. 1013-1023, 1992.

LIU, Y.S.; YING, G.G.; SHAREEF, A.; KOOKANA, R.S. Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. **Environmental Pollution**, v. 165, p. 225 - 232, 2012.

LIU, N.; SHI, Y.; LI, W.; XU, L.; CAI, Y. Concentrations and distribution of synthetic musks and siloxanes in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. **Science of the Total Environment**, v. 476–477, p. 65–72, 2014.

MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO FILHO, A. S. A Ecotoxicologia como ferramenta no Biomonitoramento de Ecossistemas Aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 355-381, 2008.

MATAMOROS, V.; ARIAS, C.; BRIX, H.; BAYONA, J.M. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. **Water Research**, v. 43, p. 55 – 62, 2009.

MELO, E.D.; MOUNTEER, A.H.; LEÃO, L.H.S.; BAHIA, R.C.B; CAMPOS, I.M.F. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 329-334, 2013.

MOLDOVAN, Z. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. **Chemosphere**, v. 64, p. 1808–1817, 2006.

MONSALVO, V.M.; LOPEZ, J.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Treatment of cosmetic wastewater by a full-scale membrane bioreactor (MBR). **Environmental Science and Pollution Research**, 2014.

MORAES, L.A.R. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

MOTTERAN, F. **Caracterização da comunidade microbiana de reator anaeróbio de leite fluidificado envolvida na degradação de surfactante não iônico álcool etoxilado de cadeia não ramificada (GENAPOL)**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2013.

MUÑOZ, I.; GÓMEZ, M.J.; MOLINA-DÍAZ, A.; HUIJBREGTS, M.A.J. Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment. **Chemosphere**, v. 74, p. 37–44, 2008.

NARUMIYA, M.; NAKADA, N.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 305–312, 2013.

NIETO, R. Caracterização Ecotoxicológica de Efluentes Líquidos Industriais: Ferramenta para ações de controle da poluição das águas. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre. **Anais...**Porto Alegre: ABES, 2000.

NÚÑEZ, L.; TURIEL, E.; MARTIN-ESTEBAN, A.; TADEO, J.L. Molecularly imprinted polymer for the extraction of parabens from environmental solid samples prior to their determination by high performance liquid chromatography–ultraviolet detection. **Talanta**, v. 80, p. 1782 – 1788, 2010.

OKADA, D. Y. **Degradação de surfactante aniônico em reator UASB com água residuária de lavanderia**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

OLIVEIRA, D.S.; PRINHOLATO, A.C.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: Effect of organic load and fill time. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 3070–3081, 2009.

OLIVEIRA, R.P.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D. Interaction effects of organic load and cycle time in an AsBr applied to a personal care industry wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 2499 – 2504, 2010.

OLIVEIRA, L.L. **Remoção de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) e caracterização microbiana em reator anaeróbio de leite fluidificado**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

OSACHOFF, H.L.; MOHAMMADALI, M.; SKIRROW, R.C.; HALL, E.R.; BROWN, L.L.Y.; AGGELEN, G.C.; KENNEDY, C.J.; HELBING, C.C. Evaluating the treatment of a synthetic wastewater containing a pharmaceutical and personal care product chemical cocktail: Compound removal efficiency and effects on juvenile rainbow trout. **Water Research**, v. 62, p. 271 – 280, 2014.

PAVLIC, Z.; VIDAKOVIC´-CIFREK, Z.; PUNTARIC, D. Toxicity of surfactants to green microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* and *Scenedesmus subspicatus* and to marine diatoms *Phaeodactylum tricorutum* and *Skeletonema costatum*. **Chemosphere**, v. 61, p. 1061–1068, 2005.

PAWLOWSKY, U.; GLOWSKI, A.M.N.; FERRANTE, E.M.; BOSA, M.N. Aplicação de Testes de Toxicidade na Tratabilidade de Efluentes de Pesticidas. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu. **Anais...** Paraná, 1997.

PENTEADO, J.C.P.; EL SOUD, O. A.; CARVALHO, L.R.F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1038-1046, 2006.

PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GÁRCIA-CALVO, E. Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 127–132, 2010.

PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 685 – 696, 2003.

POLIZEL, J. **Degradação Anaeróbia do Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator de Leito de Lodo Expandido**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PUYOL, D.; MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; SANZ, J. L.; RODRIGUEZ, J.J. Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 1059–1065, 2011.

REBELLO, T. **Guia de produtos cosméticos**. 7. ed. São Paulo: Editora Senac, 162 p., 2004.

REIF, R.; SUÁREZ, S.; OMIL, F.; LEMA, J.M. Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. **Desalination**, v. 221, p. 511 – 517, 2008.

REUNGOAT, J.; ESCHER, B.I.; MACOVA, M.; KELLER, J. Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. **Water Research**, v. 45, p. 2751 – 2762, 2011.

ROMANELLI, M.F. **Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixe de elétrons**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

ROSAL R.; RODRIGUEZ A.; PERDIGON-MELON J. A.; PETRE A.; GARCIA-CALVO E.; GOMEZ J. M.; AGUERA A.; FERNANDEZ-ALBA A. R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, p. 578 – 588, 2010.

SANTOS, D.R.A. **Avaliação ecotoxicológica do fármaco cloridrato de fluoxetina e do surfactante dodecil sulfato de sódio quando submetidos a tratamento por radiação ionizante**. 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

SCHNELL, S.; BOLS, N.C.; BARATA, C.; PORTE, C. Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCP) on the rainbow trout liver cell line RTL-W1. **Aquatic Toxicology**, v. 93, p. 244–252, 2009.

SCHILLING, K.; ZESSNER, M. Foam in the aquatic environment. **Water Research**, v. 45, p. 4355–4366, 2011.

SEBRAE/ESPM. **Cosméticos à base de produtos naturais**. Série Mercado. Estudos de mercado SEBRAE/ESPM: 2008.

SMA - SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Resolução SMA Nº 3, de 22 de fevereiro de 2000**. Dispõe sobre as relações que fixam a toxicidade permissível no controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no estado de São Paulo. São Paulo, 2000.

SNYDER, S.A.; ADHAM, S.; REDDING, A.M.; CANNON, F.S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E.C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, p. 156–181, 2007.

SOUZA, A. G. **Ensaio de Biodegradação de Surfactantes em Resíduos Industriais**. 2006. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São João Del-Rei, São João del Rei, 2006.

SUÁREZ, S.; REIF, R.; LEMA, J.M.; OMIL, F. Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: Influence of T, SRT and recirculation ratio. **Chemosphere**, v. 89, p. 164 – 171, 2012.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; CHEN, W.; YU, G. Seasonal Variation in the Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Different Biological Wastewater Treatment Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 3341–3348, 2011.

SUN, P.; CASTEEL, K.; DAI, H.; WEHMEYER, K. R.; KIEL, B.; FEDERLE, T. Distributions of polycyclic musk fragrance in wastewater treatment plant (WWTP) effluents and sludges in the United States. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 1073–1078, 2014.

SUN, Q.; LV, M.; HU, A.; YANG, X.; YU, C.P. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 277, p. 69–75, 2014.

TIJANI, J.O.; FATOBA, O.O.; PETRIK, L.F. Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 224: 1770, 2013.

TOBAJAS, M.; POLO, A.M.; MONSALVO, V.M.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Analysis of the operating conditions in the treatment of cosmetic wastewater by sequencing batch reactors. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 13, p. 2955 – 2962, 2014.

TOLLS, J.; BERGER, H.; KLENK, A.; MEYBERG, M.; MÜLLER, R.; RETTINGER, K.; STEBER, J. Environmental Safety Aspects of Personal Care Products - A

European Perspective. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 2485–2489, 2009.

UPADHYAY, N.; SUN, Q.; ALLEN, J.O.; WESTERHOFF, P.; HERCKES, P. Synthetic musk emissions from wastewater aeration basins. **Water Research**, v. 45, p. 1071 – 1078, 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Generalized Methodology for Conducting Industrial Toxicity Reduction Evaluations (TREs)**. EPA/600/2-88/070, 1989.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Methods for aquatic toxicity identification evaluations: Phase I toxicity characterization procedures**. EPA-600/6-91/003, 1991.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicity Identification Evaluation: Characterization of Chronically Toxic Effluents, Phase I**. EPA/600/6-91/005F, 1992.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Methods for aquatic toxicity identification evaluations: Phase II toxicity identification procedures for samples exhibiting acute and chronic toxicity**. EPA-600/R-92/080, 1993a.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Methods for aquatic toxicity identification evaluations: Phase III toxicity confirmation procedures for samples exhibiting acute and chronic toxicity**. EPA-600/R-92/081, 1993b.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Methods for measuring toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates**. Washington, D.C. EPA/600/R-94/064, 2000.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>> 2015. Acesso em: 26 de abril de 2016.

VIDOTTI, E.C.; ROLLEMBERG, M.C. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 139-145, 2004.

YAMAMOTO, H.; NAKAMURA, Y.; MORIGUCHI, S.; HONDA, Y.; TAMURA, I.; HIRATA, Y.; HAYASHI, A.; SEKIZAWA, J. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. **Water Research**, v. 43, p. 351–362, 2009.

YAMAMOTO, H.; TAMURA, I.; HIRATA, Y.; KATO, J.; KAGOTA, K.; KATSUKI, S.; YAMAMOTO, A.; KAGAMI, Y.; TATARAZAKO, N. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. **Science of the Total Environment**, v. 410-411, p. 102–111, 2011.

YANG, X.; FLOWERS, R.C.; WEINBERG, H.S.; SINGER, P.C. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCP) in an advanced wastewater reclamation plant. **Water Research**, v. 45, p. 5218 – 5228, 2011.

YANG, B.; YING, G.G.; ZHAO, J.L.; LIU, S.; ZHOU, L.J.; CHEN, F. Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCP) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents. **Water Research**, v. 46, p. 2194 – 2204, 2012.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e aplicações**. São Carlos: RiMa. 2006.

ZHANG, Y.; LEE, H.K. Determination of ultraviolet filters in water samples by vortex-assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1249, p. 25 – 31, 2012.

ZHANG, C.; NING, K.; GUO, Y.; CHEN, J.; LIANG, C.; ZHANG, X.; WANG, R.; GUO, L. Cosmetic wastewater treatment by a combined anaerobic/aerobic (ABR+UBAF) biological system. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-7, 2013.

CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ECOTOXICOLÓGICA DOS EFLUENTES GERADOS EM FÁBRICAS DE COSMÉTICOS CAPILARES

RESUMO

Duas indústrias de cosméticos capilares de pequeno porte localizadas no estado de Minas Gerais foram selecionadas para participar deste projeto (Ind.A e Ind.B), e tiveram seus efluentes brutos caracterizados, considerando parâmetros físicos, químicos e ecotoxicológicos. Em três campanhas de coleta realizadas para cada uma das indústrias foram obtidos resultados característicos de efluentes gerados por essa tipologia industrial, com elevados teores de matéria orgânica (DQO total e dissolvida), óleos e graxas e toxicidade aguda frente à espécie de microcrustáceo *Daphnia similis*, com CE(I)50;48h < 0,5 %. Fortes correlações positivas dos parâmetros turbidez, DQO total, óleos e graxas com a toxicidade aguda foram obtidas. Ressalta-se que somente em uma das indústrias há implantado sistema de tratamento dos efluentes, enquanto na outra não existe sistema de tratamento antes do lançamento na rede coletora de esgotos. Nas cidades onde os dois empreendimentos estão localizados não existem estações de tratamento de esgotos municipais, agravando os impactos ambientais do lançamento dos esgotos contendo essas contribuições industriais nos corpos hídricos receptores. Para seleção de organismos-teste mais sensíveis aos efluentes líquidos gerados pelos empreendimentos, foi realizada bateria de testes com espécies representativas de três níveis tróficos (produtores primários e consumidores primários e secundários), sendo indicado o emprego dos microcrustáceos *D. similis* e *Ceriodaphnia dubia* para monitoramento rotineiro, visto maior sensibilidade observada dessas espécies aos efluentes avaliados.

1. INTRODUÇÃO

A escassez e o racionamento de água em diversas cidades brasileiras tornaram-se uma realidade alarmante nos últimos anos. Apesar de ter grande enfoque nas mídias, esse não é o único problema a ser enfrentado pela população em relação à água. O crescimento urbano, aliado ao saneamento precário e novos hábitos de consumo, têm contribuído para ameaçar a qualidade do já comprometido volume dos mananciais. A responsabilidade pela preservação do ambiente aquático deve ser assumida por todos. Produtores e consumidores devem se conscientizar e fazer o necessário para minimizar a dicotomia entre produção de bens destinados às necessidades humanas e prejuízos gerados ao meio ambiente.

Para se conhecer o real impacto de empreendimentos industriais sobre o meio ambiente, e em particular, o meio aquático, é imprescindível a caracterização de toda a cadeia produtiva, atentando para os pontos de geração de efluentes. A caracterização dos efluentes não se atém somente a parâmetros físicos e químicos, mas deve incluir ainda a avaliação ecotoxicológica. A tomada de decisão em relação às técnicas de tratamento a serem implantadas nos empreendimentos também deve se basear em aspectos tanto físico-químicos quanto ecotoxicológicos.

Ressalta-se que a garantia da qualidade dos resultados obtidos nessas caracterizações é fundamental para interpretação confiável dos dados, sendo inclusive imposto por regulamentações legais a certificação dos laboratórios emissores de laudos para os órgãos ambientais. Em relação à caracterização ecotoxicológica, outro ponto que merece destaque é a necessidade em se avaliar a sensibilidade de diferentes espécies, de diferentes níveis tróficos, à uma amostra. Isso porque nem todos os organismos respondem de uma mesma maneira frente à mesma concentração de um agente tóxico, além da importância em se saber em que nível a cadeia trófica começa a ser impactada.

As indústrias de cosméticos vêm atraindo atenção no que se refere à sua importância econômica, mas também deve-se atentar aos impactos ambientais causados tanto por fontes difusas quanto pontuais, nos pontos de lançamento dos efluentes. Os efluentes gerados por essa tipologia industrial variam significativamente em função do produto elaborado, mas apresentam normalmente elevada DQO e concentrações de compostos orgânicos de reduzida biodegradabilidade, como conservantes, misturas de surfactantes, óleos e graxas (O&G), corantes e fragrâncias (BAUTISTA et al., 2007; EL-GOHARY et al., 2010; PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010; MELO et al., 2013).

Diferentes estudos já avaliaram a sensibilidade comparada de organismos-teste para substâncias químicas e misturas complexas, como os efluentes industriais (WALSH et al., 1982; ROJIEKOVÁ-PADRTOVÁ et al., 1998; LIGUORO et al., 2010; RIBEIRO, 2008; ROSAL et al., 2010; ALVES, 2010 dentre outros). Porém, que se tenha conhecimento, não foram realizados estudos para seleção de organismos-teste mais sensíveis aos efluentes gerados por indústrias de cosméticos, em particular de fábricas de produtos capilares. Objetivou-se neste estudo, portanto, a caracterização físico-química e ecotoxicológica de efluentes líquidos provenientes de duas indústrias de cosméticos capilares de pequeno porte localizadas no estado de Minas Gerais e a seleção de organismos-teste mais sensíveis em bateria de testes ecotoxicológicos com amostras de efluentes brutos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização das Indústrias

A seguir estão detalhadas informações a respeito das duas indústrias selecionadas para participação neste projeto, denominadas aqui de Indústria A (Ind.A) e Indústria

B (Ind.B), respeitando os acordos de sigilo estabelecidos como condição de suas participações. No fluxograma da Figura 1 é apresentado o delineamento experimental adotado para a caracterização dos efluentes de ambas as indústrias, sendo as metodologias adotadas especificadas nos itens 2.2 e 2.3.

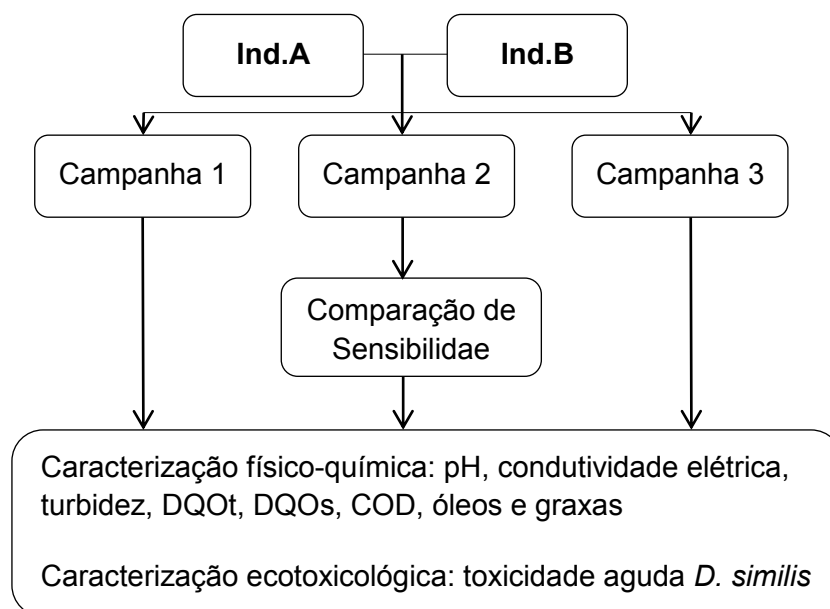


Figura 1: Delineamento experimental adotado para a caracterização dos efluentes brutos das indústrias de cosméticos capilares.

A Ind. A tem como foco os produtos capilares especificados no Quadro 4. O quadro de funcionários é composto por 48 pessoas e o consumo médio mensal de água para os processos industriais é de 50.000 litros. Os efluentes líquidos sanitários e industriais são tratados separadamente. Os efluentes industriais são provenientes das atividades de produção, como lavagem dos reatores, setor de envase e laboratórios, juntamente com as matérias-primas e produtos vencidos, além do volume gerado pela purga dos compressores e das soluções empregadas no processo de regeneração das colunas catiônicas e aniônicas, do processo de deionização da água incorporada aos produtos.

Os efluentes são encaminhados para ETE (Figura 2), que possui sistema de tratamento físico-químico convencional operado em batelada. O sistema é composto por um tanque de aço inoxidável com fundo cônico de aproximadamente 1.300 litros, onde ocorrem as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, seguido por um filtro de carvão ativado. Para a realização do tratamento são adicionados 0,6 mL/L do produto comercial Aquapolitec, composto por uma mistura de sulfato de alumínio, polímero catiônico, estabilizante e veículo, seguido pela adição de 0,4 g/L de cal (CaO) e 0,4 g/L de sulfato de alumínio $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$ e, finalmente, 0,6 mL/L do produto comercial Aquapoll, constituído por poliacrilamidas condensadas de característica aniônica de alto peso molecular e alta carga iônica. Ambos os produtos, Aquapolitec e Aquapoll, são fabricados pela indústria Inovatec e comercializados pela Aquatec (Contagem, MG). O lodo gerado é enviado para um

leito de secagem e encaminhado para incineração. O efluente tratado é descartado em rede coletora de esgoto e se junta aos esgotos sanitários do município, que são lançados sem tratamento no corpo hídrico receptor.

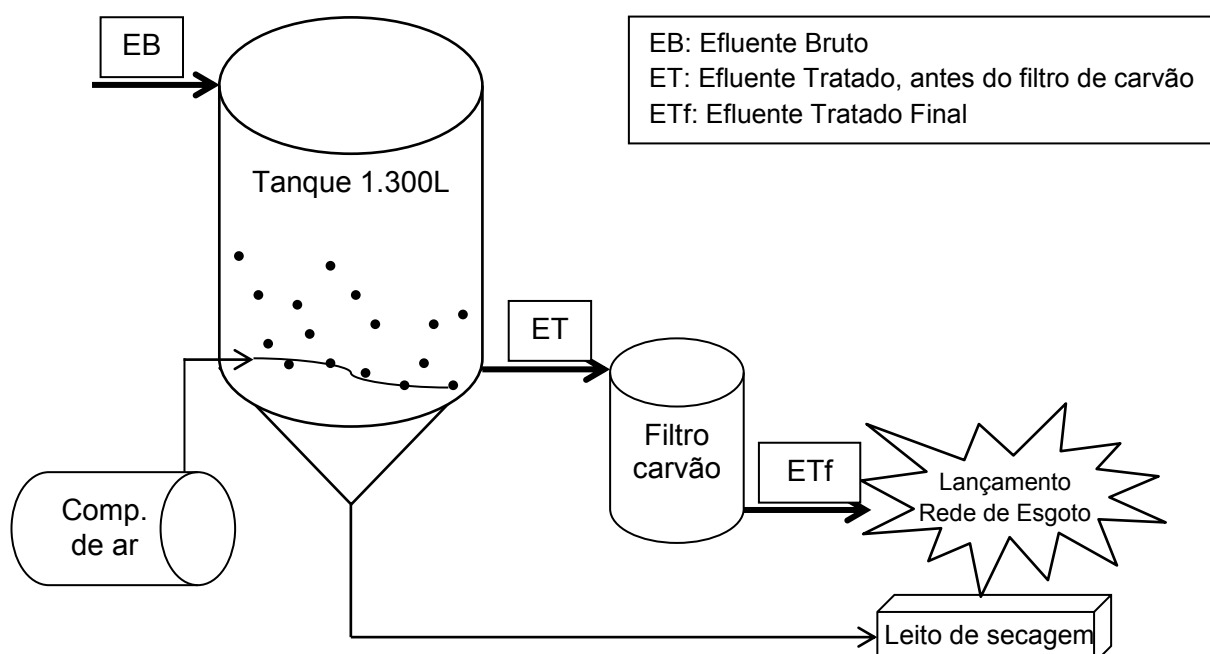


Figura 2: Esquema do sistema de tratamento físico-químico de efluentes implantado na Ind.A com indicação dos pontos de coleta de efluentes bruto e tratado.

A Ind. B também tem como foco produtos capilares (Quadro 4). Possui cinco funcionários e um consumo industrial médio mensal de água de 20.000 litros. Ainda não há qualquer sistema de tratamento de efluentes instalado no empreendimento, e os efluentes líquidos são descartados na rede coletora de esgoto municipal e lançados ao corpo hídrico receptor junto aos esgotos sanitários da cidade, que também não possui uma ETE municipal.

Quadro 4: Cosméticos capilares produzidos na Ind.A e Ind.B

Produto	Ind.A	Ind.B
Xampu	X	X
Condicionador	X	X
Máscara	X	X
Finalizador	X	X
Reparador de pontas	X	X
Queratina	X	X
Extrato	X	
Pomada capilar	X	
Creme de silicone	X	
Óleo	X	
Creme de pentear		X
Fluido ativador de cacheados		X

No Quadro 5 estão detalhadas as matérias-primas empregadas em cada uma das indústrias, e suas respectivas classes e, ou funções no produto acabado e demais

informações relevantes disponíveis nas respectivas FISPQ. Como mencionado no primeiro capítulo desta tese, ingredientes utilizados na produção de cosméticos podem apresentar propriedades indesejadas, como toxicidade, sendo importante conhecer os seus efeitos potenciais sobre a saúde humana e também sobre o meio ambiente. O conhecimento dessas substâncias também é recomendado em metodologia da USEPA (1989), para auxiliar no processo de adequação aos limites legais impostos para lançamentos de efluentes.

Quadro 5: Relação das matérias-primas empregadas nas indústrias de cosméticos capilares – Ind.A e Ind.B

Matéria-prima	Nº CAS	Classe e, ou Função	Massa Molar (g/mol)	Solubilidade em água (20°C), g/L	Toxicidade aquática	Organismo-teste	Ind.A	Ind.B
Ácido cítrico	77-92-9	Acidificante	192,12	576 - 771	CE50 (72 h) - 120 mg/L	<i>D. magna</i>	X	X
Álcool cetílico	36653-82-4	Tensoativo não-iônico	242,44	Insolúvel	CE50 (96 h) > 1.000 mg/L	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	X	X
Álcool cetosteárilico	67762-27-0	Tensoativo não-iônico	512,94	Insolúvel	C50(48 h) – 1.600 mg/L	<i>D. magna</i>	X	X
Álcool cetosteárilico etoxilado	68439-49-6	Tensoativo não-iônico	C16 – C18	Solúvel	CL50 (96 h) > 0,464 – 1,0 mg/L	<i>D. rerio</i>	X	
Amida 90	68603-42-9	Tensoativo não-iônico	231 - 371	Solúvel	CL50 < 10 mg/L	Alga (72h) Daphnia (48h) Peixe (96h)	X	X
Base perolada	627-83-8	Associação de tensoativos aniônicos com agentes doadores de brilho pérola	594,99	-	-	-		X
BHT	128-37-0	Antioxidante/conservante	220,35	0,0004	CE50 (48 h) – 0,48 mg/L	<i>D. magna</i>	X	X
Cera de abelha	8012-89-3	Substância lipofílica	-	Insolúvel	-	-	X	
Cera de candelila	8006-44-8	Substância lipofílica	-	Insolúvel	-	-		X
Ceramidas	100403-19-8	Agente lubrificante e restaurador	565,96	-	-	-		X
Cloreto de cetil trimetil amônio	112-02-7	Tensoativo catiônico	320	Solúvel	*	-	X	
Cloreto de diestearil amônio / Quaternário de amônio	61789-80-8	Tensoativo catiônico	567 - 573	Solúvel	-	-	X	X

Matéria-prima	Nº CAS	Classe e, ou Função	Massa Molar (g/mol)	Solubilidade em água (20°C), g/L	Toxicidade aquática	Organismo-teste	Ind.A	Ind.B
Cocoamidopropil betaina	61789-40-0	Tensoativo anfótero	342,52	Solúvel	*	*	X	X
Colágeno	9007-34-5	Agente hidratante restaurador e condicionador	-	Solúvel	-	-		X
Corante	-	-	-	-	-	-		X
Creatina	6020-87-7	Agente restaurador	149,15	13	-	-	X	
D Pantenol	81-13-0	Agente hidratante	205,25	Solúvel	-	-	X	X
Diestearato de polietilenoglicol	9005-08-7	Agente espessante e emulsionante	332,52	Insolúvel	-	-	X	X
EDTA	6381-92-6	Agente quelante	372,24	100	CE50 (24 h) > 100 mg/L	<i>Daphnia</i>	X	X
Elastina	91080-18-1	Agente hidratante restaurador e condicionador	-	Solúvel	-	-	X	
Essências	-	-	-	-	-	-	X	X
Extratos naturais	-	-	-	-	-	-	X	X
Glicerina bidestilada	56-81-5	Agente umectante	92,09	Solúvel	CE50 (48 h) - 153 mg/L	<i>Daphnia</i>	X	X
Goma guar quaternizada	65497-29-2	Tensoativo catiônico	-	-	-	-	X	X
Isotiazolinonas	26172-55-4 / 2682-20-4 / 2634-33-5	Conservante	151,19	1,1	CE50 (48 h) - 4,4 mg/L	<i>D. magna</i>		X
Lanolina anidra	8006-54-0	Agente umectante	156,27	-	-	-		X
Lanolina etoxilada	61790-81-6	Agente umectante	-	-	-	-	X	X
Lauril éter sulfato de amônio	32612-48-9	Tensoativo aniônico	-	-	-	-	X	

Matéria-prima	Nº CAS	Classe e, ou Função	Massa Molar (g/mol)	Solubilidade em água (20°C), g/L	Toxicidade aquática	Organismo-teste	Ind.A	Ind.B
Lauril éter sulfato de sódio	1335-72-4	Tensoativo aniônico	-	-	-	-	X	X
Lauril éter sulfossuccinato de sódio	39354-45-5	Tensoativo aniônico	410 - 550	Solúvel	-	-	X	
Manteiga de karité	194043-92-0	Substância lipofílica	-	Insolúvel	CE50 (48 h) >100 mg/L	<i>D. magna</i>	X	X
Metilcloroisotiazolinona / Metilisotiazolinona	2682-20-4	Conservante	115,15	-	CE50 (48 h) - 0,18 mg/L	<i>D. magna</i>	X	
Monoestearato de glicerila	31566-31-1	Tensoativo não-iônico	358,56	Insolúvel	-	-		X
Natrosol	9004-62-0	Agente espessante	154,25	Solúvel	-	-		X
Óleos vegetais	-	Substância lipofílica	-	-	-	-	X	X
Óleo mineral	8012-95-1	Substância lipofílica	-	Insolúvel	CL50 (96 h) > 100 mg/L	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	X	X
Palmitato de octila	16958-85-3	Agente emoliente	368,64	-	-	-	X	
Polyquaternium-39	25136-75-8	Agente antiestático	-	-	-	-		X
Propilenoglicol	57-55-6	Agente umectante	76,09	Solúvel	CE50 (48 h) > 10.000 mg/L	<i>D. magna</i>	X	X
Propilparabeno	94-13-3	Conservante	180,20	0,5 g/L a 25 °C	CE50 (72 h) - 7,6 mg/L CE50 (48 h) - 15,4 mg/L CL50 (96 h) - 6,4 mg/L	<i>R. subcapitata</i> <i>D. magna</i> <i>D. rerio</i>	X	
Proteínas do leite	-	-	-	-	-	-	X	
Queratina AA	-	Agente restaurador	-	-	-	-	X	
Queratina vegetal	-	Agente restaurador	-	-	-	-	X	X

Matéria-prima	Nº CAS	Classe e, ou Função	Massa Molar (g/mol)	Solubilidade em água (20°C), g/L	Toxicidade aquática	Organismo-teste	Ind.A	Ind.B
Silicones	541-02-6 / 69430-24-6 / 556-67-2	Agente emoliente e lubrificante / veículos	370,77 (CAS 541-02-6)	< 0,00001 g/L a 23 °C	Sem toxicidade na solubilidade limite	-	X	X
Trietanolamina	102-71-6	Agente alcalinizante	149,19	149	CE50 (48 h) – 609,98 mg/L	<i>Daphnia</i>		X
Vaselina	8009-03-8	Agente hidratante	-	Insolúvel	-	-	X	
Vitamina E	-	-	-	-	-	-	X	
Blend de vitaminas (E,C,B3, B5, e B6)	-	-	-	-	-	-		X
Extrato oleoso	-	-	-	-	-	-	X	

(-) Informações não obtidas / * Tóxico à vida aquática

2.2 Amostragens e Caracterização Físico-Química dos Efluentes

Foram realizadas três coletas de amostras simples dos efluentes brutos em cada uma das indústrias, entre os meses de maio a dezembro de 2015. Os efluentes foram coletados e armazenados em frascos de polietileno devidamente identificados. Após as coletas e antes do armazenamento, as amostras foram peneiradas (abertura aproximada de 0,1 cm), para remoção de sólidos grosseiros, e homogeneizadas. A caracterização físico-química, realizada de acordo com os procedimentos dispostos no *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 2012), abrangeu os seguintes parâmetros: pH (método 4500-H⁺ B, equipamento Hach HQ40d), condutividade elétrica (método 2510 B, equipamento Hach HQ40d), turbidez (método 2130 B, equipamento Turbidity Meter TD-300), DQO total (DQOt) e solúvel (DQOs) (método 5220 D, espectrofotômetro Hach DR3800), carbono orgânico dissolvido (COD, método 5310 B, equipamento SHIMADZU TOC-V CSH) e O&G (método 5520 B). Para a quantificação da DQOs e COD foi realizada a filtração das amostras em membrana estéril de 0,45 µm.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA), da UFV, com exceção das análises de O&G, que foram realizadas pelo Laboratório Analag, localizado no município de Viçosa, MG. Análises de surfactantes também foram realizadas pelo Laboratório Analag, de acordo com o procedimento 8028 - Cristal Violeta, da Hach Company, que baseia-se no método colorimétrico, e detecta surfactantes do tipo aniônico, que são os empregados em maior quantidade na indústria de cosméticos. Porém, devido provavelmente a interferentes, como os surfactantes catiônicos presentes nas amostras (APHA, 2012), os resultados não foram válidos. Pela indisponibilidade de equipamento e complexidade da matriz da amostra, tampouco foi possível a análise de surfactantes pelo método cromatográfico.

2.3 Caracterização Ecotoxicológica

Os testes de toxicidade foram realizados na Sala de Ecotoxicologia do LESA/UFV, na qual foram padronizadas as condições de cultivo dos organismos-teste *D. similis*, *C. dubia*, *Raphidocelis subcapitata* (anteriormente conhecida como *Pseudokirchneriella subcapitata*) e *Hyalella azteca*, de acordo com normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (NBR 12713: 2009; NBR 13373: 2010; NBR 12648: 2005 e NBR 15470: 2007).

A água de cultivo empregada foi coletada na estação de tratamento de água, ETA/UFV, previamente ao processo de desinfecção. A cada lote coletado foram monitorados os parâmetros pH, condutividade elétrica e dureza total (método 2340 D, APHA, 2012). A dureza total da água de cultivo foi ajustada para a faixa entre 40 e 48 mg/L de CaCO₃, conforme recomendado nas normas. Após o ajuste de dureza, a água foi mantida sob aeração por no mínimo 12 horas, para a solubilização total dos sais, além de permitir a saturação do oxigênio dissolvido e estabilização do pH, ajustado para faixa de 7,0 - 7,6 com soluções de NaOH 0,1 N

e HCl 0,1 N. Antes de seu uso, a água de cultivo foi filtrada, para remoção de material particulado.

Todos os organismos-teste foram mantidos em incubadoras com controle de temperatura e luminosidade, de acordo com o especificado para cada espécie. A manutenção das culturas dos microcrustáceos *D. similis* e *C. dubia* foi realizada três vezes por semana, tendo como alimento um preparado de ração para peixe Tetramin® e fermento biológico (*Saccharomyces cerevisiae*) e suspensão algácea da espécie *R. subcapitata*. A manutenção da *H. azteca* foi realizada uma vez por semana. O alimento composto, fornecido diariamente aos organismos, também era composto por mistura da ração de peixe e fermento biológico, acrescido de óleo de prímula. O alimento sólido, fornecido três vezes por semana, continha mistura de ração de coelho (Rói, Guabi) com a ração de peixe Tetramin®. Como substrato foram utilizadas telas de nylon ou plantas aquáticas do gênero *Elodea*. O cultivo da microalga *R. subcapitata* foi feito em meio L.C Oligo líquido e sólido, em condições assépticas.

2.3.1 Testes de Toxicidade

Para a caracterização inicial dos efluentes brutos de todas as campanhas, foram realizados testes de toxicidade aguda com o microcrustáceo *D. similis*, de acordo com a norma NBR 12713 (ABNT, 2009). Neonatos com idade entre seis e 24 horas foram expostos às diferentes diluições da amostra, com quatro réplicas para cada uma das diluições e para o controle (água de cultivo), cada uma contendo 10 mL de solução-teste e cinco organismos. Os testes foram estáticos, com duração de 48 horas e sem alimentação.

Como diferentes espécies podem apresentar diferenças em sua sensibilidade às substâncias presentes nos efluentes, foi realizada uma análise comparada de sensibilidade entre organismos-teste representativos de três níveis tróficos (produtores primários e consumidores primários e secundários) nos efluentes brutos da segunda campanha de ambas as indústrias. Para tal comparação, além dos testes de toxicidade aguda com o cladocero *D. similis*, foram realizados testes de toxicidade aguda e crônica com o cladocero (microcrustáceo) *C. dubia*, toxicidade aguda com o anfípode (microcrustáceo) *H. azteca* e o peixe *D. rerio* e de toxicidade crônica com a microalga verde *R. subcapitata*.

Os testes de toxicidade com *C. dubia* foram realizados de acordo com a norma NBR 13373 (ABNT, 2010), sendo expostos organismos jovens, com seis a 24 horas de idade, a várias diluições da amostra por um período de 48 horas (toxicidade aguda) e oito dias (toxicidade crônica). Para cada diluição e o controle foram realizadas dez réplicas, dispondo um organismo em cada réplica com 10 mL de solução-teste. Os testes de toxicidade crônica foram semiestáticos, com renovação das soluções-teste a cada 48 horas. Ao início do teste e a cada renovação das soluções-teste os organismos foram alimentados e foram registrados os números de fêmeas adultas sobreviventes e de neonatos produzidos, sendo os organismos adultos transferidos para as novas soluções-teste.

Para a espécie *H. azteca*, os testes de toxicidade seguiram a metodologia especificada no Anexo A da norma NBR 15470 (ABNT, 2007), sendo expostos organismos jovens, com sete a 14 dias de idade, a várias diluições da amostra por um período de 96 horas. Para cada diluição e o controle foram realizadas dez réplicas com 20 mL de solução-teste e um organismo em cada. Os testes foram estáticos e, em cada réplica, foi adicionado 0,05 mL de alimento composto no início e após 48 horas de teste. Leituras do número de organismos mortos foram realizadas após 96 horas, quando o teste foi finalizado.

Os testes de toxicidade crônica com a alga verde *R. subcapitata* foram realizados de acordo com os procedimentos descritos na norma NBR 12648 (ABNT, 2005), utilizando como meio de cultivo o meio líquido L.C. Oligo. Para a realização do teste foi preparado um inóculo de alga em fase exponencial de crescimento, que foi manipulado para se obter uma concentração inicial aproximada de 10^5 células/mL nas soluções-teste. Os testes foram realizados em triplicata, em erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL da solução-teste (constituída do meio L.C. Oligo, inóculo e amostra) e mantidos tampados com rolha de algodão durante todo o período do teste. Os ensaios foram preparados em condições assépticas em cabine de fluxo laminar, com a finalidade de manter a cultura isenta de contaminação. Os erlenmeyers foram dispostos aleatoriamente em mesas agitadoras (Marca Nova Ética, Modelo 109) com temperatura aproximada de 25 °C, intensidade luminosa de 4.500 lux e agitação constante de 100-175 rpm. No início e ao final do teste (após 72 horas de exposição), foi realizada leitura espectrofotométrica a 750 nm, para quantificação do número de células/mL por concentração. Os resultados foram calculados pela relação obtida de curva padrão (Abs 750 nm x nº células/mL), elaborada previamente.

Uma vez que não era mantido o cultivo de *D. rerio* na Sala de Ecotoxicologia do LESA, os peixes foram obtidos de uma piscicultura localizada no município de Vieiras, MG e transportados para o Laboratório de Biologia de Peixes, no Departamento de Veterinária da UFV, onde foi disponibilizada a estrutura necessária para a realização dos testes. O protocolo dos testes foi devidamente aprovado pela comissão de ética no uso de animais (CEUA), da UFV, pelo Processo 09/2016.

Após a recepção dos animais, os mesmos passaram por período de adaptação de sete dias, sendo mantidos em aquário de 250 litros, respeitando a relação máxima de massa do organismo por volume de água, de 1 g/L, e com aeração por bombas de aquário. Durante o período de adaptação, a alimentação dos organismos foi realizada empregando a mesma ração utilizada na piscicultura de origem (Presence Nutripeixes, com teor mínimo de 450 g/kg de proteína bruta). Não sendo registrados sinais evidentes de estresse, tais como comportamento anormal, hemorragias, mucosidade excessiva ou letalidade maior que 5 % do lote de organismos durante o período de adaptação, os organismos puderam ser utilizados nos testes de toxicidade.

Os testes de toxicidade aguda com *D. rerio* seguiram a metodologia definida na norma NBR 15088 (ABNT, 2004). Peixes com comprimento total de $2,0 \pm 1,0$ cm e pertencentes a lotes homogêneos foram expostos às diferentes diluições da amostra, com uma réplica para cada uma das diluições e para o controle (água de cultivo), cada uma contendo 10 organismos. Os testes foram estáticos, com duração de 48 horas, sem alimentação e sem aeração, para não ocorrer a volatilização de compostos presentes nas amostras testadas. Ao final do teste, os animais sobreviventes foram eutanasiados pela imersão em solução anestésica de benzocaína.

Antes de iniciar os testes de toxicidade com os diferentes organismos-teste, foram observados e, quando necessário, corrigidos os valores de pH das amostras. Também para todos os testes descritos anteriormente, a exceção da alga, os organismos foram mantidos a 22 ± 2 °C, com fotoperíodo de 12 horas e empregada água de cultivo para preparo das diferentes diluições das amostras e controles. Ao final dos testes de toxicidade aguda, o número de organismos imóveis ou mortos nas várias diluições de amostras e no controle foi contabilizado, permitindo o cálculo dos índices de toxicidade CE(I)50 ou CL(I)50. Para os testes de toxicidade crônica, foi quantificada a concentração inicial de inibição (CI(I)50), que é a concentração nominal da amostra que causa 50 % de inibição na multiplicação das células algáceas, no caso dos testes com *R. subcapitata*, ou que causa a redução em 50 % na reprodução dos organismos-teste *C. dubia* em comparação ao controle. Os índices de quantificação dos efeitos tóxicos foram calculados pelo emprego dos métodos estatísticos TSK, Probit, Dunnett ou de interpolação linear. Esses métodos podem ser aplicados com o auxílio de programas computacionais, como aqueles disponibilizados gratuitamente pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 2006).

Os índices de toxicidade foram expressos em porcentagem do efluente (%) e considerados válidos, se no término do período do teste, os organismos imóveis ou mortos no controle não excedessem 10 % do número total exposto. Para a alga, foram considerados válidos quando ao término do período de ensaio, o crescimento da densidade algácea média do controle fosse pelo menos 16 vezes superior à densidade inicial, para 72 h de exposição, e o coeficiente de variação da densidade algácea das replicatas do controle, no término do ensaio, fosse menor ou igual a 20 %.

Os índices de toxicidade aguda e crônica apresentados indicam uma relação inversa ao efeito tóxico; isto é, quanto menor o valor, maior a toxicidade. Para facilitar a comparação e fazer com que esses parâmetros expressem uma relação direta com a toxicidade, os mesmos podem ser transformados em unidades tóxicas aguda (UTa) ou crônica (UTc) de acordo com as Equações 5 e 6 (COSTA et al., 2008), se pertinente.

$$UTa = \frac{100}{CE50} \text{ ou } \frac{100}{CL50}$$

Eq.5

$$UT_c = \frac{100}{CENO}, \frac{100}{CEO} \text{ ou } \frac{100}{CI50}$$

Eq.6

Após confirmação da normalidade dos dados, pelo teste de Shapiro Wilk, foi gerada uma matriz de correlação de Pearson entre dados físicos, químicos e ecotoxicológicos. Ambas as análises estatísticas foram calculadas empregando o sistema Action Stat (disponibilizado gratuitamente pela empresa Estatcamp) .

Para a comparação de sensibilidade entre os diferentes organismos, foi utilizado o tratamento estatístico apresentado nas Equações 7 a 9 (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006), que leva em consideração os intervalos de confiança obtidos para os índices CE50 ou CL50 que se deseja comparar. Inicialmente, calcula-se o estatístico G:

$$G = \sqrt{\left(\log\left(\frac{UL_{(1)}}{CE50_{(1)}}\right)\right)^2 + \left(\log\left(\frac{UL_{(2)}}{CE50_{(2)}}\right)\right)^2}$$

Eq.7

Onde:

$UL_{(1)}$ = intervalo de confiança superior para o teste 1

$UL_{(2)}$ = intervalo de confiança superior para o teste 2

$CE50_{(1)}$ = Concentração efetiva para o teste 1

$CE50_{(2)}$ = Concentração efetiva para o teste 2

Em seguida, aplicam-se as seguintes fórmulas matemáticas:

$$H = 10^G$$

Eq. 8

$$Z = \frac{CE50 \text{ maior}}{CE50 \text{ menor}}$$

Eq.9

Se $Z > H$: há diferença significativa entre os valores de CE50 ou CL50

2.3.2 Testes de Sensibilidade

A padronização do nível de sensibilidade dos organismos-teste deve ser realizada por meio de testes de toxicidade com a utilização de substâncias de referência, conhecidos como testes de sensibilidade. A substância de referência é um controle positivo, que atua nos testes de sensibilidade detectando efeitos fora da variação normal, dando aos resultados obtidos por laboratórios ecotoxicológicos maior confiabilidade.

Os testes de sensibilidade para os diferentes organismos-teste seguiram as mesmas metodologias definidas nas respectivas normas, detalhadas no item anterior. Para o organismo *H. azteca*, porém, inicialmente adotou-se a metodologia

descrita por Portela (2002), nas seguintes concentrações: 0,5;1;2;4 e 8 g/L NaCl, além do controle composto somente por água de diluição. Para cada concentração foram preparadas quatro réplicas com 100 mL de solução-teste em cada, dispostas em béqueres de 250 mL. Foram dispostos cinco organismos jovens (entre sete e 14 dias) em cada réplica, e uma rede de nylon com 1,5 x 1,5 cm como substrato artificial. Os testes foram mantidos sem alimentação, com fotoperíodo de 16 h luz, por 48 horas, quando foi verificado o efeito agudo (mortalidade) dos organismos expostos.

Para este mesmo organismo foi realizado teste de sensibilidade, com a mesma substância de referência e mesmas concentrações, porém empregando a metodologia descrita no Anexo A da norma NBR 15470 (ABNT, 2007); sendo preparadas 10 réplicas por concentração em copos plásticos descartáveis com 20 mL de solução-teste e um organismo em cada. Condições de temperatura e fotoperíodo não diferiram em relação ao teste anterior, mas neste teste cada copo foi alimentado com 0,05 mL de alimento composto no início e após 48 horas de teste e não foram acrescentadas as redes de nylon como substrato. Os testes foram finalizados em 96 horas, permitindo o cálculo da CL(I)50;96h.

Ainda com o intuito de verificar a saúde destes organismos, visto sua padronização mais recente na Sala de Ecotoxicologia do LESA/UFV, foi realizado um teste de toxicidade empregando a metodologia da NBR 15470 (ABNT, 2007) – Anexo A e cloreto de potássio (KCl) como substância teste, adotada pelo primeiro programa piloto de ensaio de proficiência por comparação interlaboratorial de ensaios ecotoxicológicos, realizado em 2010, pelo Inmetro em parceria com a Cetesb (INMETRO; CETESB, 2010). No relatório desse programa é descrito o preparo da solução estoque da substância de referência, de 100 g/L KCl. Essa solução foi diluída no momento do ensaio, tomando-se uma alíquota de 10 mL da solução estoque e avolumando-se para 1.000 mL da água de diluição, obtendo concentração final de 1 g/L. Soluções-teste foram preparadas com as seguintes concentrações da amostra diluída: 6,25;12,5; 25; 50 e 100 %.

Para o microcrustáceo *C. dubia* ainda vêm sendo feitas adequações dos testes de sensibilidade, para avaliação de efeitos tanto na sobrevivência quanto na reprodução. Porém, ambos os microcrustáceos (*C. dubia* e *D. similis*) foram submetidos a avaliação em programa de proficiência realizado entre os meses de julho e agosto de 2015. Na Tabela 1 estão detalhadas as concentrações das substâncias de referência e metodologias empregadas para cada um dos organismos.

Tabela 1: Substâncias de referência e respectivas concentrações e metodologias empregadas nos testes de sensibilidade para os diferentes organismos-teste

Organismo-teste	Substância de referência	Concentrações empregadas (g/L)	Metodologia
<i>R. subcapitata</i>	NaCl	0,37; 0,75; 1,5; 3; 6	NBR 12648 (ABNT, 2005)
<i>D. similis</i>	NaCl	0,25; 0,5; 1; 2; 4	NBR 12713 (ABNT, 2009)
	NaCl	0,5; 1; 2; 4; 8	Portela (2002)
<i>H. azteca</i>	NaCl	0,5; 1; 2; 4; 8	NBR 15470 (ABNT, 2007)
	KCl	0,06; 0,12; 0,25; 0,5; 1	NBR 15470 (ABNT, 2007)
<i>D. rerio</i>	NaCl	3; 4,5; 6,75; 10,1; 15,2	NBR 15088 (ABNT, 2004)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Físico-Química, Ecotoxicológica e Análises de Correlação

Em todas as três campanhas realizadas para as Ind.A e Ind.B, os efluentes brutos apresentaram odor característico, com coloração esbranquiçada ou com leves tonalidades. Dentre os parâmetros físicos e químicos (Tabela 2), para a Ind. A o valor médio de pH apresentou caráter alcalino, com maior variabilidade entre as campanhas do que a Ind.B, que apresentou característica mais ácida. Os resultados para a Ind.A podem ser devidos ao processo de regeneração das colunas catiônicas e aniônicas de desionização da água de processo.

Tabela 2: Resultados obtidos para as três campanhas (C1, C2 e C3) realizadas nas indústrias de cosméticos (Ind.A e Ind.B)

Parâmetros	Ind.A				Ind.B			
	C1	C2	C3	Média	C1	C2	C3	Média
pH	7,7	11,4	6,0	-	6,3	5,5	6,0	-
Cond. elétrica (µS/cm)	179	536	318	344	170	265	134	190
Turbidez (UNT)	350	1.000	1.300	900	1.500	1.400	1.500	1.500
DQOt (mg/L)	6.504	7.125	7.910	7.180	28.399	19.250	21.803	23.151
DQOs (mg/L)	2.589	1.788	2.468	2.282	2.894	1.806	3.336	2.679
COD (mg/L)	788	504	615	636	2.011	656	1.023	1.230
O&G (mg/L)	622	1.432	2.005	1.353	1.351	6.235	3.045	3.544
Tox. aguda <i>D. similis</i> CE(I)50;48h (%)	0,33 (0,26-0,41)	0,20 (0,15-0,25)	0,15 (-)	0,23	<0,02 (-)	0,02 (0,01-0,04)	<0,02 (-)	0,02

(-) sem intervalo de confiança calculável

Ambas as indústrias apresentaram elevados teores de matéria orgânica, incluindo O&G, características marcantes em efluentes desta tipologia industrial (BAUTISTA et al., 2007; EL-GOHARY et al., 2010; PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010 e MELO et al., 2013). Apesar da DQOt da Ind.B muito superior à da Ind.A, a matéria orgânica dissolvida, representada pelos parâmetros DQOs e COD, não apresentou diferença tão acentuada entre as indústrias. Os elevados valores de turbidez nas amostras

relacionam-se a elevados teores de sólidos suspensos e, conseqüentemente, de matéria orgânica particulada.

Todos os resultados indicaram toxicidade aguda muito elevada frente ao organismo-teste *D. similis*, com destaque para os efluentes da Ind.B. De acordo com Perdigón-Melón et al. (2010), a elevada quantidade de substâncias tóxicas presentes no efluente de indústria de cosméticos (surfactantes, corantes, conservantes, derivados de fenol, dentre outros) e possíveis efeitos de mistura (sinérgicos ou aditivos) entre eles pode explicar a elevada toxicidade dos efluentes brutos.

Correlações entre parâmetros físicos e químicos e índices de toxicidade estão apresentadas nas Tabelas 3 e 4, para as Ind.A e Ind.B, respectivamente. As correlações significativas ($\alpha = 0,05$) estão destacados em negrito. Não foram obtidas correlações similares entre as fábricas. Para efluentes da Ind. A (Tabela 3), observou-se forte correlação positiva de DQO total com óleos e graxas e turbidez, assim como de turbidez, DQO total e óleos e graxas com a toxicidade aguda (EC(I)50). Por outro lado, na Ind. B (Tabela 4), foram observadas correlações negativas de DQO total e solúvel e COD com óleos e graxas. Essas diferentes correlações podem estar relacionadas aos diferentes produtos produzidos nas duas fábricas, com o uso de óleos com diferentes propriedades nas diferentes formulações. Devido aos resultados invariáveis obtidos para a toxicidade aguda nas três amostras de efluente da Ind. B, não foi possível obter correlações entre a toxicidade e os parâmetros físicos e químicos.

Tabela 3: Coeficientes de correlação de Pearson entre parâmetros físicos, químicos e ecotoxicológicos dos efluentes da Ind. A (correlações significativas em negrito, $\alpha = 0,05$)

	pH	Cond. elétrica	Turbidez	DQOt	DQOs	COD	O&G	Tox. aguda
pH								
Cond. elétrica	0,76							
Turbidez	-0,12	0,55						
DQOt	-0,37	0,32	0,97					
DQOs	-0,90	-0,97	-0,32	-0,07				
COD	-0,57	-0,97	-0,74	-0,55	0,87			
O&G	-0,21	0,47	1,00	0,99	-0,24	-0,68		
Tox. aguda	-0,26	0,43	0,99	0,99	-0,19	-0,64	1,00	

Tabela 4: Coeficientes de correlação de Pearson entre parâmetros físicos, químicos e ecotoxicológicos dos efluentes da Ind. B (correlações significativas em negrito, $\alpha = 0,05$)

	pH	Cond. elétrica	Turbidez	DQOt	DQOs	COD	O&G
pH							
Cond. elétrica	-0,80						
Turbidez	0,60	-0,96					
DQOt	0,92	-0,51	0,25				
DQOs	0,79	-1,00	0,97	0,49			
COD	0,92	-0,50	0,24	1,00	0,48		
O&G	-1,00	0,82	-0,63	-0,91	-0,81	-0,91	

Pela correlação entre os dados obtidos nas três campanhas da Ind.A e segunda campanha da Ind.B, também foram obtidas fortes correlações (>0,99) entre os parâmetros DQOt e O&G e entre DQOt, O&G e toxicidade aguda.

3.2 Testes de Sensibilidade

Confirmou-se (Tabela 5), pela comparação com resultados obtidos por outros pesquisadores, a sensibilidade e saúde das populações dos organismos-teste empregados nos testes de toxicidade nesta pesquisa. Os resultados obtidos no programa interlaboratorial realizado no ano de 2015 para os dois organismos-teste, *D. similis* e *C. dubia*, foram considerados proficientes. E o resultado obtido para *H. azteca* com a substância de referência cloreto de potássio apresentou-se muito próximo àqueles reportados como resultados satisfatórios pelo programa de proficiência realizado pelo Inmetro em parceria com a Cetesb, também indicando adequação da metodologia adotada e qualidade dos organismos-teste.

Tabela 5: Resultados dos testes de sensibilidade realizados na Sala de Ecotoxicologia do LESA/UFV, e dados da literatura, para comparação

Organismo-teste	Subst. de referência	Índice	Resultado médio (intervalo de confiança) g/L	N amostral	Comparação entre os resultados		
					Índice	Resultado (g/L)	Referência
<i>R. subcapitata</i>	NaCl	CI(I)50;96h	3,57 (3,22-3,84)	1	CI(I)50;96h	3,14	Silva (2012)
					CI(I)50;96h	3,50	Pereira (2013)
<i>D. similis</i>	NaCl	CE(I)50;48h	2,40 (1,5/3,4)*	18	CE(I)50;48h	2,14	Ribeiro (2008)
					CE(I)50;48h	1,40 a 1,96**	Lameira (2012)
<i>H. azteca</i>	NaCl	CL(I)50;48h	2,03 (1,72/2,19)*	3	CL(I)50;48h	2,20	Portela (2002)
	NaCl	CL(I)50;96h	1,62 (1,28-2,07)	1			
	KCl	CL(I)50;96h	0,17 (-)	1	CL(I)50;96h	0,21	Santos (2011)
<i>D. rerio</i>	NaCl	CL(I)50;48h	9,72 (8,37-11,29)	1	CL(I)50;48h	10,4	Holanda et al. (2012)
					CL(I)50;48h	9,79	Santos (2009)
					CL(I)50;48h	7,90	Castro (2008)

(-) sem intervalo de confiança calculável

* valores mínimos/máximos

** valores para faixa de temperatura entre 20 e 25 °C

3.3 Comparação da Sensibilidade

Com a confirmação da saúde e sensibilidade dos organismos-teste provenientes da Sala de Ecotoxicologia do LESA/UFV, fez-se possível e confiável a caracterização ecotoxicológica e a comparação de sensibilidade entre os organismos-teste (Tabela 6) frente às amostras de efluentes brutos da segunda campanha realizada nas Ind.A e Ind.B.

Tabela 6: Resultados de testes de toxicidades, em porcentagem, para as amostras de efluentes brutos da segunda campanha realizada nas Ind.A e Ind.B, para comparação da sensibilidade entre espécies

Efeito	Organismo-teste	Índice	Ind. A	Ind.B
Agudo (%)	<i>D. similis</i>	CE(I)50;48h	0,49 (0,34-0,69)	0,04 (-)
	<i>C. dubia</i>	CE(I)50;48h	0,17 (0,13-0,22)	0,04 (0,03-0,05)
	<i>H. azteca</i>	CL(I)50;96h	0,12 (0,07-0,20)	0,04 (-)
	<i>D. rerio</i>	CL(I)50;48h	2,67 (1,67-4,28)	2,50 (-)
Crônico (%)	<i>C. dubia</i>	CI(I)50;168h	0,017 (0,014-0,106)	0,018 (0,014-0,033)
	<i>R. subcapitata</i>	C(I)50;96h	0,54 (0,46-0,61)	0,08 (0,07-0,09)

(-) sem intervalo de confiança calculável

Observou-se alteração dos resultados de toxicidade para os efluentes a *D. similis* (Tabelas 2 e 6) devido ao armazenamento das amostras, por congelamento, com leve redução da toxicidade. Os testes realizados para análise comparativa da sensibilidade, entretanto, foram conduzidos paralelamente, para eliminar diferenças devido à preservação das amostras. Para todos as espécies, nos testes de toxicidade aguda bem como para o teste crônico com alga, o efluente da Ind.B apresentou-se mais tóxico do que o da Ind.A.

Dentre os testes de toxicidade aguda realizados com a amostra da Ind. A, os resultados obtidos para as espécies *H. azteca* e *C. dubia* não apresentaram diferença significativa, sendo esses os dois organismos mais sensíveis ao efluente, seguidos pela *D. similis* e *D. rerio* (Tabela 7). Em relação à Ind. B, os resultados dos testes de toxicidade aguda com os organismos *D. similis* e *H. azteca* não apresentaram intervalo de confiança calculável. Porém, devido aos mesmos resultados obtidos, os organismos *D. similis*, *C. dubia* e *H. azteca* foram considerados igualmente sensíveis entre si e mais sensíveis que o peixe *D. rerio*.

Tabela 7: Tratamento estatístico para verificação de diferenças significativas entre os índices de toxicidade aguda para o efluente da Ind. A

Espécie 1 x Espécie 2	H	Z	Sensibilidade
<i>D. similis</i> x <i>C. dubia</i>	1,53	2,88	<i>C. dubia</i> > <i>D. similis</i>
<i>D. similis</i> x <i>H. azteca</i>	1,85	4,08	<i>H. azteca</i> > <i>D. similis</i>
<i>D. similis</i> x <i>D. rerio</i>	1,79	5,45	<i>D. similis</i> > <i>D. rerio</i>
<i>C. dubia</i> x <i>H. azteca</i>	1,77	1,42	<i>C. dubia</i> = <i>H. azteca</i>
<i>C. dubia</i> x <i>D. rerio</i>	1,71	15,70	<i>C. dubia</i> > <i>D. rerio</i>
<i>H. azteca</i> x <i>D. rerio</i>	2,00	22,25	<i>H. azteca</i> > <i>D. rerio</i>

Como levantado por Santos (2011), em estudos realizados com o bactericida triclosan e o fármaco fluoxetina, alguns autores verificaram acréscimo na toxicidade, ou seja, na sensibilidade dos organismos, à medida que aos mesmos foram disponibilizados maior quantidade de alimentos ricos em nutrientes, o que pode ter causado maior sensibilidade da espécie *H. azteca*, comparável à do microcrustáceo *D. similis*.

Em levantamento realizado por Martins et al. (2007) foi relatada sensibilidade das espécies *Daphnia magna* e *D. rerio* a uma ampla variedade de produtos químicos. Os testes de toxicidade aguda com *D. magna* foram frequentemente mais sensíveis do que os testes com peixe. O mesmo foi observado por Rodgers et al. (1996), na comparação de sensibilidade entre *D. magna* e uma espécie de peixe na avaliação de efluentes industriais.

Apesar da menor sensibilidade do peixe *D. rerio* frente às amostras estudadas, quando comparada aos demais organismos-teste avaliados, ainda foram observadas toxicidades muito elevadas, principalmente quando considerado que o efluente da Ind.B não passa por nenhum tipo de tratamento antes de seu lançamento. Os peixes ocupam níveis tróficos elevados na cadeia alimentar e são passíveis de acumular altos teores de substâncias por bioconcentração (MELETTI, 2003). Esse autor ainda ressalva a importância da utilização de peixes nos programas de monitoramento pelo fato dos sistemas orgânicos dos peixes serem mais semelhantes em termos histológicos e fisiológicos aos dos seres humanos, do que os dos invertebrados, possibilitando extrapolações mais confiáveis.

Nos testes de toxicidade crônica (Tabela 8) observou-se, para ambas as amostras, maior sensibilidade do microcrustáceo *C. dubia* em relação à alga *R. subcapitata*, com diferença significativa entre os dados. Geis et al. (2000) citam uma revisão feita nos bancos de dados de toxicidade da TSCA (*Toxic Substances Control Act*), que demonstrou que as algas foram mais sensíveis do que as espécies de invertebrados e peixes em 50 % das observações e menos sensíveis em 30 %.

Tabela 8: Tratamento estatístico para verificação de diferenças significativas entre os índices de toxicidade crônica para os efluentes das Ind. A e B

Ind.	Espécie 1 x Espécie 2	H	Z	Sensibilidade
A	<i>C. dubia</i> x <i>R. subcapitata</i>	6,26	31,8	<i>C. dubia</i> > <i>R. subcapitata</i>
B	<i>C. dubia</i> x <i>R. subcapitata</i>	1,85	4,44	<i>C. dubia</i> > <i>R. subcapitata</i>

No meio científico há controvérsias em se tratando da escolha de organismos-teste. Alguns autores defendem que o uso de espécies sensíveis é mais relevante do que o uso de espécies nativas, mas há sugestões que o uso de organismos padronizados é mais importante que o uso de espécies sensíveis ou nativas (ROJIECKOVÁ-PADRTOVÁ; MARSALEK, 1999). De forma geral, deve-se buscar condições que atendam ao maior número de quesitos na escolha de organismos-teste, considerando confiabilidade de dados para o objetivo maior da proteção da vida aquática.

Para os efluentes das indústrias selecionadas, todas as espécies testadas apresentaram elevada sensibilidade, podendo ser sugerido o emprego de testes com os microcrustáceos *D. similis* e, ou *C. dubia* para análises rotineiras de monitoramento da toxicidade aguda e crônica, respectivamente, visto que a metodologia para manutenção e para realização de testes de toxicidade com esses organismos-teste é mais simples e bem consolidada na maioria dos laboratórios de ecotoxicologia.

4. CONCLUSÕES

A caracterização físico-química e ecotoxicológica de efluentes brutos de duas indústrias de cosméticos de pequeno porte, com foco em produtos capilares, apresentaram características semelhantes, como elevados teores de matéria orgânica, O&G e toxicidade aguda frente ao microcrustáceo *D. similis*, o que indica a necessidade de tratamento adequado antes do seu lançamento, que deve ser baseado em técnicas capazes de reduzir tanto a matéria orgânica quanto a toxicidade. Para a Ind. A, os parâmetros DQOt, O&G e turbidez correlacionaram-se fortemente e positivamente com o incremento de toxicidade.

Os efluentes das duas indústrias foram avaliados com organismos de três níveis tróficos distintos (alga, microcrustáceo e peixe), para seleção daqueles com maior sensibilidade. Para a Ind.A, os resultados obtidos para as espécies *H. azteca* e *C. dubia* em testes de toxicidade aguda não apresentaram diferença significativa, sendo essas as duas espécies mais sensíveis ao efluente coletado na segunda campanha, seguidas pelas espécies *D. similis* e *D. rerio*. Os microcrustáceos também apresentaram maior sensibilidade do que o peixe para o efluente da Ind.B. Apesar de todas as espécies testadas terem apresentado elevada sensibilidade aos efluentes testados, com índices de toxicidade de < 1 a 3 %, de acordo com os resultados de comparação de sensibilidade obtidos, é sugerido o emprego de testes de toxicidade para efluentes desta tipologia industrial com os microcrustáceos *D. similis* e *C. dubia* para monitoramento rotineiro. Pode-se inferir que, com a avaliação da toxicidade aguda e crônica para essas espécies mais sensíveis de microcrustáceos, garante-se a proteção das demais espécies aquáticas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12648**: Ecotoxicologia aquática: toxicidade crônica: método de ensaio com algas (*Chlorophyceae*). Rio de Janeiro, 2005.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática: toxicidade aguda: método de ensaio com *Daphnia spp* (*Crustacea, Cladocera*). Rio de Janeiro, 2009.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13373**: Ecotoxicologia aquática: toxicidade crônica: método de ensaio com *Ceriodaphnia spp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2010.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15088**: Ecotoxicologia aquática: toxicidade aguda: método de ensaio com peixes. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15470**: Ecotoxicologia aquática: toxicidade em sedimento: método de ensaio com *Hyalella spp* (Amphipoda). Rio de Janeiro, 2007.

ALVES, S.D. **Estudo comparativo da sensibilidade de dois organismos expostos a efluentes líquidos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water Wastewater**, 21 ed. Washington: APHA, AWWA, WEF, 2012.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M.A.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 128–134, 2007.

CASTRO, A.A.S. **Avaliação ecotoxicológica de efluentes industriais utilizando *Danio rerio* Hamilton-Buchanan, 1822 (TELEOSTEI, CYPRINIDAE)**. Dissertação (Mestrado em Bioecologia Aquática) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

EL-GOHARY F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical Coagulation/Precipitation (C/P) versus Coagulation/Dissolved Air Flotation (C/DAF) for pre-treatment of Personal Care Products (PCP) wastewater. **Desalination**, v. 252, p. 106–112, 2010.

GEIS, S.W.; FLEMING, K.L.; KORTHALS, E.T.; SEARLE, G.; REYNOLDS, L.; KARNER, D.A. Modifications to the algal growth inhibition test for use as a regulatory assay. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 36–41, 2000.

HACH COMPANY. **Method 8028**: Crystal Violet Method. Disponível em: <<http://www.hach.com>>. Acesso em: 28 jan. 2013.

HOLANDA, J.N.; MACIEL, A.P.; SANTOS, R.L. Avaliação ecotoxicológica da água de lavagem da purificação de biodiesel de soja metílico utilizando *Danio rerio* como organismo-teste. **Boletim do Laboratório de Hidrobiologia**, v. 25(1), p. 13-20, 2012.

INMETRO; CETESB. **Primeiro Programa Piloto de Ensaio de Proficiência por Comparação Interlaboratorial - Ensaio Ecotoxicológicos**, 2010.

LAMEIRA, V. **Estudo dos efeitos ecotoxicológicos dos fármacos paracetamol e dipirona sódica para organismos aquáticos**. Tese (Doutorado em Ciências na

área de tecnologia nuclear) - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2012.

LIGUORO, M.; LEVA, V.; GALLINA, G.; FACCIO, E.; PINTO, G.; POLLIO, A. Evaluation of the aquatic toxicity of two veterinary sulfonamides using five test organisms. **Chemosphere**, v. 81, p. 788–793, 2010.

MARTINS, J.; TELES, L. O.; VASCONCELOS, V. Assays with *Daphnia magna* and *Danio rerio* as alert systems in aquatic toxicology. **Environment International**, v. 33, p. 414-425, 2007.

MELETTI, P.C. **Avaliação da degradação ambiental por meio de testes de toxicidade com sedimento e de análises histopatológicas em peixes**. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

MELO, E.D.; MOUNTEER, A.H.; LEÃO, L.H.S.; BAHIA, R.C.B; CAMPOS, I.M.F. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 329-334, 2013.

PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GÁRCIA-CALVO, E. Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 127–132, 2010.

PEREIRA, M.P.C. **Efeitos do agrotóxico Vertimec® 18EC para o zooplâncton e fitoplâncton: análises laboratoriais com o produto comercial e amostras de mesocosmos artificialmente contaminados**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

PORTELA, C.M.S. **Avaliação ecotoxicológica do Arroio Sapucaia, RS, com a utilização de diferentes metodologias em água superficial e sedimento**. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

RIBEIRO, E.N. **Avaliação da sensibilidade dos organismos utilizados em testes de toxicidade nos efluentes das indústrias de explosivos: seleção de uma bateria de testes na busca dos "organismos ideais"**. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

RODGERS, D. W.; SCHRODER, J.; VEREECKEN, S. L. Comparison of *Daphnia magna*, rainbow trout and bacterial-based toxicity tests of Ontario Hydro aquatic effluents. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 90, p. 105-112, 1996.

ROJIEKOVÁ-PADRTOVÁ, R.; MARŠÁLEK, B.; HOLOUBEK, I. Evaluation of alternative and standard toxicity assays for screening of environmental samples: Selection of an optimal test battery. **Chemosphere**, v. 37, n 3, p. 495-507, 1998.

ROJIEKOVÁ-PADRTOVÁ, R.; MARŠÁLEK, B. Selection and sensitivity comparisons of algal species for toxicity testing. **Chemosphere**, v. 38, n. 14, p. 3329-3338, 1999.

ROSAL, R.; RODEA-PALOMARES, I.; BOLTES, K.; FERNÁNDEZ-PIÑAS, F.; LEGANÉS, F.; PETRE, A. Ecotoxicological assessment of surfactants in the aquatic environment: Combined toxicity of docusate sodium with chlorinated pollutants. **Chemosphere**, v. 81, p. 288–293, 2010.

SANTOS, P.I.M. **Avaliação da toxicidade aguda do inseticida metomil e o seu efeito sobre a atividade da acetilcolinesterase do peixe *Danio rerio***. Dissertação (Mestrado em Bioecologia Aquática) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SANTOS, D.R.A. **Avaliação ecotoxicológica do fármaco cloridrato de fluoxetina e do surfactante dodecil sulfato de sódio quando submetidos a tratamento por radiação ionizante**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

SILVA, E.M.F. **O uso da alga clorofícea *Pseudokirchneriella subcapitata* e análises limnológicas para avaliação da qualidade ambiental dos sistemas lóticos e lênticos da bacia hidrográfica dos rios Itaqueri/Lobo (Itirapina/Brotas-SP)**. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Generalized Methodology for Conducting Industrial Toxicity Reduction Evaluations (TREs)**. EPA/600/2-88/070, 1989.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Statistical Analysis for Biological Methods**, 2006. Disponível em: <www.epa.gov/nerleerd/stat2.htm#>. Acesso em: 02 dez. 2010.

WALSH, G.; DUKE, K.M.; FOSTER, R.B. Algae and crustaceans as indicators of bioactivity of industrial wastes. **Water Research**, v. 16, p. 879-883, 1982.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e aplicações**. São Carlos: RiMa. 2006.

CAPÍTULO 3: INVESTIGAÇÃO DA TRATABILIDADE POR PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS CAPILARES, COM ÊNFASE NA REDUÇÃO DA TOXICIDADE

RESUMO

A tratabilidade por processos físico-químicos de efluentes brutos provenientes de duas indústrias de cosméticos capilares de pequeno porte (Ind.A e Ind.B) foi avaliada. Processos de coagulação/floculação, separação por membranas e adsorção em carvão ativado em pó (CAP) foram selecionados por serem técnicas consolidadas e que podem ter fácil aceitação ou já terem sido adotadas por empreendimentos do setor. Tanto os tratamentos com os coagulantes sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio auxiliados com polímeros quanto a filtração em membranas de ultrafiltração e nanofiltração propiciaram eficiente remoção de turbidez e óleos e graxas dos efluentes brutos na maioria dos ensaios. Apesar da redução média de DQO total, para as três campanhas realizadas na Ind.A, ser de até 67,4 % por processo de coagulação/floculação, a porção solúvel da matéria orgânica ficou praticamente inalterada após os tratamentos, inclusive por membranas. Para a Ind.B, nas configurações avaliadas, não foram obtidos resultados favoráveis à coagulação das amostras. A adição de elevada quantidade do material adsorvente (300 g/L CAP) às amostras de efluentes tratados possibilitou a redução da matéria orgânica dissolvida em até 90,8 % (DQO solúvel). Quanto à toxicidade, somente o tratamento por membranas de ultrafiltração em módulo submerso levou à total remoção da toxicidade aguda frente ao microcrustáceo *Daphnia similis*, apesar da maioria dos demais tratamentos avaliados terem possibilitado sua redução, em menor ou maior grau.

1. INTRODUÇÃO

Diferentes operações/processos unitários podem ser empregados em sistemas de tratamento de efluentes, os quais podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos. Nas operações físicas unitárias predominam a atuação de forças físicas, e podem ser citados como exemplos o gradeamento, a floculação, a sedimentação, a flotação e a filtração, usados para remoção de sólidos grosseiros, sólidos em suspensão sedimentáveis, materiais flutuantes e parte da matéria orgânica em suspensão. Nesses processos, as substâncias contaminantes não são destruídas, apenas transferidas de fase. Nos processos químicos unitários, a adição de produtos químicos ou atuação de reações químicas levam à redução ou conversão dos contaminantes, podendo ser citados como exemplos a coagulação, processos oxidativos avançados (POA), adsorção e desinfecção. Muitas vezes há uma

combinação de processos físicos e químicos, ocorrendo simultaneamente em uma única unidade de tratamento.

Os sistemas de tratamento de efluentes vêm apresentando grande desenvolvimento tecnológico. Porém, alguns desafios ainda devem ser superados, como a eficiente remoção de micropoluentes (contaminantes de preocupação emergente) e de toxicidade. Em pesquisa realizada em uma indústria de cosméticos de pequeno porte foi constatada elevada toxicidade aguda para o microcrustáceo *D. similis* e toxicidade crônica para o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e a alga verde *Raphidocelis subcapitata* em amostras do efluente tratado por processo físico-químico de coagulação/floculação. Após a aplicação da metodologia de AIT, a toxicidade do efluente estudado foi relacionada à presença de compostos orgânicos apolares ou moderadamente polares, voláteis ou subláteis e suspensos, o que pôde ser correlacionado com elevados teores de matéria orgânica, sólidos em suspensão totais e surfactantes (MELO et al., 2013).

Esses resultados obtidos pela aplicação da metodologia de AIT, assim como resultados de demais pesquisas científicas consultadas em revisão bibliográfica, foram pilares para definição das técnicas de tratamento consideradas nesta pesquisa. Apesar de se observar resultados promissores nas pesquisas relacionadas ao tratamento de efluentes de indústrias de cosméticos baseados em POAs, ainda há limitada aplicabilidade em escala real para tratamento de efluentes industriais. Portanto, foram avaliadas técnicas físico-químicas mais consolidadas e que pudessem ter maior aceitação pelas indústrias de pequeno porte, quais sejam: coagulação/floculação, processo de separação por membranas (PSM) e combinações dessas técnicas com processo de adsorção em CAP.

O processo físico-químico de coagulação e floculação é comumente empregado para tratamento de efluentes líquidos em indústrias de cosméticos de pequeno porte, como verificado pela análise de processos junto ao órgão ambiental. Essa técnica é utilizada principalmente quando o processo de sedimentação não é viável, devido à presença de partículas extremamente finas (coloides) que não possuem velocidade de sedimentação significativa. A coagulação consiste no processo de desestabilização química das partículas coloidais e em suspensão, pela adição de agentes coagulantes e, ou polímeros. É um processo rápido, que ocorre nas unidades de mistura rápida, ou seja, com elevado gradiente de velocidade. A coagulação permite que partículas de pequenas dimensões se combinem formando agregados maiores, na etapa de floculação. Esses agregados são então mais facilmente removidos em processos de separação sólido-líquido, como a sedimentação ou flotação. Existem quatro mecanismos diferentes de coagulação: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização de cargas, varredura e adsorção e formação de pontes. A desestabilização pode ocorrer tanto por meio de um mecanismo ou pela combinação de mecanismos distintos. A predominância de um mecanismo de coagulação depende do coagulante usado e sua dose, do valor do pH de coagulação, das características do efluente, da carga e da concentração das partículas. A floculação é o segundo estágio do processo, onde as partículas desestabilizadas são colocadas em contato para a formação de flocos. O gradiente de velocidade deve ser suficiente para que ocorra a colisão entre as partículas e

formação dos flocos, porém controlada para não romper os flocos formados (METCALF; EDDY, 2003).

Os coagulantes mais comumente empregados para tratamento de água e de efluentes são o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, mas o cloreto de polialumínio (PAC) vêm tendo grande aceitação (SANTOS, 2014). Para auxiliar a coagulação pode-se empregar, juntamente com o coagulante, polímeros orgânicos sintéticos ou naturais, de cadeias moleculares longas. Os polímeros podem ser classificados de acordo com sua carga como catiônicos, aniônicos, não iônicos ou anfóteros. Além de atuarem como produtos auxiliares no processo, os polímeros podem ainda ser empregados como coagulantes primários. (METCALF; EDDY, 2003; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A sedimentação é o processo no qual ocorre a remoção de partículas em suspensão pela ação da gravidade. Portanto, essas partículas devem ter peso específico maior que do líquido. A sedimentação ocorre de formas distintas, dependendo das características das partículas em suspensão e também de sua concentração. Outro método para separação dos flocos gerados é a flotação, que é empregada para separar partículas suspensas ou materiais oleosos de uma fase líquida pela introdução de pequenas bolhas de gás, normalmente o ar. Essas bolhas se aderem à superfície das partículas, resultando em um agregado cuja densidade é menor que a do líquido e, portanto, sobe à superfície do mesmo, podendo ser coletada em operação de raspagem superficial (VARGAS, 2004).

O processo de flotação pode ser classificado de acordo com o método de produção das bolhas, citando-se como exemplo a eletroflotação, a flotação por ar disperso e a flotação por ar dissolvido. Nessa última configuração, as bolhas são produzidas pela supersaturação do líquido pelo ar, que é injetado na entrada de uma câmara de saturação. Quando o líquido é exposto a condições atmosféricas, ocorre a redução da pressão, provocando o desprendimento do ar na forma de minúsculas bolhas, que se aderem às partículas em suspensão, carreando-as para a superfície. Na flotação por ar dissolvido, quanto menor o tamanho médio das microbolhas de ar geradas no interior do flotador, mais eficiente será o processo, pois maior será a probabilidade de colisão entre as bolhas de ar e os flocos em suspensão e maior também a chance de se ter uma ligação mais estável entre as microbolhas e os flocos. A flotação por ar dissolvido pode promover o arraste de substâncias voláteis e a oxidação de íons metálicos dissolvidos e produz lodo concentrado na superfície do flotador, com elevado teor de sólidos. Porém, é um sistema de maior complexidade quando comparado à sedimentação (REALI, 1991; AISSE et al., 2001).

Uma alternativa que pode ser aplicada como tratamento único de efluentes ou combinados com outros processos físicos, químicos ou biológicos, sendo técnica promissora para alcançar padrões de qualidade para reuso de efluentes é o PSM. Ele baseia-se na operação de filtração, onde a membrana é a barreira seletiva que separa o efluente em duas parcelas: permeado e concentrado. O permeado é a parcela que passa pela membrana e o concentrado é o que fica retido pela membrana, enriquecendo o soluto. Os PSMs incluem membranas de microfiltração

(MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) (Figura 3) e podem ser classificados de diferentes formas, baseando-se no tipo de material utilizado na fabricação das membranas, natureza da força motriz, mecanismo de separação e tamanho dos poros. Porém, o processo não depende somente das características da membrana, mas também da temperatura, pressão, velocidade e concentração do efluente a ser tratado (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

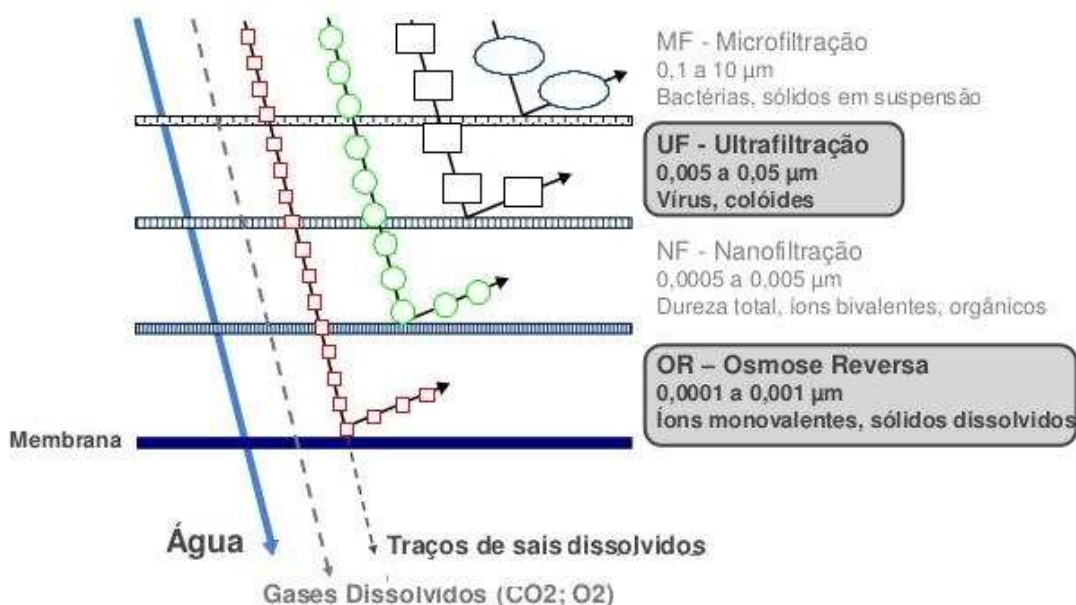


Figura 3: Processo de Separação por Membranas (Vallero, 2012).

Um problema associado ao PSM é o declínio do fluxo através da membrana, conhecido como incrustação. Para seu controle ou minimização pode ser realizado o pré-tratamento dos efluentes, a retrolavagem (limpeza física) e a limpeza química das membranas. Devido às diferentes características dos mais variados tipos de efluentes, é recomendada a realização de estudos em escala piloto para o emprego dessa técnica e seleção do melhor tipo de membrana para determinada aplicação (METCALF; EDDY, 2003).

Finalmente, a adsorção é uma operação de transferência de massa do soluto (adsorvato) dissolvido no efluente para um meio adsorvente sólido. O processo ocorre em três fases distintas, do macrotransporte na solução, microtransporte da superfície para dentro dos microporos e a adsorção propriamente dita nos sítios disponíveis do adsorvente. Há diferentes tipos de adsorventes, como por exemplo o CAP, polímeros sintéticos e adsorventes à base de sílica. A capacidade de adsorção de diferentes materiais depende tanto das características do adsorvente e adsorvato, quanto de temperatura e pressão (METCALF; EDDY, 2003). A adsorção física ocorre quando a atração entre a superfície do sólido e moléculas adsorvidas é fraca, geralmente por ligações de van der Waals. Sendo assim, a adsorção possui natureza reversível. Por outro lado, no processo chamado quimissorção as forças de atração se dão devido a ligações químicas. É caracterizado por um forte grau de interação entre as moléculas do adsorvato e adsorvente, tornando-se mais dificilmente reversível (GUPTA et al., 2009).

O objetivo deste capítulo foi o de apresentar os resultados das investigações da tratabilidade por processos físico-químicos de coagulação/floculação, separação por membranas (PSM) e combinações desses com adsorção em CAP para efluentes de indústrias de cosméticos capilares para redução de toxicidade.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostragens e delineamento experimental

Três campanhas (C1, C2 e C3) para coleta de amostras simples foram realizadas nas duas indústrias de cosméticos capilares caracterizadas no segundo capítulo desta tese, Ind.A e Ind.B. Objetivou-se investigar, em escala de bancada, a tratabilidade dos efluentes brutos pelas técnicas de coagulação/flotação, filtração por membranas e sistemas combinados dessas técnicas com adsorção em CAP. Em cada campanha foram coletados aproximadamente 150 litros de efluente bruto, transportados em galões de polietileno de 50 litros, totalmente preenchidos e devidamente identificados. Na recepção das amostras no LESA/UFV os efluentes foram peneirados, para remoção de sólidos grosseiros, e devidamente homogeneizados.

Para a Ind.A foram ainda realizadas duas campanhas preliminares (CP), para verificação da viabilidade de aplicação do PSM para os efluentes brutos e para avaliação e otimização do sistema de tratamento físico-químico implantado no empreendimento (detalhado no item 2.1 do segundo capítulo deste documento). Para isso, foram coletados efluentes em três pontos ao longo do sistema de tratamento, quais sejam: entrada do sistema (efluente bruto - EB), saída do tanque de reação (efluente tratado, antes do filtro de carvão ativado - ET) e após filtro de carvão ativado (efluente tratado final – ETf). Os demais códigos adotados neste trabalho, para indicar os diferentes tratamentos avaliados, estão definidos no Quadro 6.

No fluxograma da Figura 4 é apresentado o delineamento experimental adotado para a investigação da tratabilidade por processos físico-químicos dos efluentes de ambas as indústrias, sendo as metodologias adotadas especificadas nos itens 2.2 a 2.5.

Quadro 6: Códigos adotados para indicar os diferentes tratamentos avaliados

Código	Descrição do efluente
EB Ind.A EB Ind.B	Efluentes brutos, indústrias A ou B
UF _a Ind.A, UF _a Ind.B	Efluente da indústria A ou B, após ultrafiltração com membranas de fibra oca (PAM) em módulo submerso
UF _f Ind.A UF _f Ind.B	Efluente da indústria A ou B, após ultrafiltração com membranas tubulares (PCI membranes)
NF Ind.A NF Ind.B	Efluente da indústria A ou B, após nanofiltração
FQ _{Al} Ind.A	Efluente da indústria A após tratamento físico-químico convencional (coagulação/floculação/decantação); Al ₂ (SO ₄) ₃ como coagulante
FL _{Al} Ind.A	Efluente da indústria A após tratamento físico-químico (coagulação/floculação) e flotação por ar dissolvido; Al ₂ (SO ₄) ₃ como coagulante
FQ _{PAC} Ind.A	Efluente da indústria A após tratamento físico-químico convencional; cloreto de polialumínio como coagulante
FL _{PAC} Ind.A	Efluente da indústria A após flotação por ar dissolvido; cloreto de polialumínio como coagulante

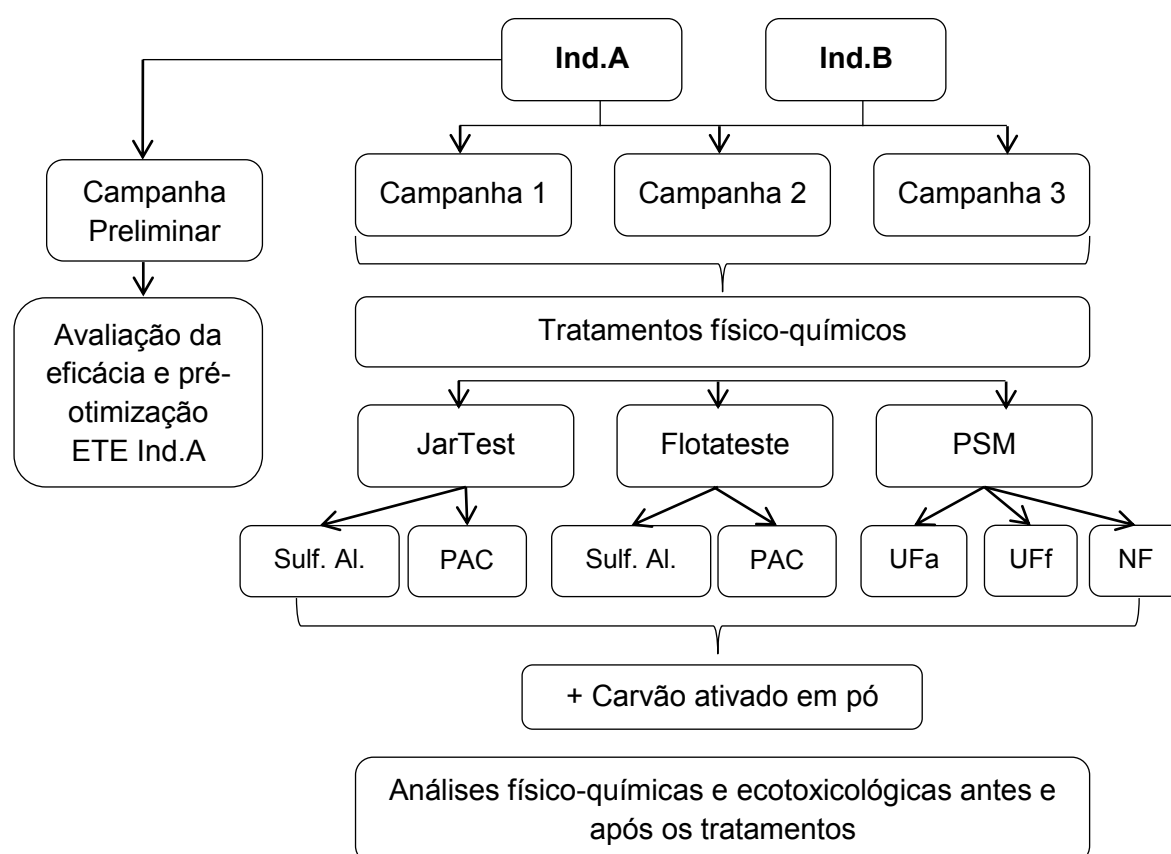


Figura 4: Delineamento experimental para investigação da tratabilidade dos efluentes brutos da Ind.A e Ind.B por processos físico-químicos.

2.2 Processos de Coagulação e Floculação

Os testes de jarros foram realizados em equipamento da marca Milan, modelo JT-203, sendo adotado tempo de mistura rápida de 60 segundos a 120 rpm (110 s^{-1}), seguido de tempo de floculação de 15 minutos a 50 rpm (30 s^{-1}) e 45 minutos para decantação dos flocos, sem agitação. Quando necessário, os valores de pH e alcalinidade foram ajustados imediatamente antes da mistura rápida, quando então foram adicionados os coagulantes. Auxiliares de coagulação foram misturados lentamente à solução dos jarros ao final do tempo de mistura rápida. Para a caracterização dos efluentes tratados foram coletadas amostras através das mangueiras dos jarros ou por meio de sucção, dependendo das características do lodo gerado.

Para comparação com o processo de sedimentação, foram realizados ensaios de flotação no equipamento Flotateste da marca Nova Ética, modelo 218/LDB, do Laboratório de Papel e Celulose da UFV. O flotatestes é composto por uma câmara de saturação e um conjunto de três jarros de acrílico, de dois litros cada. Em cada um dos jarros há um pequeno orifício em sua base para entrada de água saturada com ar para a flotação. A câmara de saturação (Ethik Technology, modelo 218-3) contém uma entrada de água e uma de ar comprimido, além de um manômetro e válvula reguladora de pressão. Os parâmetros fixados para a realização dos ensaios de flotação foram pressão de saturação de cinco bar e tempo de saturação do ar na câmara de saturação de 15 minutos, além da adoção das mesmas configurações de tempo e velocidade para as etapas de mistura rápida e floculação dos testes de jarros. Esses valores foram fixados para todos os ensaios, uma vez que não se objetivava a otimização de parâmetros de mistura rápida, floculação e sedimentação, e sim a otimização dos aspectos químicos envolvidos na interação entre o coagulante e a fase líquida, para redução de matéria orgânica e toxicidade. Deste modo, apesar de não ter sido realizada a otimização do processo como um todo, os resultados experimentais obtidos puderam ser comparados entre si, pois as condições operacionais foram mantidas constantes. Como insumos para o processo de coagulação foram avaliados os produtos detalhados a seguir:

- Sulfato de alumínio isento de ferro
Fabricante: Quimisa S/A
Especificações: Líquido amarelado a acastanhado, inodoro; pH > 2; densidade 1,32 g/mL; > 47 % de sulfato de alumínio; ~ 7,5 % alumina (Al_2O_3); < 2 % ácido sulfúrico; <51 % água
- Cloreto de polialumínio – PAC 9090/18
Fabricante: Colina Química Nacional Ltda.
Especificações: Aparência límpida; solução amarela; pH 4,09; densidade $1,36 \text{ g/cm}^3$; 23,5 % cloreto; 16,95 % alumina (Al_2O_3) e 0 % HCl livre
- Polímero aniônico W 1010
Fabricante: Quimisa S/A

Especificações: Polímero aniônico de alto peso molecular, em forma de cristais granulados brancos; pH (solução a 1 %) 5,5 - 6,5; produto em pó com 100 % de ingredientes ativos

➤ Polímero catiônico M 1009

Fabricante: Quimisa S/A

Especificações: Polímero catiônico de médio peso molecular, em forma de cristais granulados brancos; pH (solução a 1 %) 5,5 - 6,5; produto em pó com 100 % de ingredientes ativos

Para ajustes de pH e alcalinidade foram empregadas soluções de cal (óxido de cálcio, CaO) e ácido clorídrico (HCl). Soluções-estoque, tanto de sulfato de alumínio quanto de PAC, foram preparadas mantendo a mesma concentração de alumina (1,56 % Al₂O₃), permitindo comparação entre as doses empregadas. Para os polímeros, foram preparadas soluções-estoque de 1 g/L de concentração, sendo que em maiores concentrações tornava-se inviável a manipulação e quantificação da solução, devido à sua viscosidade. As concentrações das soluções-teste não foram variadas.

Ensaio exploratório foram realizados para a otimização do processo de coagulação/floculação, avaliando inicialmente somente o emprego de um dos coagulantes (sulfato de alumínio ou PAC) ou somente de polímeros aniônicos ou catiônicos, atuando como coagulantes primários, em diferentes doses, com e sem ajuste de pH. Em seguida foi avaliado o desempenho do coagulante (sulfato de alumínio ou PAC) associado ao polímero (aniônico ou catiônico), também verificando diferentes faixas de pH, doses de polímeros e de coagulantes.

Para os ensaios exploratórios foram avaliados os parâmetros pH, alcalinidade e turbidez (esse último ao final do processo). As melhores configurações para ambos os coagulantes, considerando maior redução de turbidez e melhor aspecto do lodo, foram repetidas em triplicata para produção de volume suficiente de amostra para realização de análises físicas, químicas e ecotoxicológicas, como detalhadas no item 2.5 deste capítulo. As condições otimizadas foram também empregadas para o processo de coagulação/floculação seguida por flotação, no equipamento flotateste. A quantificação do lodo produzido, pela medida direta de seu volume, foi realizada em todos os testes finais.

O tratamento físico-químico adotado pela Ind.A foi simulado em laboratório por meio de teste de jarros com o efluente bruto coletado em campanha preliminar, sendo ainda avaliadas variações dos produtos e doses empregadas na indústria (Tabela 9). Simulação do tratamento adotado pela Ind.A também foi realizado no equipamento Flotateste.

Tabela 9: Produtos e doses empregadas no teste de jarros realizado para o efluente bruto da Ind.A, coletado em campanha preliminar

Produtos	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5	Jarro 6
Aquapolitec (mL/L)	0,6	0,3	0,3	-	0,6	-
Cal e sulfato de alumínio (g/L)	0,4	0,2	0,4	0,4	-	-
Aquapoll (mL/L)	0,6	0,3	0,3	-	-	0,6

Como descrito anteriormente, o produto comercial Aquapolitec é composto por uma mistura de sulfato de alumínio, polímero catiônico, estabilizante e veículo; e Aquapoll, constituído por poliacrilamidas condensadas de característica aniônica de alto peso molecular e alta carga iônica. No Jarro 1 foi repetida condição adotada na indústria, como controle do ensaio realizado em laboratório. Para os demais jarros, foram realizadas variações dos produtos e doses, buscando melhoria do sistema, porém sem alterações drásticas do tratamento já adotado.

Para quantificar as forças repulsivas entre os coloides do efluente bruto da Ind.B, coletado na segunda campanha, foi realizada a medida do potencial elétrico entre a superfície externa das camadas compactas dos coloides e o meio líquido, conhecido como potencial zeta (METCALF; EDDY, 2003). A medida foi realizada com variações do pH da amostra, em equipamento Zetasizer (Malvern Instruments), do Departamento de Engenharia de Alimentos da UFV.

2.3 Processos de Separação por Membranas

Foram avaliados desempenhos de três tipos distintos de membranas (Quadro 7). Os testes foram realizados no Laboratório de Resíduos, do Departamento de Engenharia Florestal, mantendo-se pressão constante e medindo a vazão do permeado a cada 15 minutos, por um período de uma hora.

Devido ao risco de entupimento da bomba do sistema de membranas tubulares, os efluentes brutos de ambas as indústrias foram submetidos a adicional pré-filtração em peneira com abertura não superior a um milímetro. Antes e após a filtração das amostras de efluente bruto foi monitorada a vazão dos sistemas filtrando somente com água, para indicação da incrustação das membranas durante o processo de filtração com as amostras. Os testes foram realizados sem retrolavagem das membranas.

Quadro 7: Especificações das membranas empregadas em testes de tratabilidade com efluentes brutos das indústrias de cosméticos Ind.A e Ind.B

	Módulo	Diâmetro médio de poros	Material	Fabricante	Área superficial (m ²)	Temperatura máxima de operação (°C)	Faixa de pH	Pressão de trabalho adotada (bar)
Ultrafiltração (UFa)	Submerso / Fibra oca	0,05 µm	Polimérica sintéticas	PAM	0,5	-	-	-0,5
Ultrafiltração (UFf)	Tubular	~0,003 µm 4.000 Da	Poliétersulfona modificada	PCI Membranes	0,1	65	1 - 14	10
Nanofiltração (NF)	Tubular	~0,00065 µm* 75 % CaCl ₂	Poliamida	PCI Membranes	0,1	60	1,5 - 9,5	10

*Log (Å) = -0,0985 + 0,4459 * log (Da);

1 Å = 0,0001 µm

Como indicado na Figura 3, o módulo de ultrafiltração de fibra oca (PAM) é composto por membranas com diâmetro médio de poros que se aproximam da faixa de microfiltração, enquanto que as membranas tubulares de ultrafiltração (PCI Membranes) apresentam porosidade mais semelhante a de membranas de nanofiltração.

2.4 Sistemas Combinados com Adsorção por Carvão Ativado em Pó

Efluentes provenientes de tratamentos em escala de bancada por coagulação/floculação e, ou PSM de ambas as indústrias foram selecionados para análise de tratamento combinado com CAP, de acordo com disponibilidade de volume de amostra.

A combinação dos tratamentos teve como objetivo a redução da matéria orgânica solúvel e toxicidade remanescente. Para a realização do estudo de adsorção foram adicionadas diferentes quantidades de CAP (características no Quadro 8) nas amostras de efluentes, sendo a solução mantida em erlenmeyers de 250 mL sob agitação suave em mesa agitadora (Marca Nova Ética, Modelo 109) por período de até 48 horas com controle de temperatura a 22 ± 2 °C. Ao final do teste, as amostras foram filtradas em papel qualitativo e em membrana de 0,45 μm , para remoção do carvão ativado, e os parâmetros DQOs, COD e toxicidade quantificados.

Quadro 8: Características técnicas do CAP, do fornecedor H2o Pro (São Paulo, SP), empregado para ensaios de adsorção

Número de Iodo	CA mínimo 700 (mg I ₂ /g)
Aspecto	Pó preto e fino
pH	Alcalino
Teor de umidade	Máximo 10 %
Densidade aparente	0,20 a 0,75 (g/cm ³)
Teor de cinzas	Máximo 10 %
Granulometria	(Mesh ASTM) 50/70 % passante na malha 325 mesh (44 μm)

Para os testes de adsorção, primeiramente foram definidas as doses ótimas de CAP para cada uma das amostras testadas (provenientes do ensaio de jarros, flotatestes e, ou membranas). Foram também, para amostras da primeira e segunda campanha, realizados estudos da cinética de adsorção. Finalmente, foram avaliadas as reduções de matéria orgânica e toxicidade, nas condições otimizadas.

2.5 Análises de Parâmetros Físicos, Químicos e Ecotoxicológicos

O desempenho tanto do sistema de tratamento implantado na Ind.A quanto dos testes em escala de bancada com efluentes das Ind.A e Ind.B foi verificado pela análise dos parâmetros físicos e químicos pH, condutividade elétrica, turbidez, DQOt, DQOs, COD e O&G. As metodologias adotadas para as análises estão especificadas no item 2.2 do segundo capítulo deste documento, sendo as mesmas conduzidas no LESA/UFV, a exceção do parâmetro O&G, realizado pelo Laboratório Analag, localizado no município de Viçosa, MG. Devido à indisponibilidade de equipamento para análise cromatográfica, não foram quantificados surfactantes.

A redução da toxicidade pelos tratamentos selecionados foi verificada por meio de testes de toxicidade aguda com o microcrustáceo *D. similis*. Sempre que necessário, ou seja, quando não detectada toxicidade aguda na amostra frente ao organismo *D. similis*, testes de toxicidade crônica com o organismo-teste *C. dubia* foram realizados. O lodo gerado nos tratamentos de coagulação/floculação também foi avaliado em relação à toxicidade frente aos organismos-teste *D. similis* e *Hyalella azteca*.

Como controles, foram realizados testes de toxicidade aguda com os organismos *D. similis* e *H. azteca*, diluindo os insumos utilizados nos testes finais de coagulação/floculação em água de cultivo. E, para avaliar a possibilidade do CAP passando pela membrana de 0,45 µm ser fonte de toxicidade para os organismos-teste, foi realizado ainda controle pela adição da mesma dose otimizada de CAP, substituindo as amostras por água de cultivo. Todos os demais procedimentos adotados nos ensaios com as amostras foram replicados, ou seja, tempo de contato do CAP em solução com agitação e posterior filtração em papel qualitativo e membrana de 0,45 µm, para remoção do carvão ativado. Todos os testes de toxicidade foram realizados na Sala de Ecotoxicologia do LESA e seguiram as metodologias apresentadas no item 2.3 do capítulo 2 deste documento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Campanhas Preliminares Ind.A

Os resultados da avaliação do desempenho do tratamento físico-químico de efluentes adotado pela Ind.A, realizada em campanha preliminar, estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 : Resultados da campanha preliminar na Ind.A, para verificar desempenho do sistema de tratamento de efluentes implantado

Parâmetros	EB	ET	ETf
pH	7,1	9,6	9,4
Cond. elétrica (µs/cm)	255	795	790
DQOt (mg/L)	7.268	2.083	2.002
Tox. aguda - <i>D. similis</i>	<0,02	39,05	57,96
CE(I)50;48h (%)		(27,87-54,71)	(52,23-64,33)
Tox. crônica - <i>C. dubia</i>		5 / 0,1	5 / 0,1
CEO(I)/CENO(I) (%)			
Tox. crônica - <i>C. dubia</i>		2,50	5,71
CI(I)50;168h (%)		(1,69-3,02)	(4,19-7,38)
O&G (mg/L)	3.279	<10	<10

EB: Efluente bruto

ET: Efluente tratado, antes do filtro de carvão ativado

ETf: Efluente tratado final

Células vazias: análises não realizadas

O efluente bruto apresentou-se neutro, com elevação do pH e também da condutividade elétrica após o tratamento físico-químico realizado no empreendimento, devido aos insumos utilizados. Foi alcançada 72,5 % de redução de DQOt, o que ainda representa um elevado teor de matéria orgânica no ponto de lançamento (2.000 mg/L). Houve eficiente remoção de O&G. O efluente tratado apresentou-se moderadamente tóxico, pelo resultado do teste de toxicidade aguda com *D. similis*. Apesar da redução da toxicidade aguda, o efluente final ainda apresentou toxicidade crônica, com efeito na reprodução (CI(I)50;168h) para *C. dubia* em concentração de 5,71 %. Comparando as amostras antes e após o filtro de carvão ativado instalado na indústria, detectou-se redução da toxicidade aguda em 18,9 %. Entretanto, essa etapa não foi efetiva na redução da toxicidade crônica da amostra e tampouco da matéria orgânica. Ressalta-se, porém, que o filtro instalado no empreendimento pode não ter recebido a manutenção adequada, o que prejudicaria o seu desempenho para redução de matéria orgânica.

Estimando-se a vazão do efluente em 0,05 m³/s, e pelo resultado da toxicidade aguda obtido na saída do tratamento, após o filtro de carvão ativado (58 %, Tabela 10), para não causar impacto em corpo receptor enquadrado como classe 2, o mesmo deve contar com vazão de referência (Q_{7,10}) maior que 0,8 m³/s, de acordo com o estabelecido pela Resolução Conama N°430 (2011) e explicitado no primeiro capítulo (ver Quadro 3 e Equação 1). Preferencialmente, considerando o resultado para toxicidade crônica (CENO 0,1 %, Tabela 10), a vazão de referência não deve ser inferior a 50 m³/s. Porém, para o devido controle e adequação à legislação vigente, se faz necessário a implementação de um plano de monitoramento na indústria abrangendo parâmetros ecotoxicológicos. Desta forma, com resultados médios consolidados para a toxicidade na saída da ETE e verificação da vazão do corpo receptor no ponto de lançamento, poderão ser tomadas as devidas ações, caso necessárias.

O teste de jarros realizado com a amostra da campanha preliminar (Figura 5), além de simular o tratamento da indústria no Jarro 1 também avaliou variações dos produtos empregados na indústria e suas doses (ver Tabela 9).



Figura 5: Final do teste de jarros realizado com amostra de efluente bruto (Ind.A) coletada em campanha preliminar.

A simulação em escala de bancada do tratamento adotado na Ind. A (Jarro 1, Tabela 11) resultou em valores muito semelhantes aos do efluente tratado na própria indústria (ET; Tabela 10), a exceção da toxicidade, que apresentou menor redução em escala de bancada.

Tabela 11: Resultados do teste de jarros realizado com amostra de efluente bruto (Ind.A) coletada em campanha preliminar

Parâmetros	EB	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5	Jarro 6
pH	7,1	8,6	8,7	10,5	10,6	5,4	6,2
Cond. elétrica (µS/cm)	255	792	591	747	650	469	297
Turbidez (UNT)	>800	95	6,3	60	55	6,3	90
DQOt (mg/L)	7.268	2.421	1.818	1.355	1.449	1.303	1.635
Tox. aguda <i>D. similis</i>	<0,02	3,2	15,0	<1	<1	14,9	<1
CE(I)50;48h (%)		(-)	(6,92-32,6)			(-)	

(-) sem intervalo de confiança calculável

O tratamento empregado no segundo jarro, onde foram aplicados os mesmos produtos com as doses reduzidas à metade, apresentou melhores resultados que o do primeiro jarro, inclusive para redução da toxicidade, revelando que pode haver uso de produtos na indústria superior ao necessário. Os tratamentos aplicados no terceiro, quarto e sexto jarros apresentaram toxicidade aguda superior em relação ao segundo jarro. Já a aplicação somente do produto Aquapolitec, no jarro 5, revelou resultados promissores, devendo ser reavaliada pela indústria a necessidade da aplicação dos demais produtos, após realização de número representativo de testes. Em todos os jarros observou-se, após a coagulação, tendência dos flocos em flutarem, provavelmente devido à oleosidade presente (Figura 5).

Os resultados para o teste no equipamento Flotateste, simulando tratamento adotado pela Ind.A com efluente bruto coletado em campanha preliminar (Tabela 12, Figura 6), apresentaram semelhanças no que se refere à remoção de O&G e valores para DQO, apesar de uma maior redução da turbidez e toxicidade aguda, além de maior compactação do lodo, quando da realização do flotateste.

Tabela 12: Resultados para flotateste realizado com amostra de efluente bruto (Ind.A) coletada em campanha preliminar

Parâmetros	EB	Efluente Flotateste*
pH	7,1	9,3
Cond. elétrica (µs/cm)	255	728
Turbidez (UNT)	>800	5,6
DQOt (mg/L)	7.268	2.378
Tox. aguda - <i>D. similis</i>	<0,02	38,89
CE(I)50;48h (%)		(-)
O&G (mg/L)	3.279	<10

* Valores corrigidos, considerando a diluição proporcional à vazão de recirculação de 10 %
(-) sem intervalo de confiança calculável



Figura 6: Flotatestes realizado com amostra de efluente bruto (Ind.A) de campanha preliminar.

Em relação ao processo de filtração por membranas (Tabela 13), a eficiência de redução de DQOt e turbidez foi de 67,9 % e 99,99 % para o efluente bruto, e de 29,6 % e 94 % para o efluente tratado, respectivamente, com valores absolutos para ambos os parâmetros similares nos permeados.

Tabela 13: Resultados dos testes com membranas de ultrafiltração em módulo submerso realizado para os efluentes bruto e tratado (coletado antes do filtro de carvão ativado) na Ind.A, em campanha preliminar

Parâmetros	EB	EB+UFa	ET	ET+UFa
pH	6,1	6,6	9,5	9,6
Cond. elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	334	381	712	705
Turbidez (UNT)	1.300	0,35	6,2	0,35
DQOt/s (mg/L)	11.132	3.574	4.301	3.027
Tox. aguda	0,76	NT	64,97	NT
<i>D. similis</i> CE(I)50;48h (%)	(0,4-1,41)		(59,6-70,8)	
Tox. crônica <i>C. dubia</i> CEO(I)/CENO(I) (%)		5 / 0,1	1 / 0,1	1 / -
Tox. crônica <i>C. dubia</i> CI(I)50;168h (%)		3,05 (0,10-4,54)	1,88 (0,58-3,35)	0,99 (0,75-5,68)
O&G (mg/L)	4.518	<10	<10	<10

EB: Efluente bruto

ET: Efluente tratado antes do Filtro de Carvão Ativado

NT: Não apresentou toxicidade aguda

Células vazias: análises não realizadas

Apesar do ainda elevado valor da DQO após a filtração, o tratamento se mostrou eficaz na remoção de O&G e toxicidade aguda. Porém, não houve redução da toxicidade crônica. Apesar de, para esta campanha preliminar não ter sido realizado controle da vazão da água antes e após o período da filtração com as amostras, para indicação da incrustação das membranas, verificou-se fluxo praticamente constante da amostra de efluente tratado (coletada antes do filtro do carvão ativado) e também para a amostra do efluente bruto no período analisado (Figura 7).

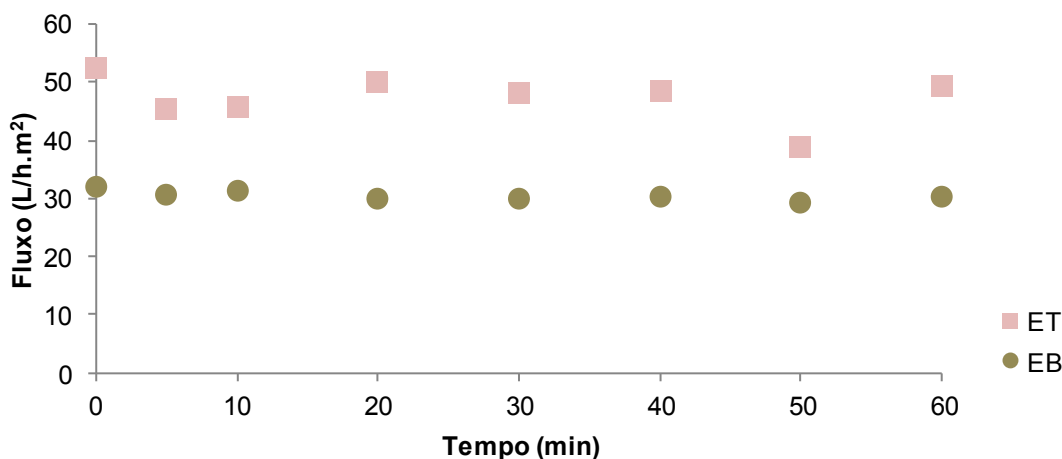


Figura 7: Fluxo de permeados de membrana de ultrafiltração em módulo submerso com efluente bruto (EB) e efluente tratado antes do filtro de carvão ativado (ET) da Ind.A, coletados em campanha preliminar.

Pela observação da qualidade dos permeados, em relação ao efluente bruto, assim como da manutenção do fluxo, optou-se por continuar a avaliação do PSM, inclusive com membranas de diferentes porosidades, com os efluentes brutos das Ind.A e Ind.B nas campanhas seguintes.

3.2 Processos de Coagulação e Floculação

Após realização dos ensaios exploratórios com efluentes das três campanhas da Ind.A foram obtidas condições ótimas para o processo de coagulação e floculação tanto para o coagulante sulfato de alumínio quanto para o PAC (Tabela 14). Não foram obtidos resultados positivos para coagulação e floculação da amostra empregando somente os polímeros, como coagulantes primários, e tampouco com o emprego somente dos coagulantes PAC e sulfato de alumínio, sem a associação com os polímeros.

Tabela 14: Condições otimizadas para o processo de coagulação/floculação para efluentes brutos da Ind.A provenientes de três campanhas (C1, C2, C3), com os dois coagulantes

Reagentes/pH	Coagulante*					
	Sulfato de alumínio			PAC		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
Sulfato de alumínio (mg/L Al ₂ O ₃)	15	150	50	-	-	-
PAC (mg/L Al ₂ O ₃)	-	-	-	10	150	25
Polímero catiônico (mg/L)	10	-	-	-	-	-
Polímero aniônico (mg/L)	-	15	50	10	30	20
pH	11,0	12,3	11,0	7,3**	12,0	8,0

*Soluções-estoque: 1,56 % Al₂O₃

**pH do efluente, sem adição de cal

Menores doses de coagulantes foram definidas para a primeira campanha, quando também foram registrados os menores valores de turbidez, DQOt e O&G no efluente bruto. Somente em associação com o sulfato de alumínio, na primeira campanha, obteve-se melhor resultado do polímero catiônico como auxiliar da floculação. A ação do polímero catiônico, neste caso, pode estar relacionada à adsorção com partículas negativas e consequente redução da dupla camada elétrica, resultando na agregação com os coloides. Nas demais campanhas, os polímeros catiônicos podem ter reagido com íons carregados negativamente em solução, como surfactantes aniônicos (empregados em maior quantidade em indústrias de cosméticos), formando ligações químicas que prejudicaram o seu desempenho. Os polímeros aniônicos podem ter atuado na formação de pontes partícula-polímero-partícula de forma mais eficiente, dado seu elevado peso molecular.

Pelas elevadas doses de coagulantes empregadas, principalmente na segunda e terceira campanha, e valores de pH, provavelmente o mecanismo de coagulação predominante foi o de varredura. Nesse mecanismo, devido a elevadas doses, o coagulante precipita na forma de hidróxido, sendo os coloides aprisionados no floco de precipitado metálico e então "varridos" do meio. Alguma neutralização de cargas pelo contato dos coloides carregados negativamente com espécies hidrolisadas do coagulante também podem ter ocorrido.

O PAC apresentou como vantagem a menor necessidade de ajuste do pH da amostra em comparação ao sulfato de alumínio. Esse coagulante atua em maiores faixas de pH pelo fato de que, durante a hidrólise, libera uma quantidade de ácido consideravelmente menor do que o sulfato de alumínio, provocando menor variação do pH do meio tratado ou menor consumo de alcalinizante. Porém, a cal também apresenta alguns efeitos positivos. Além de ajustar o pH e alcalinidade da amostra, pode atuar como auxiliar na coagulação e melhorar a sedimentação e estabilidade do lodo gerado. No entanto, o seu emprego pode acarretar no aumento do teor de sólidos do lodo em 20-30 % (EL-GOHARY et al., 2010). Cabe ainda observar que o incremento das doses de insumos leva à maior produção de lodo, gerando elevação dos custos tanto de aquisição dos primeiros como de disposição do segundo.

Para todas as campanhas, após os ensaios de coagulação e floculação (Tabela 15), valores de pH estiveram dentro do limite legal para lançamento. As temperaturas não apresentaram grande variabilidade entre as campanhas e mantiveram-se constantes para uma mesma campanha, não exercendo, portanto, influência no desempenho dos processos. Devido aos insumos empregados, houve incremento da condutividade elétrica das amostras após os tratamentos.

Em todas as campanhas observaram-se praticamente os mesmos valores para DQOs nos efluentes brutos, representando entre 29,6 e 54,6 % da DQOt. Apesar da redução da DQOt em até 76,5% (FQ_{A1}, C3), a porção solúvel da matéria orgânica ficou praticamente inalterada após os tratamentos, vide valores para DQOs e COD. Valores semelhantes para DQOt após tratamento realizado na Ind.A foram registrados em campanha preliminar (Tabela 10). Cavalcanti (2009), indica que o processo de coagulação permite a desestabilização das emulsões oleosas, pelo deslocamento dos surfactantes da interface água-óleo, em condições específicas de pH, pelos eletrólitos. À exceção do ensaio de jarros com PAC na segunda campanha, todos os tratamentos foram eficazes na quebra dessas emulsões oleosas e posterior remoção pelos processos de sedimentação ou flotação. Elevadas reduções de turbidez das amostras também foram alcançadas.

Em relação à toxicidade, todos os tratamentos, em menor ou maior grau, promoveram a redução (mas não remoção) da toxicidade aguda frente à *D. similis*. Comparativamente ao resultado obtido no tratamento realizado pela própria indústria na campanha preliminar (CE(I)50;48h de 39%), obteve-se, em escala de bancada, média inferior, de 31,6 % referente aos 12 tratamentos otimizados realizados (quatro por campanha). Tal fato pode ser devido à injeção de ar comprimido, vindo de tubulações perfuradas nas laterais do reator, para a agitação dos efluentes nos processos de mistura rápida e mistura lenta no tratamento realizado na indústria. Esse processo pode promover maior volatilização e, ou oxidação de compostos responsáveis pela toxicidade da amostra.

O lodo gerado pelo processo de flotação apresentou menor volume do que o dos ensaios de jarros, para todos os tratamentos. Entre os coagulantes, o volume de lodo gerado pelo PAC foi inferior ou igual ao gerado pelo sulfato de alumínio. Foi observada ainda a transferência da toxicidade da fase líquida para o lodo. Os organismos-teste *D. similis* e *H. azteca* apresentaram sensibilidade semelhante e elevada para os lodos de diferentes tratamentos. Destaca-se aqui que em nenhum dos testes de controle realizados com os organismos *D. similis* (C2 e C3) e *H. azteca* (C2), com as doses otimizadas dos insumos utilizados diluídos em água de cultivo, foi detectada toxicidade aguda. Portanto, infere-se que os insumos empregados nos tratamentos não foram responsáveis pela toxicidade das amostras.

Tabela 15: Resultados das três campanhas de ensaios de jarros e flotatestes otimizados para a Ind.A

Parâmetros	C1					C2					C3				
	EB	FQ _{Al}	FL _{Al} *	FQ _{PAC}	FL _{PAC} *	EB	FQ _{Al}	FL _{Al} *	FQ _{PAC}	FL _{PAC} *	EB	FQ _{Al}	FL _{Al} *	FQ _{PAC}	FL _{PAC} *
pH	7,3	7,6	8,5	7,1	7,2	11,4	7,0	7,4	7,4	8,5	4,9	6,4	8,6	6,5	8,4
Temperatura (°C)	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	24,7	24,7	24,7	24,7	24,7	22,7	23,8	22,7	23,8	22,7
Alcalinidade total (mg/L CaCO ₃)	28,1	55,1	31,4	20,5	17,4	150,3	35,7	36,9	37,0	43,5	22,7	84,1	114,2	94,4	120,2
Cond. elétrica (µS/cm)	187	285	305	211	224	486	988	982	854	898	280	723	823	596	695
Turbidez (UNT)	380	0,95	1,6	1,1	4,0	900	2,3	2,8	3,5	2,3	1.200	2,0	12	10	19
DQOt (mg/L)	4.748	2.722	2.529	2.312	2.520	6.768	2.068	2.055	2.118	2.182	8.353	1.961	1.993	2.055	2.159
DQOs (mg/L)	2.591	2.118	2.218	1.840	2.071	2.468	1.895	1.855	1.839	1.822	2.470	1.755	1.891	1.843	2.006
COD (mg/L)	791	736	767	743	774	667	603	592	604	595	545	465	507	495	526
O&G (mg/L)	683	<10	<10	<10	<10	1.595	<10	<10	723	<10	2.063	<10	<10	<10	<10
Tox. aguda – <i>D. similis</i>	0,77	37,5	15,0	41,8	26,5	0,29	69,0	63,6	14,9	48,2	0,16	21,8	14,7	10,5	16,2
CE(l)50;48h (%)	(0,54-1,10)	(30,9-45,6)	(11,2-19,9)	(33,9-51,4)	(22,4-31,4)	(0,21-0,41)	(65,2-73,1)	(52,6-76,9)	(12,6-17,5)	(40,2-57,9)	(-)	(18,9-25,3)	(13,7-15,7)	(9,19-12,0)	(13,7-19,2)
Volume lodo (mL/L)		75	65	50	42		274	132	274	99		627	227	627	227
Tox. aguda lodo - <i>D. similis</i>		<0,25	0,26	0,31	<0,25			<0,23		<0,23		<0,5	<0,4	<0,5	<0,4
CE(l)50;48h (%)			(-)	(-)											
Tox. aguda lodo - <i>H. azteca</i>		<0,25		<0,25				<0,23		<0,23		<0,5	<0,4	<0,5	<0,4
CL(l)50;48h (%)															

FQ_{Al}: Ensaio de jarros com sulfato de alumínioFL_{Al}: Flotatestes com sulfato de alumínio

* Valores corrigidos, considerando a diluição proporcional à vazão de recirculação

Células vazias: análises não realizadas

(-) sem intervalo de confiança calculável

Na Figura 8 estão apresentados os valores médios das três campanhas realizadas para os parâmetros DQOt, DQOs, COD e toxicidade aguda (em UT) após os diferentes tratamentos por coagulação/floculação das amostras, assim como as porcentagens de redução em relação aos valores médios para os efluentes brutos. Vale ressaltar que, apesar das elevadas porcentagens de redução de toxicidade aguda após os tratamentos, as amostras tratadas ainda apresentaram toxicidade aguda moderada a muito tóxica (Tabela 15).

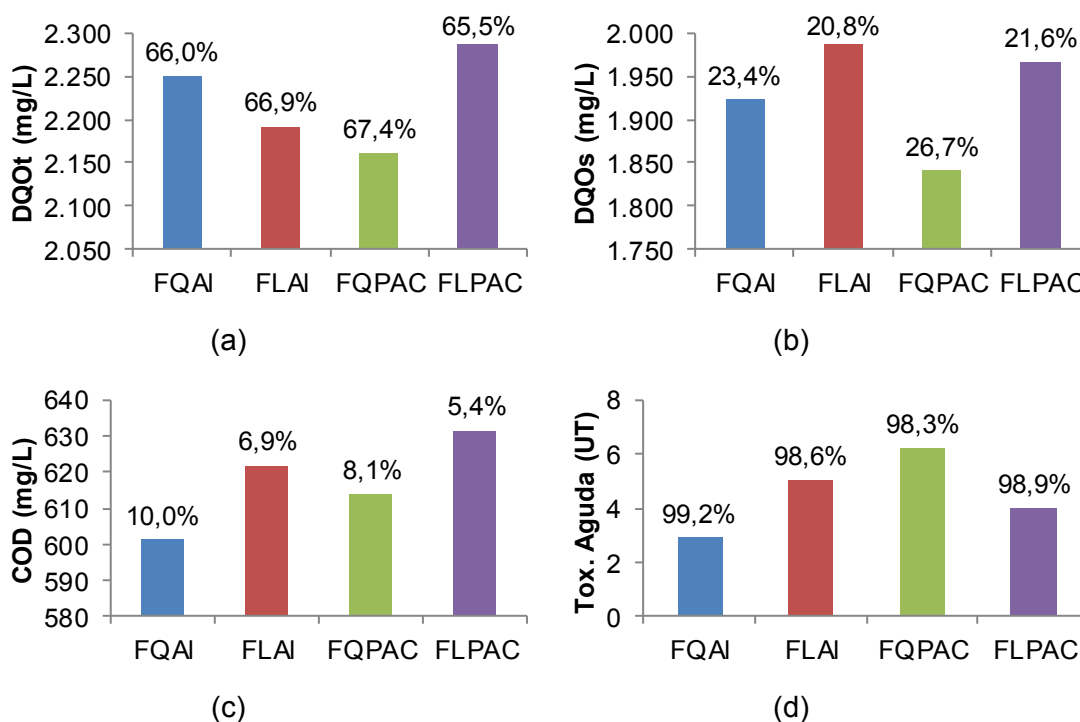


Figura 8: Valores médios das três campanhas realizadas na Ind.A após tratamentos de coagulação/floculação, para os parâmetros representativos de matéria orgânica (a,b,c) e toxicidade (d). As porcentagens de redução em relação aos efluentes brutos estão indicadas acima de cada uma das barras referentes aos diferentes tratamentos.

Com o emprego do coagulante sulfato de alumínio foram obtidas porcentagens de redução de até 66,9 % para DQOt, semelhantes àquelas reportadas por El-Gohary e colaboradores (2010) em estudo de pré-tratamento de efluentes de produtos de cuidados pessoais (PCP), de $76,7 \pm 9,9$ % para processo de coagulação seguida por sedimentação, e de $77,5 \pm 3,2$ % para processo de coagulação seguida por flotação, com dose ótima de 700 mg/L de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Bradai e colaboradores (2012) alcançaram porcentagens de redução de 43 % para surfactantes aniônicos e de 48 % para DQO com o emprego do mesmo coagulante para pré-tratamento de efluentes provenientes de uma indústria de cosméticos. Aloui et al. (2009) também obtiveram porcentagens de redução inferiores que as desta pesquisa, de 53,3 e 37,3 % para surfactantes aniônicos e DQO, respectivamente, pelo emprego do coagulante sulfato de alumínio no tratamento de efluentes de indústrias de cosméticos.

Com o emprego do PAC como coagulante, a DQOt foi reduzida em 67,4 % para condição otimizada obtida nesta pesquisa. Monsalvo et al. (2014) obtiveram, com o emprego do PAC associado a polímero catiônico no pré-tratamento de efluentes de indústria de cosméticos, eficiências de redução de 85 e 86 % para DQO e O&G, respectivamente, referentes a valores nos efluentes brutos de 36.000 mg/L e 1.700 mg/L.

De acordo com Perdigón-Melón et al. (2010), o processo de coagulação permite elevadas porcentagens de redução de carbono orgânico total (COT), porém a eficácia varia com a natureza dos compostos orgânicos, bem como com as propriedades da água, tais como a alcalinidade ou dureza. É mencionado ainda que os fenóis, em particular, dificilmente são removidos no processo de coagulação. Com o objetivo de melhorar a eficiência de redução das concentrações de fenol, o uso de processo Fenton após processo de coagulação foi proposto pelos pesquisadores. Os resultados obtidos indicaram que a combinação de ambos os processos reduziu significativamente a toxicidade do efluente bruto da indústria de cosméticos e aumentou sua biodegradabilidade.

No presente estudo obtiveram-se maiores porcentagens de redução de matéria orgânica (DQOt, DQOs e COD) e de toxicidade nos ensaios de jarros, comparados aos ensaios de flotação. Apesar dos custos calculados para implantação e funcionamento do sistema de coagulação seguida de flotação por ar dissolvido terem sido inferiores aos do sistema de coagulação seguida por sedimentação, de acordo como El-Gohary et al. (2010), é questionada a necessidade de implantação de sistema de flotação por ar dissolvido nas indústrias de pequeno porte avaliadas. Primeiramente pela maior complexidade do sistema, além da tendência natural de flotação das amostras analisadas e pela possibilidade do sistema de ar comprimido, como instalado na Ind.A para homogeneizar os efluentes dentro do reator, já facilitar o processo de flotação.

Dentre os coagulantes analisados, apesar da maior porcentagem de redução de COD e toxicidade aguda com sulfato de alumínio, seria indicado o emprego de PAC, visto as maiores reduções de matéria orgânica (DQOt e DQOs) e menores doses empregadas, além do fato da menor necessidade de ajuste do pH inicial da amostra. Pelos valores dos coagulantes sulfato de alumínio (R\$ 1,94/kg) e PAC (R\$3,50/kg), informados pelos respectivos fabricantes, observou-se (Tabela 16) que com o emprego do PAC os custos foram reduzidos em comparação ao sulfato de alumínio, considerando as porcentagens do composto ativo (Al_2O_3 – alumina) em cada um deles.

Tabela 16: Custos dos coagulantes empregados nos ensaios em escala de bancada, para cada uma das campanhas realizadas, considerando as diferentes doses empregadas

	Dose coagulante	Custo de coagulante por litro de efluente tratado (R\$/m³)
C1	Sulfato de alumínio – 15 mg/L Al ₂ O ₃	0,39
	PAC – 10 mg/L Al ₂ O ₃	0,21
C2	Sulfato de alumínio – 150 mg/L Al ₂ O ₃	3,88
	PAC – 150 mg/L Al ₂ O ₃	3,09
C3	Sulfato de alumínio – 50 mg/L Al ₂ O ₃	1,29
	PAC – 25 mg/L Al ₂ O ₃	0,52

Em nenhum dos ensaios exploratórios realizados com amostras da Ind.B houve formação de flocos. Testes exploratórios adicionais foram realizados com distintas configurações para faixas de pH, coagulantes e polímeros com diluição das amostras dos efluentes brutos, também sem sucesso. O tratamento adotado pela Ind.A, com o emprego dos produtos comerciais Aquapolitec e Aquapoll, com e sem diluição das amostras, tampouco foi efetivo para a coagulação e floculação das amostras da Ind.B. Por este fato, foi realizada, para a amostra coletada na segunda campanha, diluída a 25 %, a avaliação do potencial zeta (Tabela 17).

Tabela 17: Resultados para potencial zeta da amostra da segunda campanha da Ind.B, com variações de pH

pH	Potencial Zeta (mV)
2,7	-4,8
2,8	-13,6
3,3	-22,7
5,5*	-34,0
9,8	-45,1

* Valor do pH da amostra de efluente bruto, sem diluição

Observa-se tendência de redução do potencial zeta à medida que o pH da amostra foi reduzido. Porém, quando realizado novo ensaio de jarros em condições mais ácidas, tampouco foi possível a coagulação da amostra. Este fato indica a necessidade de projetos individualizados para sistemas de tratamentos de efluentes, visto que mesmo para efluentes provenientes de mesma tipologia industrial, com tecnologia de produção e emprego de matérias-primas semelhantes, não há necessariamente respostas similares aos tratamentos.

Cruz (2004) citou um trabalho realizado para o tratamento de efluentes de lavanderias no qual observou-se que concentrações de detergentes acima de 5 mg/L inibiam a coagulação e geravam dificuldades operacionais no processo de flotação. Foi afirmado ainda que o tratamento convencional por coagulação/floculação com sulfato de alumínio e poliacrilamida não é eficiente para remoção de agentes tensoativos utilizados durante a lavagem de roupas, sendo recomendada uma etapa de polimento por processo de adsorção para a remoção dos surfactantes residuais.

Pela caracterização dos efluentes gerados pelas Ind.A e Ind.B nas três campanhas realizadas (Tabela 2, Capítulo 2), observa-se valores médios dos parâmetros analisados mais elevados para a Ind.B. A DQO_t, por exemplo, foi 3,2 vezes superior na Ind.B. Observa-se ainda o emprego de determinadas matérias-primas somente na Ind.B (Quadro 5, Capítulo 2), como base perolada, ceramidas e colágeno, que podem levar à formação de emulsões mais estáveis, dificultando o processo de coagulação das amostras. Estudos mais detalhados, variando, por exemplo, a concentração das soluções dos coagulantes, devem ser realizados.

Processos de coagulação/floculação, apesar de sua complexidade, podem ser boa opção para o pré-tratamento dos efluentes de indústrias de cosméticos, desde que haja disponibilidade de mão de obra técnica especializada para realização de ensaios em sistemas pilotos, visto que a definição dos tipos e doses dos insumos a serem utilizados, dentre os demais parâmetros do processo, não é trivial e pode variar entre as diferentes bateladas de produção. Foi inclusive relatado pelo operador da ETE da Ind.A que muitas bateladas de tratamento não funcionavam como esperado, sendo o efluente descartado nesses casos em piores condições, sobrecarregando o filtro de carvão ativado.

3.3 Processos de Separação por Membranas

A utilização de PSM oferecem muitas vantagens para o tratamento de efluentes, não sendo necessária a adição de produtos químicos, permite a implantação de sistemas altamente automatizados, além de possibilitar o reuso do efluente tratado em diversos setores/atividades industriais, de acordo com a sua qualidade. Mas os estudos de aplicação dessa técnica de tratamento aos efluentes gerados em indústrias de cosméticos ainda merecem atenção, tanto pela avaliação dos mesmos associados a demais processos físico-químicos ou biológicos, ou como tratamento único. É importante observar que, assim como no tratamento por coagulação há a transferência de fase dos poluentes, nos PSM os poluentes tampouco são degradados, sendo gerado volume muito mais concentrado do que o efluente original, que não deve ser menosprezado quando da definição do projeto.

No Apêndice A encontram-se os gráficos com os dados para fluxo de água através das membranas de UFa, UFf e NF antes e após a filtração dos efluentes brutos da Ind.A e da Ind.B. A diferença entre o fluxo de água antes e após a passagem do efluente pelo sistema de membranas indica a tendência de incrustação em cada membrana, uma vez que a diminuição do fluxo causada pelo fenômeno de polarização por concentração não cessa quando se remove o efluente do sistema. O fluxo de água, antes dos tratamentos com os efluentes da Ind.B, foi inferior ao observado antes do tratamento da Ind.A, uma vez que os processos de filtração foram realizados sequencialmente, e primeiramente para a Ind.A.

A membrana de UFa operou em sistema submerso sem agitação, o que levou a valores de fluxos similares aos da membrana de NF, de porosidade muito inferior. Tanto as membranas de UFf quanto de NF operaram em sistemas tubulares e com alimentação tangencial, o que pode minimizar o efeito de incrustação (Figuras 9 a

11). À medida que os tamanhos dos poros são reduzidos, tanto pela comparação entre as membranas de UFf e NF, e também pelo fenômeno de incrustação ao longo do processo de filtração, há, conseqüentemente, uma resistência hidrodinâmica mais elevada, requerendo a aplicação de uma força motriz também mais elevada no caso de se desejar manter o fluxo constante de permeado. Observa-se, porém, que no teste com membrana de UFa, realizado em campanha preliminar, com efluente bruto da Ind.A, obteve-se fluxo praticamente constante ao longo do período de uma hora. Portanto, assim como observado para os ensaios de coagulação e floculação, as diferentes características das amostras entre as campanhas, como por exemplo a viscosidade, dificultam a definição da técnica de tratamento e ainda dos parâmetros operacionais.

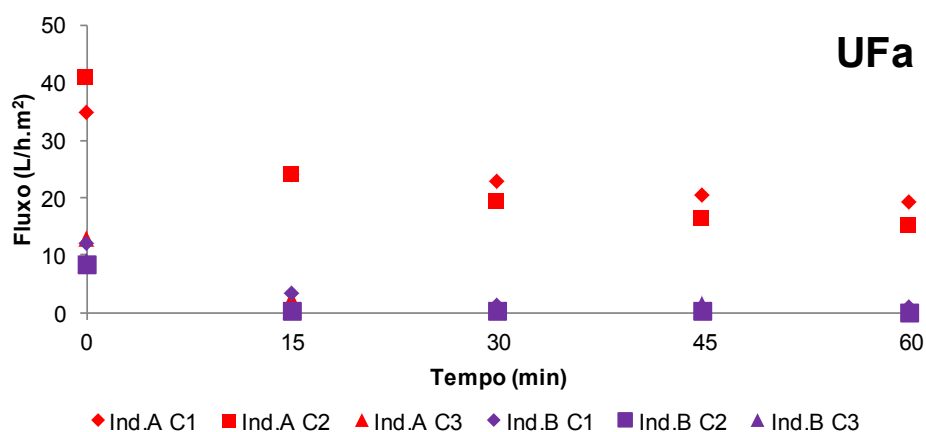


Figura 9: Fluxo de permeado na membrana de ultrafiltração em módulo submerso, para os efluentes das Ind.A e Ind.B.

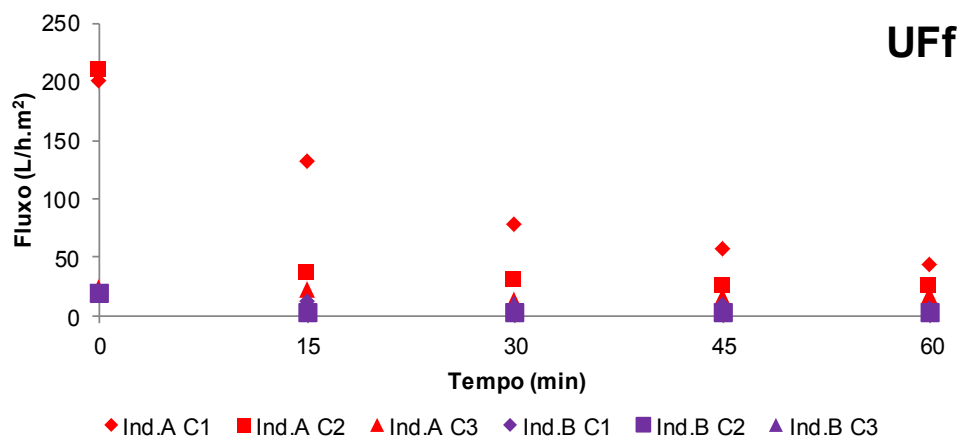


Figura 10: Fluxo de permeado na membrana tubular de ultrafiltração, para os efluentes das Ind.A e Ind.B.

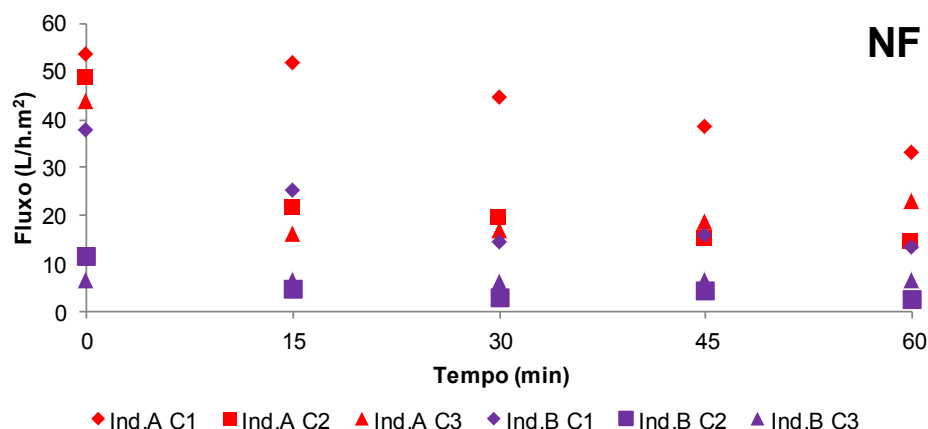


Figura 11: Fluxo de permeado na membrana de nanofiltração, para os efluentes das Ind.A e Ind.B.

Os fluxos de permeado da Ind.B foram sempre inferiores aos da Ind.A, provavelmente devido à incrustação já provocada pelo efluente da Ind.A e ainda pela maior viscosidade e concentração das amostras da Ind.B. Isso pode ser devido à maior pressão osmótica e ao maior acúmulo de moléculas do soluto na camada polarizada da membrana, aumentando sua espessura e, portanto, a resistência à permeação. O menor fluxo do permeado de efluente que do permeado de água evidencia que os efeitos de incrustação e polarização por concentração são significativos, mesmo no início do experimento, e este efeito tende a se intensificar à medida que a solução vai sendo concentrada.

O fluxo através da membrana também é influenciado por parâmetros como a temperatura, variação da viscosidade dinâmica da solução e velocidade da alimentação, esse último devido ao aumento da turbulência no sistema e consequente diminuição da espessura da camada polarizada. Outros parâmetros importantes são pH e força iônica, sendo que o efeito de cada um deles varia em função da solução de alimentação e da membrana utilizada. Eles influenciam, principalmente, na solubilidade dos componentes na alimentação, alterando as interações entre a solução e a membrana. Para minimização de tais inconvenientes, fabricantes de membranas têm concentrado esforços para o desenvolvimento de materiais que minimizem o efeito de incrustação, capazes de manter por um maior tempo o fluxo de permeado e rejeição de determinados compostos (NARBAITZ et al., 2013).

Apesar dos controles de vazão realizados com água antes e após o processo, e do próprio efluente durante o período de filtração (Figuras 6 a 8), o objetivo maior desta pesquisa era o de avaliar a qualidade do permeado em termos de redução de matéria orgânica e toxicidade, inclusive porque os estudos de fluxo devem ser realizados caso a caso, em escala piloto/real, considerando os diferentes parâmetros mencionados anteriormente (concentração do soluto, pH, temperatura, dentre outros) e processos de retrolavagem das membranas.

Em relação aos resultados das análises de parâmetros físicos, químicos e ecotoxicológicos (Tabelas 18 e 19) realizadas nos efluentes brutos e após os

processos de filtração, valores de pH e temperatura mantiveram-se praticamente constantes para uma mesma campanha. Reduções para valores de condutividade elétrica foram observados para as membranas de NF nas duas primeiras campanhas da Ind.A. Em todos os tratamentos houve eficiente remoção da turbidez e O&G, a exceção dos tratamentos com UFf para O&G (Ind.A).

Pelos resultados obtidos para DQOs e COD, pressupõe-se que o peso molecular dos compostos presentes nos efluentes estavam abaixo do ponto de corte das membranas testadas. Ou seja, a maioria dos compostos estava na forma dissolvida e, ou com tamanho médio que impossibilitava sua rejeição pelas membranas avaliadas. Observa-se valores de matéria orgânica dissolvida similares após os tratamentos com as diferentes membranas para os efluentes de ambas as indústrias, inclusive da campanha preliminar e também após os tratamentos de coagulação/floculação.

Tabela 18: Resultados dos testes de filtração em membranas com efluente bruto da Ind. A

Parâmetros	C1				C2				C3			
	EB	UFa	UFf	NF	EB	UFa	UFf	NF	EB	UFa	UFf	NF
pH	6,4	6,4	6,3	6,5	10,8	10,2	10,1	9,8	4,9	5,4	5,0	5,0
Temperatura (°C)	20,0	20,0	20,0	20,0	26,0	26,0	26,0	21,6	22,6	22,6	22,6	22,6
Cond. elétrica (μS/cm)	206	200	208	131	434	414	424	278	265	310	295	301
Turbidez (UNT)	8,5	0,05	0,20	1,1	40	0,00	0,00	0,00	1.200	1,8	0,50	3,5
DQOt (mg/L)	2.911	2.829	3.165	2.866	2.580	1.847	1.957	1.619	7.859	1.597	1.767	1.684
DQOs (mg/L)	2.844	2.806	2.809	2.806	2.156	1.847	1.957	1.597	1.834	1.342	1.392	1.507
COD (mg/L)	760	709	722	669	771	572	556	510	545	376	454	440
O&G (mg/L)	683	<10	194	13	77	<10	15	<10	2.004	<10	105	<10
Tox. aguda - <i>D. similis</i>	12,6	100,0	4,7	8,6	3,0		4,6	6,1	0,2	10,8	5,7	20,9
CE(I)50;48h (%)	(9,79- 16,1)	(-)	(3,97- 5,65)	(7,24- 10,1)	(2,43- 3,73)	NT	(3,78- 5,63)	(5,65- 6,61)	(0,15- 0,30)	(8,17- 14,37)	(4,55- 7,09)	(17,0- 25,8)

NT: Não apresentou toxicidade aguda

(-) sem intervalo de confiança calculável

Tabela 19: Resultados dos testes de filtração em membranas com efluente bruto da Ind. B

Parâmetros	C1				C2				C3			
	EB	UFa	UFf	NF	EB	UFa	UFf	NF	EB	UFa	UFf	NF
pH	5,9	6,9	6,6	6,4	4,6	5,5	4,4	4,5	4,2	4,9	3,8	3,8
Temperatura (°C)	19,2	19,2	19,2	19,2	26,2	26,2	25,1	21,4	24,5	24,5	24,5	24,5
Cond. elétrica (μS/cm)	140	215	216	168	255	378	316	274	159	191	127	121
Turbidez (UNT)	1.400	0,20	0,60	0,00	1.400	0,75	0,00	0,00	1.500	0,55	0,00	1,1
DQOt (mg/L)	27.086	2.276	2.444	2.511	18.168	1.699	2.247	2.017	21.220	1.652	2.407	2.847
DQOs (mg/L)	2.893	2.100	2.083	2.070	2.543	1.687	2.247	2.017	3.435	1.632	2.557	2.697
COD (mg/L)	725	585	620	608	951	520	809	553	927	486	704	731
O&G (mg/L)	1.726		<10	<10	4.120	11	<10	<10	6.860	<10	<10	<10
Tox. aguda - <i>D. similis</i>	0,02	14,9	3,7	2,0	0,05	2,3	16,7	16,0	0,02	2,1	7,7	12,1
CE(I)50;48h (%)	(-)	(13,0- 17,0)	(2,94- 4,66)	(1,68- 2,41)	(0,02- 0,11)	(2,09- 2,62)	(14,97- 18,64)	(12,98- 19,67)	(-)	(1,71- 2,54)	(-)	(9,51- 15,4)

Célula vazia: análise não realizada

(-) sem intervalo de confiança calculável

A respeito da toxicidade dos permeados, somente nas duas primeiras campanhas para a Ind.A observou-se remoção da toxicidade aguda pela filtração com membrana de UFa, comportamento também verificado em campanha preliminar. Para a Ind.A, na segunda campanha, foi realizado teste de toxicidade crônica, avaliando o efeito na reprodução da *C. dubia*, obtendo-se CI(I)50;168h de 4,97 %, ou seja, baixas concentrações do efluente causam efeito na reprodução dos organismos-teste. Na primeira e terceira campanha da Ind.A, observou-se forte correlação positiva entre os parâmetros O&G e toxicidade (UT). Em relação aos baixos valores de CE(I)50 registrados mesmo após os processos de filtração, observa-se que a elevada toxicidade dos efluentes tratados representa um sério risco, pois os corpos receptores da região da Zona da Mata Mineira, em geral, têm vazões de referência insuficientes para que a diluição dos efluentes minimize os seus impactos negativos no ambiente aquático.

Apesar de não ter sido possível a análise de surfactantes nesta pesquisa, Akay e Wakeman (1994) atribuíram a eficiente redução dessas substâncias de uma solução concentrada por filtração em membranas devido à formação de micelas, e consequente ordenação de uma fase líquida cristalina. Foi apontado que, como resultado da formação dessa fase líquida cristalina, a separação dos surfactantes pode se dar pelo emprego de membranas com porosidade várias ordens de grandeza maior do que o tamanho das moléculas de surfactante. Além disso, foi afirmado que a deposição do surfactante sobre a membrana e no interior dos poros cria uma membrana secundária, em que a concentração de surfactante é superior em comparação à da alimentação. De acordo com os autores, essa membrana secundária pode controlar o fluxo de permeado e rejeição tanto do surfactante quanto de outros solutos. Os autores verificaram rápida incrustação da membrana pelo agente tensoativo, embora tenham logrado a redução da taxa de deposição dos surfactantes pelo aumento da velocidade de fluxo, emprego de membranas com maiores porosidades e redução da concentração de surfactantes na alimentação. Nos estudos de rejeição de surfactantes realizados, foi indicado melhor desempenho das membranas com porosidade de 1 μm , em comparação à de 0,2 μm . Nesta pesquisa, no que se refere à redução de toxicidade, que pode estar correlacionada com a redução de surfactantes (MELO et al., 2013), a membrana de maior porosidade também apresentou melhor desempenho.

Portanto, apesar de muito versátil o processo de separação com membranas de NF, que combina as características da UF e da OI com elevada retenção, no presente estudo o desempenho da membrana de UF se mostrou superior.

Em pesquisa realizada por Sui e colaboradores (2011), o processo de filtração por membrana não contribuiu para a eliminação de compostos de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCP), o que pode justificar a presença de toxicidade nos efluentes tratados. Visto a eficiente remoção de sólidos suspensos (vide valores para turbidez, Tabelas 18 e 19) tanto nos processos de coagulação/floculação quanto nos PSM, pode-se relacionar as fontes de toxicidade principalmente aos compostos dissolvidos. A remoção da toxicidade aguda no permeado da membrana de UFa da Ind.A pode ter se dado pela adsorção de compostos tóxicos pelo material da estrutura da membrana ou ainda devido à

variação da pressão entre os dois equipamentos (módulo submerso e módulo tubular), possibilitando maior deposição nas membranas de maior porosidade. Outro fator que pode ter influenciado nesse resultado é a direção de alimentação tangencial nas membranas tubulares, o que também pode ter minimizado a deposição na superfície das membranas. Para a segunda campanha, por exemplo, observaram-se valores para os parâmetros condutividade elétrica, DQOt, DQOs e COD inferiores no permeado da membrana de NF em comparação ao permeado da membrana de UFa da Ind.A. Apesar disso, manteve-se ainda elevada a toxicidade aguda (6,1 %) após a nanofiltração.

Snyder et al. (2007) avaliaram PSMs para a remoção de PPCP tanto em escala piloto quanto real. Rejeição significativa de quase todos os compostos-alvo em estudo foi obtida pelas membranas de NF e OI, embora ainda tenham sido detectados compostos em níveis traço no permeado. Portanto, esses autores ressaltam que, apesar da eficiência obtida pelo tratamento, ainda é necessário cautela, visto o desconhecimento de efeitos toxicológicos dos compostos detectados no permeado e a necessidade em se considerar o tratamento do concentrado da filtração.

Na caracterização inicial dos efluentes brutos (Capítulo 2) foi verificada forte correlação positiva entre os parâmetros DQOt, turbidez, O&G e toxicidade aguda para a Ind.A. Tanto nos testes de tratabilidade por coagulação/floculação quanto por PSM apesar de não ter sido observada a remoção da toxicidade aguda (a exceção do tratamento com UFa para Ind.A na C1 e C2), foram obtidas reduções tanto de DQOt, turbidez, O&G e toxicidade aguda em praticamente todos os ensaios, reforçando a correlação entre tais parâmetros.

3.4 Sistemas Combinados com Adsorção por Carvão Ativado em Pó

Os ensaios de adsorção com CAP combinados com outros tratamentos físico-químicos (coagulação/floculação, PSM) tiveram como objetivo a redução da matéria orgânica dissolvida e toxicidade remanescentes nas amostras, selecionadas de acordo com disponibilidade de volume. Primeiramente, foram definidas as doses ótimas de CAP para cada uma das amostras (Apêndice B). O incremento nas doses de CAP levaram a progressivas reduções de COD, o que pode ser entendido pelo aumento da área superficial de adsorção e consequente acréscimo do número de sítios ativos. Mesmo com elevadas porcentagens de redução de COD para doses entre 100 a 200 g/L de CAP, optou-se por realizar os testes de adsorção com as concentrações mais elevadas, propiciando uma maior redução de matéria orgânica e toxicidade, sem considerações de cunho financeiro. Ressalta-se novamente aqui que, assim como realizado para PSM, o objetivo maior foi o de averiguar a qualidade do efluente em termos de redução de matéria orgânica e toxicidade. Neste trabalho não foram calculadas as isotermas de adsorção.

Nos estudos cinéticos (Figura 12), realizados com amostras da Ind.A da primeira e segunda campanha, observou-se rápida adsorção ao CAP, não sendo verificadas

diferenças nos valores de COD após duas horas de contato para as diferentes amostras

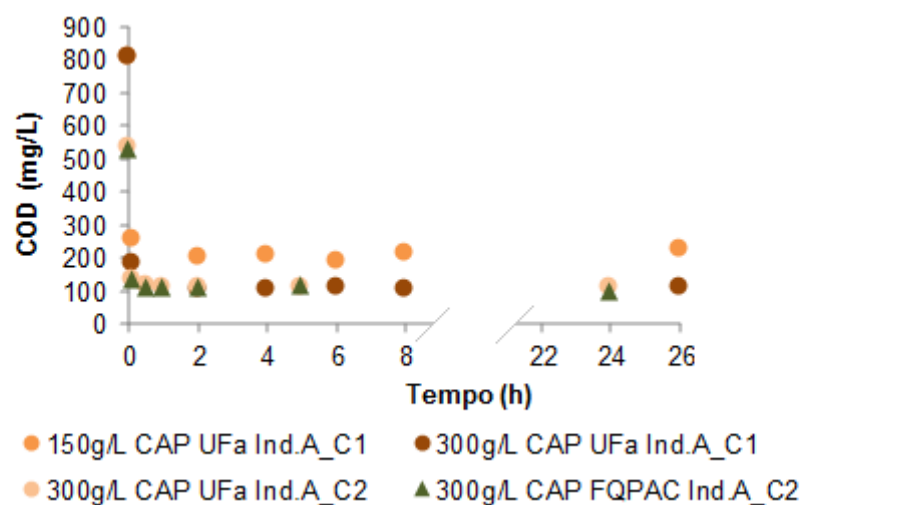


Figura 12: Estudo cinético do processo de adsorção para amostras da Ind.A da primeira e segunda campanha.

Os resultados das análises físicas, químicas e ecotoxicológicas realizadas para as condições otimizadas dos ensaios de adsorção nas três campanhas de amostragem (Tabelas 20, 21 e 22) mostram que devido à característica básica do CAP, as amostras apresentaram pH entre 9,7 a 10,4 após a adsorção. Ao contrário do observado pela análise da amostra do efluente tratado na Ind.A, após filtro de carvão ativado, realizada em campanha preliminar, nos ensaios de adsorção em escala de bancada foi lograda elevada redução de matéria orgânica dissolvida. Apesar das porcentagens de redução em até 90,8 e 89,1 % de DQOs e COD, respectivamente, ainda foi detectada toxicidade aguda nas amostras após todos os ensaios.

Tabela 20: Resultados do processo de adsorção sob condições otimizadas para as diferentes amostras _ Campanha 1

Parâmetros	FQ _{AI} Ind.A	FQ _{AI} Ind.A +150 g/LCAP	UFf Ind.A	UFf Ind.A +150 g/LCAP	NF Ind.B	NF Ind.B +150 g/LCAP
pH	7,8	10,4	7,2	10,4	6,7	10,4
DQOt (mg/L)	3.085	945	2.975	1.039	2.325	1.180
% redução		69,4		65,1		49,2
DQOs (mg/L)	2.530	957	2.834	954	2.333	1.180
% redução		62,2		66,3		49,4
COD (mg/L)	901	282	884	286	743	276
% redução		68,7		67,6		62,9
Tox. aguda <i>D. similis</i> CE(I)50;48h (%)	68,3 (63,8-73,1)	63,9 (56,9-71,8)	8,84 (-)	53,4 (45,6-62,6)	5,06 (-)	48,3 (41,4-56,4)

(-) sem intervalo de confiança calculável

Tabela 21: Resultados do processo de adsorção sob condições otimizadas para as diferentes amostras _ Campanha 2

Parâmetros	FQ _{AI} Ind.A	FQ _{AI} Ind.A +300 g/LCAP	UFa Ind.A	UFa Ind.A +300 g/LCAP	UFa Ind.B	UFa Ind.B +300 g/LCAP
pH	7,3	9,7	*	*	5,6	9,8
DQOs (mg/L)	1.770	391	1.873	543	1.665	224
% redução		77,9		71,0		86,5
COD (mg/L)	531	111	575	119	472	77
% redução		79,1		79,3		83,7
Tox. aguda <i>D. similis</i>	82,0	45,1	*	*	2,43	55,5
CE(I)50;48h (%)	(-)	(38,9-52,2)			(-)	(47,8-64,3)

* pH fora do intervalo

(-) sem intervalo de confiança calculável

Tabela 22: Resultados do processo de adsorção sob condições otimizadas para as diferentes amostras _ Campanha 3

Parâmetros	FL _{AI} Ind.A	FL _{AI} Ind.A +300 g/LCAP	NF Ind.A	NF Ind.A +300 g/LCAP	NF Ind.B	NF Ind.B +300 g/LCAP
pH	7,8	9,8	5,0	9,8	3,8	9,7
DQOs (mg/L)	3.092	288	3.366	308		
% redução		90,7		90,8		
COD (mg/L)	412	45	383	44	778	170
% redução		89,1		88,5		78,1
Tox. aguda <i>D. similis</i>	>40,5	62,4	19,8	60,6	23,4	35,4
CE(I)50;48h (%)		(55,4-70,3)	(15,5- 25,4)	(51,6-71,2)	(-)	(-)

Células vazias: análises não realizadas

(-) sem intervalo de confiança calculável

Os resultados dos testes de toxicidade realizados como controles, com as mesmas quantidades de CAP (300 g/L) diluídas em água de cultivo e mantidos nas mesmas condições do ensaio com as amostras, indicaram toxicidade aguda provavelmente devido à presença de CAP, após filtração em membrana de 0,45 µm (Tabela 23). Ressalta-se ainda o incremento verificado dos valores para carbono inorgânico quando da realização de análises de COD. Portanto, infelizmente tornam-se inconclusivos os resultados de toxicidade realizados com as amostras após sistemas combinados de tratamento físico-químico associado a processos de adsorção com CAP.

Tabela 23: Toxicidade a *D. similis* do controle, contendo 300 g/L CAP em água de cultivo

	CE(I)50;48h (%)
2ª Campanha	34,0
3ª Campanha	35,4

Tomasella e demais pesquisadores (2015) avaliaram o potencial de redução de chumbo e toxicidade de um efluente industrial por adsorção. Nessa pesquisa houve remoção total da toxicidade aguda após tempo de contato com o carvão empregado como material adsorvente e posterior filtração em membrana de 0,45 μm . Diferenças nas propriedades dos adsorventes, como granulometria, podem ter interferido e levado a tais resultados. Não tendo sido possível concluir sobre a fonte causadora da toxicidade, se devido aos compostos não removidos nos processos de adsorção, pelo próprio CAP remanescente ou ainda por efeitos de mistura entre eles, sugere-se a realização de ensaios de adsorção com carvão ativado granular ou outros materiais adsorventes.

Além do estudo de redução de PPCP por PSM, Snyder et al. (2007) também avaliaram a redução destes compostos por adsorção com carvão ativado granular em testes em escala de bancada. Apesar da redução considerável de contaminantes de preocupação emergente por estes processos, ainda foram detectados diversos compostos nas amostras tratadas com o carvão. Portanto, apesar de não ter sido realizada verificação, é provável que tampouco tenha ocorrido a remoção de toxicidade.

Testes em escala piloto, em colunas empacotados ou filtros de carvão ativado para indústrias de cosméticos devem ainda ser realizados, englobando variações nos materiais adsorventes, assim como em parâmetros de influência do processo de adsorção, como temperatura e pH, além de concentração de adsorvente, para verificação das curvas de ruptura, determinando o tempo de vida útil das colunas e também dos custos envolvidos com regeneração.

É preciso considerar que todos esses tratamentos físico-químicos não eliminam os poluentes causadores da toxicidade, e sim os transferem de fase. Apesar da concentração dos poluentes pelos tratamentos físico-químicos ser vantajosa em muitos aspectos, esses resíduos devem ter destinação adequada para evitar a contaminação do meio ambiente. Apesar dos tratamentos “fim de tubo” não serem descartados como possível forma de redução da toxicidade dos efluentes, a tendência atual é a de se focar esforços para minimizar a geração dos poluentes pela otimização dos processos produtivos, antes de se investirem nas ETEs propriamente ditas. De acordo com o Guia Técnico desenvolvido pela Cetesb e ABIHPEC (2005), o processo produtivo de indústrias de cosméticos é propício à experimentação, por estar sujeito a constantes inovações e pressões por parte de seus consumidores. Portanto, podem ser avaliadas substituições de matérias-primas ou insumos perigosos.

Finalmente, é válido ressaltar que nenhum tratamento, por mais simples que seja sua base técnica irá funcionar de forma adequada sem o devido controle, manutenção e monitoramento, o que infelizmente ainda é a realidade nas indústrias de pequeno porte.

4. CONCLUSÕES

A avaliação do desempenho da ETE instalada na Ind.A, em uma campanha de amostragem, indicou redução da matéria orgânica particulada e da toxicidade aguda frente à *D. similis*. O desempenho do filtro de carvão ativado, porém, deve ser reconsiderado, para possibilitar a redução de matéria orgânica dissolvida, provável fonte da toxicidade. Considerando a toxicidade crônica do efluente tratado no empreendimento, a vazão de referência no ponto de lançamento, $Q_{7,10}$, teria que ser superior a $50 \text{ m}^3/\text{s}$, para não causar impacto no corpo receptor (Classe 2). Estudo de otimização deste mesmo sistema indicou a possibilidade de uso de doses excessivas dos insumos, o que deve ser avaliado para um número representativo de bateladas de tratamento.

O estudo experimental realizado englobando as técnicas físico-químicas de coagulação/floculação e filtração por membranas para tratamento de efluentes brutos das indústrias de cosméticos capilares, nas condições adotadas, indicou redução da DQOt e dos teores de O&G e turbidez dos efluentes, mas pouco efeito sobre a DQOs e COD. A matéria orgânica dissolvida remanescente, assim como a toxicidade, podem ainda impactar o ambiente.

Para o efluente da Ind.A, as maiores reduções de toxicidade aguda foram observadas no ensaio de jarros com sulfato de alumínio como coagulante. Porém, o emprego do cloreto de polialumínio ainda é indicado, visto as maiores reduções de matéria orgânica (DQOt e DQOs) e menores doses empregadas, além da menor necessidade de ajuste do pH inicial da amostra e menor custo final. O tratamento com membranas de ultrafiltração em módulo submerso possibilitou a remoção da toxicidade aguda da amostra coletada em campanha preliminar e na primeira e segunda campanha, mas não a toxicidade crônica. Porém, a remoção da toxicidade aguda não foi observada para os permeados das membranas de menor porosidade (UFf e NF), possivelmente devido a interações com o próprio material da membrana de UFa.

Os ensaios de jarros com os efluentes brutos das três campanhas realizadas na Ind.B não possibilitaram a coagulação das mesmas. E, também para a Ind.B, os permeados das membranas avaliadas nas três campanhas apresentaram elevada toxicidade aguda. Melhor desempenho, em termos de redução de matéria orgânica dissolvida, tanto para efluentes da Ind.A quanto da Ind.B foi alcançada nos ensaios combinados das técnicas mencionadas com a adsorção em CAP, apesar da provável toxicidade do material adsorvente remanescente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AISSE, M. M.; JÜRGENSEN, D.; REALI, M. A. P.; PENETRA, R. G.; FLORENCIO, L.; ALEM SOBRINHO, P. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por sistema de flotação**. In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Vol. 2. PROSAB, Belo Horizonte-MG, 2001.

ALOU, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 353–359, 2009.

AKAY, G.; WAKEMAN, R.J. Crossflow microfiltration behaviour of a double-chain cationic surfactant dispersion in water. the effect of process and membrane characteristics on permeate flux and surfactant rejection. **Chemical Engineering Science**, v. 49, no. 2, p. 271-283, 1994.

BERTOLETTI, E. **Controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no estado de São Paulo**. Série Manuais. São Paulo: CETESB, 2013.

BRADAI, M.; SAYADI, S.; ISODA, H. Optimization of a Physicochemical Pretreatment Combined with Biological Treatment for a Highly loaded Wastewater with Anionic Surfactants, Using Response Surface Methodology (RSM). **Journal of Arid Land Studies**, v. 22, p. 323-327, 2012.

CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. Editora Engenho, São Paulo, 2009.

CETESB, ABIHPEC. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**: Por uma Produção mais Limpa. São Paulo, 2005. Disponível em: <www.crq4.org.br/downloads/higiene.pdf> Acesso em 31 de agosto de 2013.

CRUZ, J.G.H. **Alternativas para a aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento do efluente de uma lavanderia Industrial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Profissionalizante) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água** – 2.ed. v.1. São Carlos: RiMA, 2005.

EL-GOHARY F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical Coagulation/Precipitation (C/P) versus Coagulation/Dissolved Air Flotation (C/DAF) for pre-treatment of Personal Care Products (PCP) wastewater. **Desalination**, v. 252, p. 106–112, 2010.

GUPTA, V.K.; CARROTT, P.J.M.; RIBEIRO CARROTT, M.M.L.; SUHAS. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 783–842, 2009.

HABERT, C.A.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 180p., 2006.

MELO, E.D.; MOUNTEER, A.H.; LEÃO, L.H.S.; BAHIA, R.C.B; CAMPOS, I.M.F. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 329-334, 2013.

METCALF; EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4 ed. USA, McGraw-Hill Book Company, 1815p., 2003.

MONSALVO, V.M.; LOPEZ, J.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Treatment of cosmetic wastewater by a full-scale membrane bioreactor (MBR). **Environmental Science and Pollution Research**, 2014.

NARBAITZ, R.M.; RANA, D.; DANG, H.T.; MORRISSETTE, J.; MATSUURA, T.; JASIM, S.Y.; TABE, S.; YANG, P. Pharmaceutical and personal care products removal from drinking water by modified cellulose acetate membrane: Field testing. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 848–856, 2013.

PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GÁRCIA-CALVO, E. Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 127–132, 2010.

REALI, M. A. P. **Concepção e avaliação de um sistema compacto para tratamento de águas de abastecimento utilizando o processo de Flotação por Ar Dissolvido e Filtração com taxa declinante**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 1991.

SANTOS, A.M.M. **Tratamento de efluentes de biodiesel pelo processo combinado de coagulação-floculação e fenton**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. 1.ed., São Paulo: ABES, 234p, 2001.

SNYDER, S.A.; ADHAM, S.; REDDING, A.M.; CANNON, F.S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E.C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, p. 156–181, 2007.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; CHEN, W.; YU, G. Seasonal Variation in the Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Different Biological Wastewater Treatment Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 3341–3348, 2011.

TOMASELLA, R.C.; OLIVEIRA, E.G.; ANGELIS, D.F.; GARCIA M.L. Avaliação do potencial de compostos naturais (argila, turfa e carvão) na remoção de chumbo e toxicidade de um efluente industrial. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.20, n.2, p. 251-258, 2015.

VARGAS, L. (Coordenadora). **Tratamiento de agua para consumo humano: Plantas de filtración rápida**. Organización Panamericana de la Salud / Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. OPS/CEPIS/PUB/04.109. Lima, 2004.

VALLERO, M. A eficiência das membranas de ultrafiltração. **Revista TAE**, n. 08, ano II, 2012. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/noticialnt.asp?id=4576>>. Acesso em 15 de março de 2016.

CAPÍTULO 4: INVESTIGAÇÃO DA TRATABILIDADE POR PROCESSOS BIOLÓGICOS DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS CAPILARES, COM ÊNFASE NA REDUÇÃO DA TOXICIDADE

RESUMO

A tratabilidade por processos biológicos de efluentes brutos provenientes de duas indústrias de cosméticos capilares de pequeno porte (Ind.A e Ind.B) e após pré-tratamentos físico-químicos em escala de bancada foi investigada por meio de testes de biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, baseados na redução de carbono orgânico dissolvido e produção de metano, respectivamente. Também foram realizados testes de biodegradabilidade para misturas dos efluentes brutos industriais com efluentes sanitários, simulando tratamento conjunto. Todos os testes de biodegradabilidade aeróbia realizados indicaram a possibilidade do tratamento biológico para as amostras avaliadas, com redução superior a 70 % de carbono orgânico dissolvido. A redução de matéria orgânica pela adsorção ao lodo biológico pareceu ser menos relevante que pela volatilização, oxidação química e, ou sublação das amostras testadas. Em relação à toxicidade frente ao organismo-teste *Daphnia similis*, foi observada tanto a destoxificação de amostras quanto a manutenção de condições tóxicas ou não-tóxicas após os ensaios. Resultados similares foram obtidos para análises de taxa de consumo de oxigênio do lodo. Portanto, compostos dos efluentes ou subprodutos da degradação dos mesmos podem ter influenciado microrganismos do lodo e o microcrustáceo de formas distintas. Os testes de biodegradabilidade anaeróbia também indicaram a possibilidade do emprego de tratamento anaeróbio em escala real, mas apresentaram-se inconclusivos a respeito do processo de adsorção e toxicidade das amostras. De forma geral, pré-tratamentos das amostras por processos físico-químicos de coagulação/floculação e filtração por membranas não contribuíram para aumentar a biodegradabilidade das amostras.

1. INTRODUÇÃO

O tratamento biológico de efluentes é uma das alternativas mais eficientes e econômicas para a degradação da matéria orgânica, visto que ocorre pela ação de agentes biológicos como bactérias, protozoários e algas, que podem realizar reações de oxidação e, ou redução com elevada eficiência (VON SPERLING, 2005). Pode ser classificado em duas modalidades: tratamentos aeróbio e anaeróbio, que se diferem pela presença e ausência de oxigênio, respectivamente. Em uma ETE com tratamento por processos biológicos há uma reprodução dos processos naturais, mas com a manutenção de condições ótimas para

sobrevivência e reprodução dos microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica, otimizando as reações. A garantia das condições ótimas de operação inclui, por exemplo, o controle de temperatura, pH e oxigênio dissolvido, além do fornecimento de nutrientes, quando necessário.

Os sistemas aeróbios mais comuns são lagoas aeradas, filtros biológicos e lodos ativados. Esses sistemas apresentam como vantagens riscos reduzidos de emissões de odor e elevada eficiência, sendo possível a redução de elevadas taxas de matéria orgânica. Porém, os sistemas aeróbios podem demandar grandes áreas para a sua instalação, especialmente aqueles que utilizam de aeração natural.

Os principais sistemas de tratamento anaeróbio são as lagoas anaeróbias, os tanques sépticos, os filtros anaeróbios e os reatores de alta taxa, capazes de receber maiores quantidades de carga orgânica por unidade volumétrica, como os reatores UASB. Nesses sistemas são gerados como produtos finais o gás carbônico (CO_2) e o metano (CH_4). Assim, dependendo do tipo de efluente a ser tratado e do nível de controle operacional do sistema, há risco de emissão de odores. Deve-se ainda atentar ao potencial poluidor do metano, que contribui pelo menos 20 vezes a mais do que o gás carbônico para o efeito estufa. Porém, uma vantajosa possibilidade é a de aproveitamento energético dos gases gerados nos sistemas anaeróbios.

Dentre outras vantagens dos sistemas anaeróbios, pode-se citar a mecanização reduzida e baixo consumo energético, uma vez que não é preciso a injeção de ar no sistema, a menor geração de lodo residual e, em geral, menor necessidade de área para sua instalação, tendo custos de implantação e operação mais vantajosos quando comparados aos sistemas aerados. Por outro lado, os sistemas anaeróbios não são capazes de atingir os mesmos níveis de eficiência de redução de matéria orgânica para um mesmo tempo de detenção hidráulica que os sistemas aeróbios.

Embora a oxidação da matéria orgânica pelos processos biológicos seja uma opção econômica para minimizar o impacto do lançamento de efluentes, nem sempre o seu emprego é possível ou viável, visto que muitos compostos presentes nos efluentes não são biodegradáveis, ou seja, não são assimilados biologicamente ou podem ainda ser tóxicos aos microrganismos. A toxicidade pode provocar ruptura dos flocos do lodo biológico, causando decaimento da degradação de poluentes no efluente e perda do lodo biológico, por morte celular de bactérias, protozoários e metazoários (BREIA, 2006). Portanto, para efluentes com cargas tóxicas, deve ser implementado sistema de pré-tratamento que permita a redução da toxicidade, para possibilitar o tratamento biológico. Além disso, poluentes tóxicos podem se adsorver no lodo, dificultando a digestão e disposição final do mesmo.

Efluentes de indústrias de cosméticos contêm compostos de reduzida biodegradabilidade, como conservantes, surfactantes e fragrâncias, que tornam difícil a aplicação de processos biológicos convencionais (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010). Além disso, é frequentemente observado nas indústrias de cosméticos variação de vazão e composição dos efluentes. Se tem conhecimento de indústrias de cosméticos que empregam processos biológicos para o tratamento de seus

efluentes, mas ainda não é elucidado se a redução da matéria orgânica e demais compostos ocorre realmente pela biodegradação, ou se predominam outros processos, como adsorção no lodo biológico ou volatilização. Os testes de biodegradabilidade se baseiam no pressuposto que a atividade de qualquer população microbiana pode ser avaliada por análise direta, quer pelo consumo de determinado substrato ou pela produção de metabólitos. Para o estudo de adsorção de poluentes em lodos biológicos podem ser utilizados métodos para cessar a atividade biológica, ou seja, inativar o lodo, devendo ter cautela, porém, pela possibilidade de se alterar as características adsorptivas do mesmo.

Para averiguar a possibilidade do emprego de processos biológicos para o tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias de cosméticos capilares selecionadas, foram realizados testes de biodegradabilidade tanto em condição aeróbia quanto anaeróbia, dos efluentes brutos e provenientes dos tratamentos de coagulação/floculação realizados em escala de bancada e permeados das membranas. E ainda, levando em consideração que, caso implantando sistema de tratamento biológico, o efluente industrial deve ser tratado juntamente com o efluente sanitário produzido, realizou-se teste de biodegradabilidade simulando o tratamento combinado de ambas as fontes de efluentes.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostragens e delineamento experimental

Três campanhas (C1, C2 e C3) para coleta de amostras simples foram realizadas nas duas indústrias de cosméticos capilares caracterizadas no segundo capítulo desta tese, Ind.A e Ind.B. Objetivou-se investigar, em escala de bancada, a tratabilidade dos efluentes brutos por processos biológicos. Em cada campanha foram coletados aproximadamente 150 litros de efluente bruto, transportados em galões de polietileno de 50 litros, totalmente preenchidos e devidamente identificados. Na recepção das amostras no LESA/UFV os efluentes foram peneirados, para remoção de sólidos grosseiros, e devidamente homogeneizados.

No fluxograma da Figura 13 é apresentado o delineamento experimental adotado para a investigação da tratabilidade por processos biológicos dos efluentes de ambas as indústrias, sendo as metodologias adotadas especificadas nos itens 2.2 a 2.4.

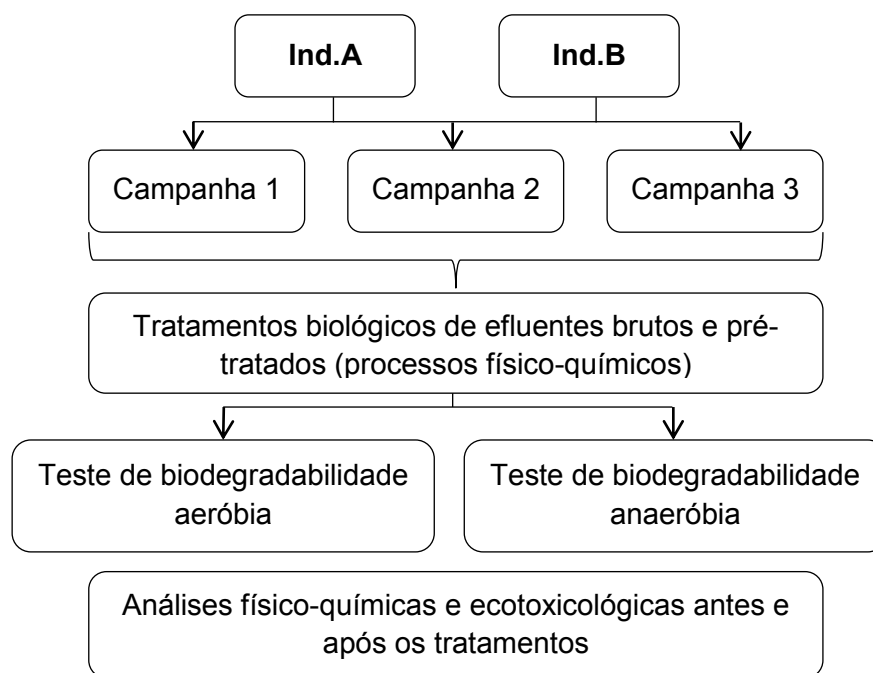


Figura 13: Delineamento experimental para investigação da tratabilidade dos efluentes da Ind.A e Ind.B por processos biológicos.

2.2 Testes de Biodegradabilidade Aeróbia

Para verificação da suscetibilidade das amostras ao tratamento biológico aeróbio foram realizados testes de biodegradabilidade baseados nas metodologias 301 A (biodegradabilidade imediata; OECD,1992) e Zahn Wellens (biodegradabilidade inerente; OECD, 1992b) desenvolvidas pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (*Organization for Economic Cooperation and Development*, OECD), nas quais uma solução da substância teste, em meio mineral, é inoculada e incubada sob condições aeróbias no escuro ou com luz difusa. De acordo com essas metodologias, a degradação pode ser acompanhada por análises de carbono orgânico dissolvido (COD) em intervalos frequentes ao longo do período de teste. O grau de biodegradação da amostra é então calculada pela concentração de COD removido (corrigido pelo controle do inóculo), como uma porcentagem da concentração inicial.

Nos testes de biodegradabilidade realizados foram avaliadas as amostras de efluentes brutos e de efluentes provenientes dos pré-tratamentos físico-químicos (coagulação/floculação e PSM), como forma de verificar se tais processos elevaram a biodegradabilidade das amostras. Os experimentos foram conduzidos por um período de até quatro dias em sala climatizada a 22 ± 2 °C. Os frascos de teste, de dois litros de capacidade volumétrica, foram preenchidos com um litro de meio mineral, 300 mL de lodo biológico e 700 mL de efluente ou diluições dos mesmos para atingir um COD inicial entre 100 a 300 mg/L. Em paralelo, foram dispostos frascos de controle compostos somente por meio mineral e inóculo, para avaliar a atividade endógena do inóculo, e frascos contendo meio mineral, inóculo e a

substância de referência glicose, que atende aos critérios de imediata biodegradabilidade, para controle do procedimento do teste. O pH das soluções-teste foi verificado diariamente e, quando necessário, ajustado para neutralidade. O sistema de aeração dos frascos foi constituído por bombas de aquário e difusores de pedra porosa.

Amostras de lodo aeróbio foram coletadas na linha de reciclo do sistema de lodos ativados da ETE Barbosa Lage, operada pela CESAMA, em Juiz de Fora, MG. O lodo foi acondicionado em bombona de polietileno, sendo imediatamente transportado ao laboratório, onde permaneceu sob aeração contínua durante o período de adaptação, de pelo menos cinco semanas antes de seu uso nos testes. A adaptação consistiu da adição de aproximadamente 100 mL de efluente bruto de uma das indústrias de cosméticos capilares enriquecido com nutrientes, na proporção DQO:N:P de 350:5:1, três vezes por semana, após decantação do lodo e retirada de proporcional volume de sobrenadante. Como fonte de nitrogênio e fósforo, foram preparadas soluções de cloreto de amônio (NH_4Cl) e fosfato de potássio bibásico (KH_2PO_4).

Para verificação da influência do processo de adsorção na redução de COD durante os testes de biodegradabilidade, uma parcela do lodo foi inativada antes do início dos ensaios. Diferentes metodologias foram avaliadas para inativação do lodo (CLARA et al., 2004; SUZUKI; MARUYAMA, 2006; REN et al., 2007; FENG et al., 2010; SEYHIA et al., 2011), sendo observada a eficiência em termos de redução da atividade biológica, avaliada pela taxa de consumo de oxigênio (TCO) e também pela manutenção da estrutura física do lodo, avaliada por observação microscópica. Foi selecionada a metodologia de esterilização do lodo pelo seu envenenamento, com adição de 13 mL de solução de sulfato de mercúrio (HgSO_4 , 20 g/L) para cada 400 mL de lodo. Além do controle do processo de adsorção, para verificar a possível volatilização de compostos, o decaimento de COD também foi monitorado em frascos com aeração contendo as mesmas diluições finais das amostras, porém sem a adição de lodo biológico.

O controle da TCO foi realizado tanto para definição da metodologia de inativação do lodo quanto para controle da atividade do lodo no início e ao final do período do teste, de acordo com a metodologia 2710 B (APHA, 2012). Esse método considera as variações na taxa de respiração do lodo, em consequência do tipo de substrato acrescentado e da velocidade de degradação de parte da biomassa, sendo o seu valor determinado pelo coeficiente angular da reta obtida com os dados plotados de consumo de oxigênio dissolvido pelo tempo. Os resultados desses testes de respirometria também fornecem indicação sobre a toxicidade das amostras testadas. Análises qualitativas do lodo foram realizadas em microscópio ótico Olympus CX41-PH-III, sendo uma gota da amostra de lodo homogeneizada adicionada entre lâmina e lamínula e observada nos aumentos de 40x a 400x. Foi observado o aspecto geral do lodo e microrganismos presentes, verificando a diversidade e mobilidade das espécies.

Caso implantando um sistema de tratamento biológico nos empreendimentos, o efluente industrial poderia ser tratado juntamente com o esgoto sanitário gerado.

Portanto, realizou-se, para a última campanha, um teste de biodegradabilidade com a mistura de efluentes industriais e sanitários. Adotou-se o valor de contribuição de 70 L/(dia.funcionário), de acordo com a norma técnica NBR 7229 (ABNT, 1993) para ocupantes temporários de fábricas em geral. Em relação à produção de efluente industrial, considerou-se que 50 % do volume de água consumido nos processos industriais é incorporado aos produtos e, portanto, que os outros 50 % passam a constituir os efluentes industriais.

A indústria A possui 48 funcionários, o que representa uma contribuição sanitária de 100.800 L/mês e informou consumo de 50.000 L/mês de água para processo industrial. Considerado que 50 % é incorporado aos produtos, então o volume de efluentes industriais seria de 25.000 L/mês, representando 19,9 % do total. Na indústria B são cinco funcionários, contribuindo com volume de 10.500 L/mês de efluente sanitário e consumo de 20.000 L/mês de água para o processo industrial, o que geraria 10.000 L/mês de efluente industrial (48,8 % do total). O efluente sanitário empregado na simulação foi coletado na entrada da ETE Bananeiras, operada pela COPASA, em Conselheiro Lafaiete, MG.

2.3 Testes de Biodegradabilidade Anaeróbia

Os testes de biodegradabilidade anaeróbia foram baseados na metodologia do teste de atividade metanogênica específica (AME), proposto por Chernicharo (2011). A AME avalia o potencial máximo de determinada biomassa, em condições ótimas de operação, em produzir metano. A formação de metano é parâmetro fundamental, uma vez que a redução de compostos que contribuem para a DQO em ambiente anaeróbio só ocorre com a formação e liberação desse gás da fase líquida, por ser praticamente insolúvel em água (AQUINO et al., 2007). O teste consiste em inocular, em ambiente anaeróbio, uma concentração conhecida de biomassa anaeróbia e de substrato, sob condições ótimas de pH, temperatura, concentração de substrato e de nutrientes, para promover a máxima atividade das archaeas metanogênicas. Os testes de biodegradabilidade anaeróbia, seguindo este mesmo princípio, permitem avaliar o quanto um determinado composto pode ser convertido a biogás (metano e dióxido de carbono) sob condições controladas.

Tanto os testes de AME quanto os de biodegradabilidade anaeróbia foram realizados em erlenmeyers de volume total de um litro (800 mL volume útil, 20% de *headspace*) ou 500 mL (400 mL volume útil, 20% de *headspace*) em equipamento Banho Dubnoff (Marca Nova Ética) com controle de temperatura a 30 °C e agitação suave. Cada frasco foi preenchido com lodo anaeróbio, substrato, solução tampão e de nutrientes. Como substrato nos testes de AME foram empregadas soluções de glicose, que permite avaliar a atividade do consórcio anaeróbio como um todo. Nos testes de biodegradabilidade, a solução de glicose foi substituída pelas amostras de efluentes brutos de ambas as indústrias ou pelas amostras provenientes dos pré-tratamentos físico-químicos.

Foi adicionada a cada frasco uma quantidade de lodo anaeróbio correspondente a 2,5 g/L de sólidos totais voláteis - STV (CHERNICHARO, 2011) e volume dos

efluentes ou suas diluições necessárias para atingir concentração de COD inicial entre 100 a 300 mg/L. No teste AME foram avaliadas diferentes concentrações iniciais de glicose, com base em seu valor inicial de DQO. Gás nitrogênio (N₂) foi injetado em todos os frascos para expurga de oxigênio, por dois minutos na solução teste e por um minuto no *headspace*, antes de vedá-los com rolhas de neoprene e parafilme.

Os lodos anaeróbios empregados foram coletadas no reator UASB da ETE Bananeiras, operada pela COPASA, em Conselheiro Lafaiete, MG, a exceção do lodo empregado na segunda campanha, proveniente do reator UASB da estação de tratamento da Violeira, localizada em Viçosa, MG. As soluções de glicose e das amostras de efluentes foram injetadas nos frascos de teste, por meio de seringas através das rolhas de neoprene, quatro dias após o início do teste, para que o metano gerado pela atividade endógena do lodo anaeróbio não interferisse nos resultados. A inativação do lodo, para verificação do processo de adsorção, foi realizada empregando a mesma metodologia adotada para os testes de biodegradabilidade aeróbia, conforme descrito no item 2.1.

O volume de metano produzido foi medido diretamente, por meio do deslocamento de uma solução de NaOH (15 g/L) de uma garrafa de 500 mL invertida (Figura 14), para lavagem do biogás e absorção do gás carbônico (CHERNICHARO, 2011). Os testes tiveram duração de 14 dias, referente a um tempo muito superior a um tratamento em escala real. A taxa máxima de produção de metano foi obtida do gráfico temporal da produção acumulada de metano. Também por esse gráfico foi determinada a AME, pelo coeficiente angular no trecho de maior inclinação, correspondente ao consumo mínimo de 50% do substrato adicionado, sempre que possível. A AME foi expressa em $\text{gDQO}_{\text{CH}_4}/\text{gSTV.d}$, convertendo a produção volumétrica de metano em DQO, considerando o coeficiente estequiométrico da reação de oxidação do metano e ajuste de diferença de temperatura e pressão do local do teste em relação às condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Para as condições dos testes realizados (temperatura de 30 °C e altitude local de 648 metros), 414 mL de metano produzido equivaleram a um grama de DQO removida.

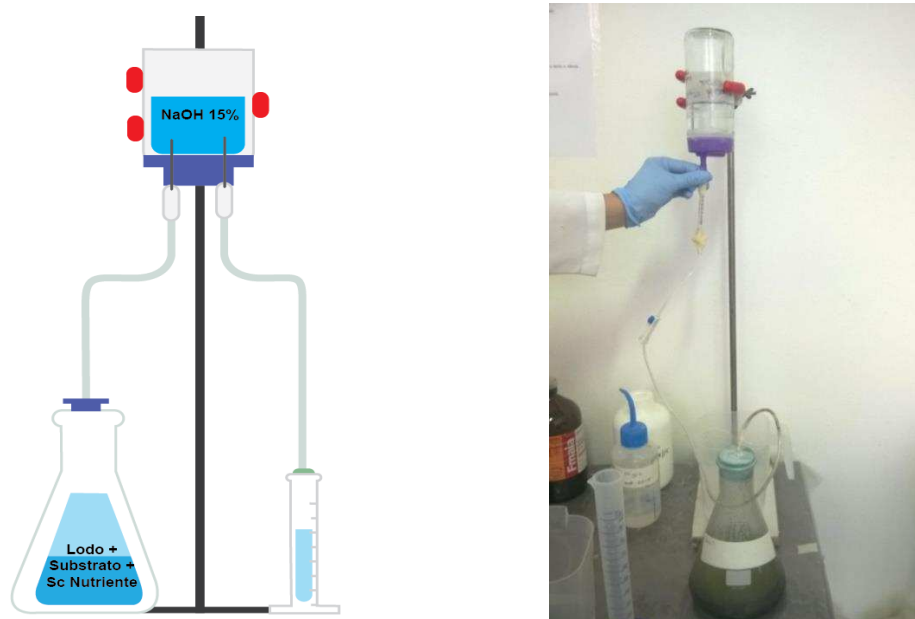


Figura 14: Montagem experimental do teste de biodegradabilidade anaeróbica, pela medição volumétrica do metano produzido.

Finalmente, assim como para o teste aeróbico, realizou-se, para a última campanha, um teste de biodegradabilidade anaeróbica com a mistura de efluentes industriais e sanitários, considerando as proporções de contribuição sanitária pelo número de funcionários e volume de água empregado para produção industrial, como detalhado no item anterior.

2.4 Análises de Parâmetros Físicos, Químicos e Ecotoxicológicos

Além dos controles de redução de COD para o teste de biodegradabilidade aeróbica e de produção de metano, para o teste de biodegradabilidade anaeróbica, foram realizadas análises dos parâmetros pH, condutividade elétrica, DQOt, DQOs, COD, STV (método 2540 – APHA, 2012) e toxicidade aguda qualitativa (ao organismo-teste *D. similis*) nas soluções-teste imediatamente antes e após o período dos ensaios. Vale observar que as análises de pH, condutividade elétrica e sólidos foram realizadas nas amostras homogeneizadas do licor obtido nas soluções-teste, enquanto que para as demais análises, alíquotas foram retiradas do efluente após decantação do lodo. As metodologias adotadas para as análises estão especificadas no item 2.2 do segundo capítulo deste documento, sendo as mesmas conduzidas no LESA/UFV.

O inóculo empregado nos testes de biodegradabilidade aeróbica foi avaliado pelos teores de sólidos suspensos voláteis (SSV, método 2540 APHA, 2012) e o lodo anaeróbico, pelos teores de STV, para possibilitar a quantificação da massa de microrganismos em cada frasco ao início dos ensaios.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Testes de Biodegradabilidade Aeróbia

A massa do lodo biológico, calculada pelo volume de inóculo adicionado em cada frasco (300 mL) e resultados de SSV, analisados imediatamente antes de sua adição às soluções-teste, não apresentou muita variabilidade, com valores de 0,5; 0,3; e 0,4 gSSV para as campanhas 1, 2 e 3, respectivamente. O controle com a substância de referência, glicose, permitiu a validação do teste de biodegradabilidade realizado na primeira campanha, havendo a degradação total do substrato entre o primeiro e segundo dia de teste (Figura 15).

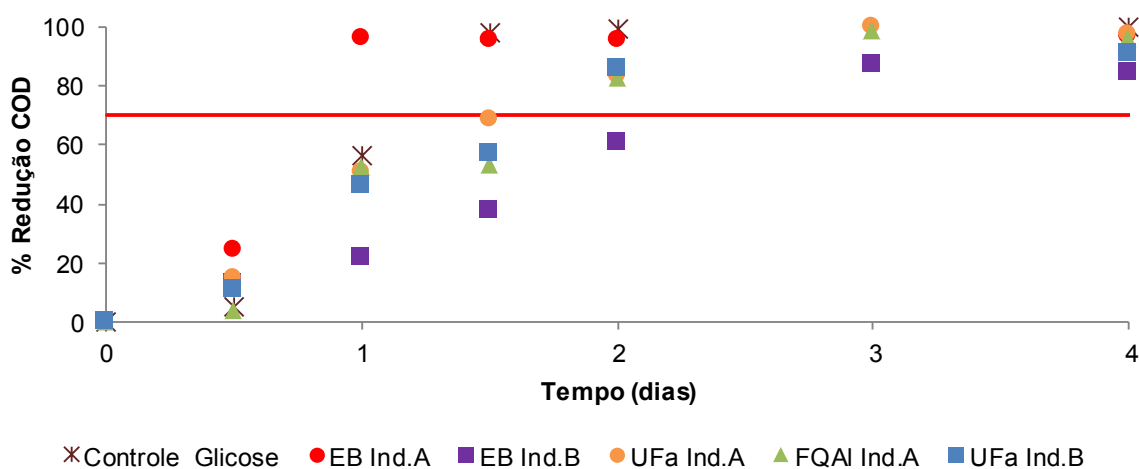


Figura 15: Porcentagens de redução de matéria orgânica em teste de biodegradabilidade aeróbia com distintas amostras _ Campanha 1.

Todas as amostras testadas apresentaram redução de COD superior a 70% dentro de três dias de teste, podendo ser consideradas como biodegradáveis em ambiente aeróbio, nas condições do teste. Observou-se que as amostras da Ind.A provenientes dos pré-tratamentos físico-químicos não tiveram incremento em suas taxas de biodegradabilidade, quando comparadas ao efluente bruto. A amostra EB Ind.B foi a mais lentamente degradada e, para o caso dessa indústria, houve incremento da biodegradabilidade da amostra após pré-tratamento pelo processo de filtração em membrana de ultrafiltração em módulo submerso. Infere-se que a filtração da amostra permitiu a remoção de compostos de maior peso molecular, que apresentaram menor taxa de biodegradabilidade que os demais.

Para o teste com lodo inativado, para verificação do papel do processo de adsorção na redução de COD, apesar de não ter sido verificada atividade do lodo pela análise microscópica realizada, é provável que o processo de inativação não tenha sido efetivo, visto a perda de COD em todas as amostras, mas somente após o primeiro dia de teste (Figura 16). De acordo com metodologia de biodegradabilidade inerente Zahn Wellens (OECD, 1992b), a redução de COD devido à adsorção deve ser verificada em até três horas após início do teste, uma vez que o processo de adsorção normalmente ocorre em curtos períodos de tempo.

Porém, a presença do sulfato de mercúrio em solução afetou o desempenho dos microrganismos, que apresentaram menor velocidade e capacidade de redução de COD do que a observada na Figura 16.

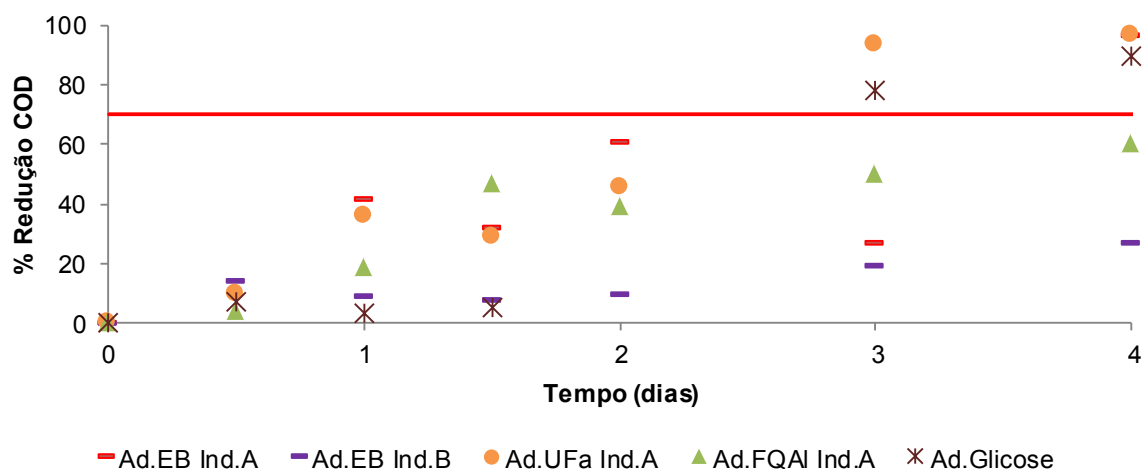


Figura 16: Porcentagens de redução de matéria orgânica com lodo inativado em teste de biodegradabilidade aeróbia com distintas amostras, para controle de adsorção no lodo _ Campanha 1.

Para a confirmação da efetivação ou não do processo de inativação, a partir da segunda campanha foram incluídos testes de TCO antes e após os testes de biodegradabilidade, assim como a continuidade da observação microscópica. Outra forma de redução de COD, além da biodegradação ou adsorção, seria a volatilização da amostra. Portanto, foram verificadas as porcentagens de redução de COD para soluções-teste de efluente bruto e após UFa da Ind.A, diluídas na mesma proporção usada nos testes de biodegradabilidade, com aeração e na ausência do lodo biológico. Foram obtidos valores de 34,2 e 68,1 % de redução de COD em 96 h, para as amostras EB Ind.A e UFa Ind.A (Tabela 24). Esses resultados revelam importante contribuição dos processos de volatilização, sublação ou ainda oxidação abiótica na redução das concentrações de compostos orgânicos.

Tabela 24: Contribuição do processo de aeração para redução de COD _ Campanha 1

	% Redução COD				
	1 h	24 h	48 h	72 h	96 h
EB Ind.A	24,0	3,1	12,3	26,8	34,2
UFa Ind.A	10,8	34,0	50,6	61,7	68,1

Para as demais análises realizadas com as amostras desta campanha, antes e após os testes de biodegradabilidade (Tabela 25), verificou-se que apesar de ter sido necessário o ajuste do valor de pH no segundo dia de teste para os frascos contendo glicose, EB Ind.B, UFa Ind.A, FQ_{AI} Ind.A e Ad.FQ_{AI} Ind.A, por estarem com valores inferiores a 6,0, quando do encerramento do ensaio todos apresentaram-se dentro da faixa de pH entre 6,0 a 8,0. Os valores para

condutividade elétrica ao final do ensaio não apresentaram elevadas variações em relação às medidas iniciais. Quanto à matéria orgânica, como apresentado na Figura 20, para todas as amostras com lodo ativado foram registradas porcentagens de redução de COD superiores a 70 % ao final do ensaio. Mesma tendência foi observada no monitoramento da DQOs, com porcentagens de redução entre 82,3 % (EB Ind.B) e 95,3 % (EB Ind.A).

Apenas na primeira campanha foi monitorado o teor de SSV nos frascos contendo EB Ind.A e EB Ind.B, sem perda observada de sólidos voláteis ao final do ensaio. As diluições das amostras de EB Ind.A e UFa Ind.B não apresentaram toxicidade aguda aos microcrustáceos *D. similis* desde o início do teste, condição contrária observada para o frasco contendo EB. Ind. B, para o qual a degradação da matéria orgânica observada ao longo do teste não levou à remoção da toxicidade aguda. Para as amostras da Ind.A provenientes dos pré-tratamentos de ultrafiltração em módulo submerso (UFa Ind.A) e coagulação/floculação com sulfato de alumínio (FQ_{Al} Ind.A), as reações bióticas e, ou abióticas durante o período de teste levaram à destoxificação das mesmas.

Pela observação microscópica do lodo, não foi detectada atividade do mesmo no frasco contendo EB Ind.B ao final do teste, fato provavelmente relacionado à toxicidade permanente da amostra.

Tabela 25: Análises realizadas para os testes de biodegradabilidade aeróbia _ Campanha 1

Parâmetros	Medida	Glicose	EB Ind.A	EB Ind.B	UFa Ind.A	FQ _{AI} Ind.A	UFa Ind.B	Ad.EB Ind.A	Ad.EB Ind.B	Ad.UFa Ind.A	Ad.FQ _{AI} Ind.A	Ad.Glicose
pH	inicial	7,1	7,1	6,9	7,1	7,1	7,1	6,8	6,7	6,8	6,9	6,5
	final	6,5	6,1	6,6	7,5	6,8	6,4	6,1	6,3	7,1	6,2	7,2
Cond. elétrica (μS/cm)	inicial	421	480	492	484	519	482	495	498	505	530	440
	final	357	389	455	488	447	442	427	516	501	505	459
COD (mg/L)	inicial	231	270	278	295	299	160	303	327	329	344	245
	final	15	21	53	21	26	26	24	232	25	140	36
DQOs (mg/L)	inicial	551	1.086	901	1.052	1.043	534	1.017	1.017	978	1.069	512
	final	42	51	159	70	76	85	100	697	78	430	130
SSV (g/L)	inicial		1,8	1,8								
	final		2,2	1,8								
Relação A/M*	inicial	0,14	0,16	0,17	0,18	0,18	0,10					
Tox. aguda – <i>D. similis</i>	inicial		NT	Tox	Tox	Tox	NT					
	final		NT	Tox	NT	NT	NT					
Observação microscópica	inicial		Ativo	Ativo							Não Ativo	
	final		Ativo	Não Ativo							Não Ativo	

* Relação alimento/microrganismo em termos de COD

Células vazias: análises não realizadas

NT: Não apresentou toxicidade aguda

Tox: Apresentou toxicidade aguda

Assim como na primeira campanha, todas as amostras avaliadas na segunda campanha apresentaram-se como biodegradáveis aerobiamente nas condições testadas, alcançando porcentagens de redução superiores a 70 % a partir do primeiro dia de teste (Figura 17). Também como observado na primeira campanha, o efluente da Ind.B que foi submetido a pré-tratamento por filtração, neste caso em membrana de nanofiltração (NF Ind.B), apresentou maior velocidade de redução de COD que do efluente bruto nos dois primeiros dias de teste.

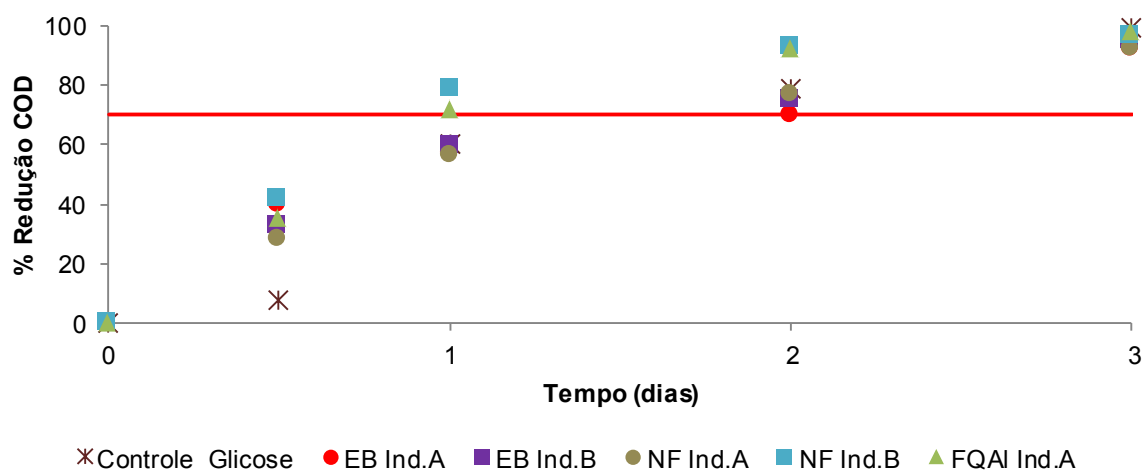


Figura 17: Porcentagens de redução de matéria orgânica em teste de biodegradabilidade aeróbia com distintas amostras _ Campanha 2.

Os valores finais para pH das amostras mantiveram-se acima de 6,0, a exceção do EB Ind.B, sendo ainda observada pouca variação dos valores para condutividade elétrica (Tabela 26). Os resultados de DQOt e DQOs confirmaram a tendência observada na Figura 13, onde se observa ainda maior velocidade de redução de COD em comparação à primeira campanha, inclusive para a amostra de efluente bruto da Ind.B, mesmo com redução dos sólidos voláteis nesses frascos. Porém, a toxicidade aguda do frasco com EB Ind.A detectada no início do teste permaneceu ainda na análise final, ao contrário do frasco com EB Ind.B, onde ocorreu a destoxificação da amostra. Observa-se ainda a diferença nos valores de TCO para as amostras brutas de ambas as indústrias no início do teste, sendo que a atividade do lodo biológico em contato com a amostra da Ind.B, apesar do choque inicial, foi reestabelecida ao longo do teste.

A remoção da toxicidade aguda também foi observada para a amostra NF Ind.A. Para as demais amostras provenientes de pré-tratamentos (NF Ind.B e FQ_{AI} Ind.A) não foram registradas condições tóxicas aos neonatos de *D. similis*.

Tabela 26: Análises realizadas para os testes de biodegradabilidade aeróbia _
Campanha 2

Parâmetros	Medida	Glicose	EB Ind.A	EB Ind.B	NF Ind.A	NF Ind.B	FQ _{AI} Ind.A	Ad.EB Ind.A	Ad.EB Ind.B
pH	inicial	6,9	7,0	6,7	6,9	6,9	6,8	6,7	6,5
	final	6,7	6,6	5,7	6,1	6,4	6,0	6,6	6,3
Cond. elétrica (μ S/cm)	inicial	638	825	716	704	758	1.001	815	719
	final	601	794	728	637	691	958	772	866
COD (mg/L)	inicial	249	246	279	201	212	226	245	280
	final	26	40	38	38	29	28	219	246
DQOt (mg/L)	inicial		1.278	1.390	965	899	1.646		
	final		358	163	186	159	177	1.370	959
DQOs (mg/L)	inicial	660	797	926	663	726	726	793	918
	final	69	127	136	121	90	92	682	747
STV (g/L)	inicial		0,7	0,5					
	final		0,7	0,3					
Relação A/M*	inicial	0,25	0,25	0,28	0,20	0,21	0,23		
Tox. aguda <i>D. similis</i>	inicial		Tox	Tox	Tox	NT	NT		
	final		Tox	NT	NT	NT	NT		
Observação microscópica	inicial		Ativo	Ativo				Não Ativo	Não Ativo
	final		Ativo	Ativo				Não Ativo	Não Ativo
TCO (mg/L.h)	inicial		13,2	7,3				0,27	0,50
	final		14,4	13,1				0,35	0,15

* Relação alimento/microrganismo em termos de COD

Células vazias: análises não realizadas

NT: Não apresentou toxicidade aguda

Tox: Apresentou toxicidade aguda

De acordo com os resultados das análises de TCO e microscopia para o teste com o lodo inativado (Tabela 26), pode-se concluir que a inativação, para esta campanha, foi efetiva e, portanto, que o processo de adsorção não predominou na redução de COD ou ainda que o processo de inativação levou à alteração das características adsorptivas do lodo, como proposto por Tsezos e Bell (1989).

Nos testes de aeração das amostras sem a presença de lodo ocorreu intensa formação de espuma, mas mesmo assim as porcentagens de redução de COD (Tabela 27) estiveram inferiores às registradas para a primeira campanha. Neste caso, portanto, processos de biodegradação das amostras parecem ter prevalecido para redução da matéria orgânica das soluções-teste.

Tabela 27: Contribuição do processo de aeração para redução de COD _
Campanha 2

	% Redução COD		
	24 h	48 h	72 h
EB Ind.A	10,7	21,1	24,6
EB Ind.B	10,4	14,2	18,3
NF Ind.A	10,9	1,4	-6,9
NF Ind.B	21,2	26,7	29,0
FQ _{Al} Ind.A	12,2	20,3	17,8

A tendência observada na primeira e segunda campanha em relação aos efluentes brutos e pré-tratados da Ind.B se repetiu na terceira campanha (Figura 18), quando também se observou maior degradabilidade do efluente após pré-tratamento por PSM. Mesmas conclusões foram alcançadas por El-Gohary et al. (2010), porém para pré-tratamentos baseados em processos de coagulação/floculação. No caso da Ind.A, novamente não se observou variação de biodegradabilidade entre as amostras, antes ou após pré-tratamentos. Ou seja, desde que o efluente não venha a inibir a atividade microbológica em concentrações iniciais mais elevadas de carga orgânica, não haveria a necessidade em se realizar pré-tratamento dos efluentes para o tratamento biológico. Os resultados obtidos para redução de COD com a substância de referência, glicose, validou os resultados obtidos.

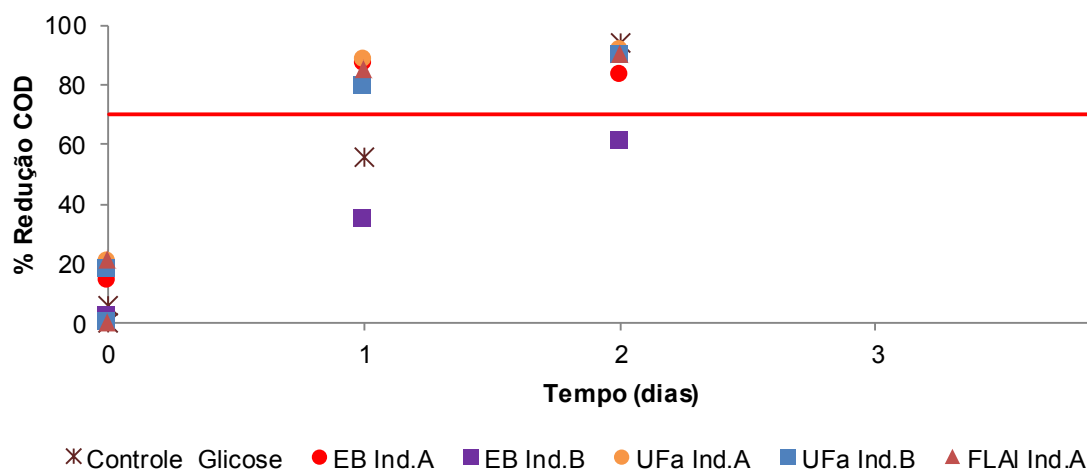


Figura 18: Porcentagens de redução de matéria orgânica em teste de biodegradabilidade aeróbia com distintas amostras _ Campanha 3.

De acordo com Aloui et al. (2009), a menor biodegradabilidade de amostras pré-tratadas com sulfato de alumínio pode ser explicada pelo acúmulo de íons de alumínio, que inibem o crescimento bacteriano. Esses pesquisadores também mencionam que a presença de elevadas concentrações de agentes tensoativos em sistemas biológicos provoca inibição de microrganismos autóctones e produz espumas, gerando perturbações no processo de tratamento. Tal fato foi observado nos frascos contendo os efluentes brutos de ambas as indústrias (em maior proporção para Ind.B) durante os testes de biodegradabilidade e, ainda de forma

mais intensa, nos testes para controle da influência da aeração na redução de COD.

O emprego da técnica de bioaugmentação com bactérias com elevada capacidade para degradação de surfactantes, como a cepa *Citrobacter braakii*, foi uma solução indicada pelos mesmos autores (Aloui et al., 2009) para o tratamento dos efluentes de indústrias de cosméticos. Foi relatado a experiência de duas plantas industriais distintas, que confirmaram a necessidade de se dar partida ao sistema biológico na presença dessas bactérias, a fim de remover a espuma e atingir estado de equilíbrio no reator biológico. Depois da fase inicial de partida do sistema, foi formado, de forma progressiva, um eficiente consórcio microbiano. No entanto, a bactéria *C. braakii* não é eficaz na degradação de concentrações muito elevadas, isto é, acima de 3 g/L, do surfactante lauril éter sulfato de sódio e de surfactantes não-iônicos.

Resultados contrastantes para toxicidade aguda, observação microscópica e TCO para os efluentes brutos de ambas as indústrias foram registrados (Tabela 28). Apesar da destoxificação do EB Ind.A e verificação da atividade da biomassa, houve redução da TCO pela metade ao final do período do ensaio. Uma mesma redução da TCO não foi observada para o EB Ind.B, apesar da verificação de escassa atividade do lodo e manutenção da toxicidade na solução-teste. Os frascos contendo amostras de UFa, tanto da Ind.A quanto da Ind.B apresentaram efeitos tóxicos ao final, mas não no início dos ensaios. Foi relatada a possibilidade de produtos metabólicos de surfactantes e fragrâncias após processos de biodegradação apresentarem maior toxicidade que os compostos originais (BRAUSCH; RAND, 2011; CALIMAN; GAVRILESCU, 2009).

Sobre o processo de inativação do lodo, assim como na segunda campanha, não foram observadas taxas de consumo de oxigênio nos frascos que tiveram adição de lodo envenenado com sulfato de alumínio após o período do teste na terceira campanha, e tampouco visualizada atividade em observação microscópica (Tabela 28). Portanto, como não houve redução de COD nestes frascos, infere-se que o processo de adsorção não foi relevante ou ainda que o envenenamento do lodo alterou suas características de forma a reduzir sua capacidade adsortiva.

Tabela 28: Análises realizadas para os testes de biodegradabilidade aeróbia _
Campanha 3

Parâmetros	Medida	Glicose	EB Ind.A	EB Ind.B	UFa Ind.A	UFa Ind.B	FL _{AI} Ind.A	Ad.EB Ind.A	Ad.EB Ind.B
pH	inicial	6,3	6,9	6,7	6,8	6,8	6,9	6,6	6,5
	final	6,9	5,9	5,6	6,4	6,0	6,8	6,6	6,3
Cond. elétrica (μ S/cm)	inicial	683	830	688	801	773	920	850	724
	final	697	745	668	704	682	845	845	745
COD (mg/L)	inicial	252	206	260	155	191	166	211	250
	final	34	49	95	31	38	33	214	286
DQOs (mg/L)	inicial		1.505	1.743	1.092	1.290	1.227	1.449	1.616
	final		257	380	139	205	150	1.356	1.692
STV (g/L)	inicial		0,6	0,5					
	final		0,6	0,5					
Relação A/M*	inicial	0,19	0,15	0,19	0,12	0,14	0,12		
Tox. aguda – <i>D. similis</i>	inicial		Tox	Tox	NT	NT	NT		
	final		NT	Tox	Tox	Tox	NT		
Observação microscópica	inicial		Ativo	Ativo				Não Ativo	Não Ativo
	final		Ativo	Pouco Ativo				Não Ativo	Não Ativo
TCO (mg/L.h)	inicial		26,3	14,1				0,4	
	final		12,2	14,5				0,2	0,2

* Relação alimento/microrganismo em termos de COD

Células vazias: análises não realizadas

NT: Não apresentou toxicidade aguda

Tox: Apresentou toxicidade aguda

Apesar de não confirmado pelos testes realizados neste estudo, muitas pesquisas apresentadas na revisão bibliográfica (Capítulo 1) indicam o mecanismo de adsorção no lodo como importante forma de redução de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCP). Observa-se, porém, que alguns PPCP são normalmente detectados em baixas concentrações, podendo talvez não ter influenciado nos valores das análises realizadas neste projeto (DQOt, DQOs e COD). Apesar disso, mesmo em baixas concentrações podem ainda causar toxicidade a organismos aquáticos.

Entretanto, o controle do processo de aeração das amostras na terceira campanha indicaram porcentagens de redução de até 44,9 %, como apresentado na Tabela 29. Deve-se considerar, portanto, a influência da aeração, e não somente a oxidação biológica das amostras, na redução da matéria orgânica.

A caracterização do efluente sanitário empregado no teste de biodegradabilidade simulando tratamento dos efluentes industriais e sanitários está apresentada no Apêndice C. A porcentagem de redução de COD (Figura 19) no terceiro e último dia do ensaio atingiu 70 % para a amostra da Ind.A, com desempenho inferior ao da amostra da Ind.B, o que confirma a tendência observada nas demais campanhas,

da possibilidade do emprego de tratamentos aeróbios para os efluentes provenientes das indústrias de cosméticos.

Tabela 29: Contribuição do processo de aeração para redução de COD _
Campanha 3

	% Redução COD		
	24 h	48 h	72 h
EB Ind.A	28,2	29,8	33,3
EB Ind.B	12,5	16,6	14,3
UFa Ind.A	23,1	33,3	36,1
UFa Ind.B	15,6	16,1	13,0
FL _{AI} Ind.A	29,2	41,8	44,9

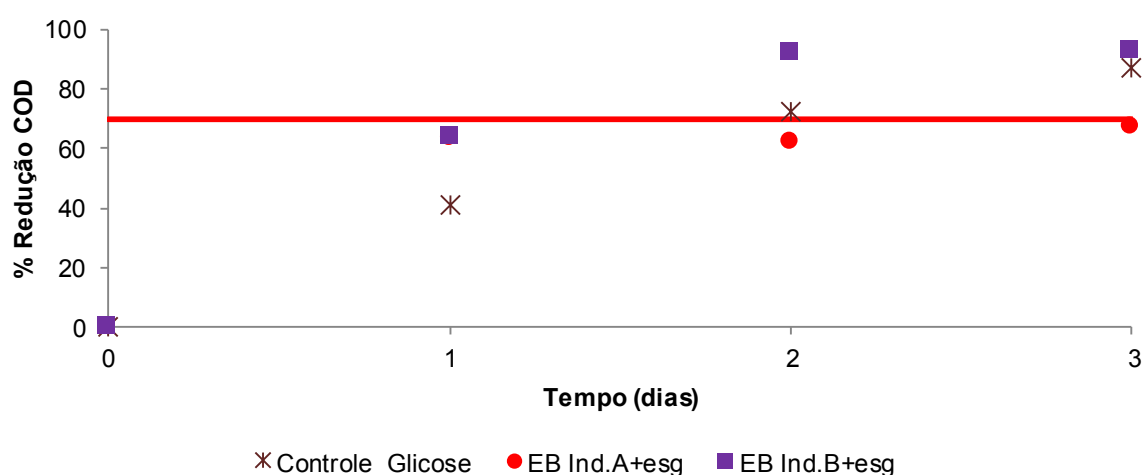


Figura 19: Porcentagem de redução de COD para teste de biodegradabilidade simulando o tratamento aeróbio dos efluentes industriais e sanitários.

Em relação aos demais resultados das análises realizadas nas soluções-teste ao princípio e término do ensaio (Tabela 30), foram quantificados menores teores de matéria orgânica para os frascos contendo o EB Ind.A, devido à maior diluição do efluente industrial pelo efluente sanitário. Não houve perda de sólidos voláteis para nenhuma das simulações, apesar de registrada toxicidade ao início do teste na amostra da Ind.B, que não foi removida ao longo do teste de biodegradabilidade. Houve redução da TCO nas amostras de ambas as indústrias, sendo mais acentuada para a Ind.A.

Pelos resultados obtidos na simulação e também nos demais testes para as três campanhas, pôde-se observar que a toxicidade aguda frente ao microrganismo *D. similis* não prejudicou a atividade da biomassa, avaliada tanto pela observação microscópica quanto pela respirometria. A TCO pode ter sido influenciada por subprodutos da degradação que inibiram microrganismos do lodo, mas não a *D. similis*, visto que foram registrados menores valores de TCO ao final dos testes de simulação com efluente sanitário e da amostra de EB Ind.A (C3), ocasiões em que não foi detectada toxicidade aguda nas amostras.

Uma vez que a biodegradação contribuiu mais do que a adsorção e volatilização para a redução de matéria orgânica solúvel observada durante os testes de biodegradabilidade aeróbia, alguns aspectos para a otimização da biotransformação oxidativa, para a implantação de sistemas biológicos em escala real, devem ser observados. Devido à presença de compostos de difícil biodegradabilidade nesses efluentes, a eficiência do tratamento pode ser incrementada pela elevação do tempo de retenção hidráulica e idade do lodo, permitindo maior tempo para realizar a quebra dos compostos, além do fato de possibilitar maior adaptação da biomassa aos compostos recalcitrantes. Associação dos processos biológicos com materiais adsorventes também podem levar a resultados satisfatórios, visto os resultados obtidos nos testes com CAP (Capítulo 3), desde que haja eficiente remoção do material adsorvente, caso este seja fonte de toxicidade na amostra tratada.

Tabela 30: Análises realizadas para o teste de biodegradabilidade aeróbia de efluente industrial e sanitário _ Campanha 3

Parâmetros	Medida	Glicose	EB Ind.A + esg	EB Ind.B + esg
pH	inicial	6,7	6,9	6,8
	final	6,7	6,7	6,5
Cond. elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	inicial	633	839	754
	final	713	690	665
COD (mg/L)	inicial	290	75	190
	final	57	41	35
DQOt (mg/L)	inicial	960	538	763
	final	572	284	229
DQOs (mg/L)	inicial	802	218	636
	final	165	121	112
STV (g/L)	inicial		0,6	0,5
	final		0,7	0,6
Tox. aguda – <i>D. similis</i>	inicial		NT	Tox
	final		NT	Tox
Observação microscópica	inicial		Ativo	Ativo
	final		Ativo	Ativo
TCO (mg/L.h)	inicial		13,4	16,5
	final		5,92	13,0

Células vazias: análises não realizadas

NT: Não apresentou toxicidade aguda

Tox: Apresentou toxicidade aguda

Apesar dos pré-tratamentos não terem alterado a biodegradabilidade das amostras, principalmente as da Ind.A, os mesmos processos como pós-tratamentos dos efluentes podem render bons resultados. A associação do tratamento biológico com filtração por membranas, nos denominados biorreatores a membranas (BRM), geraram resultados positivos nas pesquisas realizadas por Monsalvo et al. (2014) e Banerjee et al. (2016) para efluentes de indústrias de cosméticos. O sistema de tratamento por BRM é uma alternativa robusta, visto que pode atuar como barreira

para sólidos, caso haja adsorção nos mesmos. A própria superfície das membranas pode atuar na retenção de determinados compostos, conforme afinidade ao material. O maior tempo de retenção do lodo no sistema também pode levar a uma maior biotransformação de compostos, além da possibilidade de isolar bactérias mais eficientes para a degradação de compostos recalcitrantes presentes nos efluentes e realizar a bioaugmentação nos tanques de oxidação. O processo de adsorção, de forma isolada ou nos próprios tanques de oxidação dos processos biológicos, se torna uma opção ainda mais atrativa, principalmente para as indústrias de pequeno porte, quando empregados materiais adsorventes de baixo custo, os quais devem ser avaliados quanto à sua eficiência e possível interferência negativa no processo como um todo.

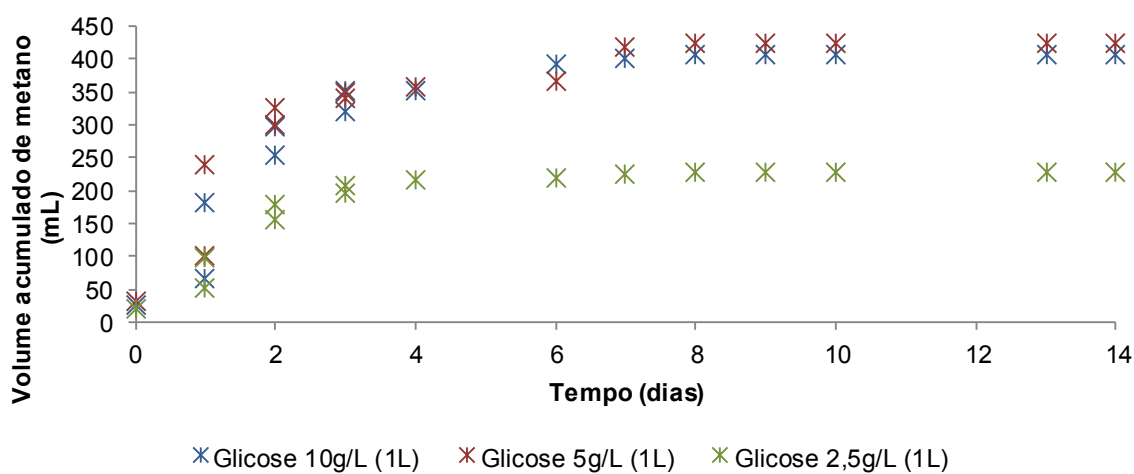
3.2 Testes de Biodegradabilidade Anaeróbia

As curvas de produção acumulada de metano no tempo foram traçadas para os testes de AME realizados na primeira, segunda e terceira campanha (Figura 20). Na Campanha 1, as curvas de metano acumulado ao longo do período do ensaio para as duas maiores concentrações (10 e 5 g/L) não diferiram entre si, ou seja, a concentração de substrato provavelmente não foi fator limitante. Para a concentração de 2,5 g/L de glicose, a produção de metano se estabilizou em volume proporcional à metade das demais, em aproximadamente 200 mL de metano. Nas demais campanhas foram avaliadas concentrações de 2,5 g/L de glicose, sendo as réplicas realizadas em frascos com volumes distintos (1.000 e 500 mL). Uma vez que o volume produzido de metano tem relação direta com a quantidade de matéria orgânica presente, nos frascos com maior volume de substrato foram registrados os maiores volumes de metano. Observou-se qualidade inferior do lodo aplicado no teste da segunda campanha, proveniente de fonte distinta das demais campanhas, com volume acumulado de metano próximo a 120 mL.

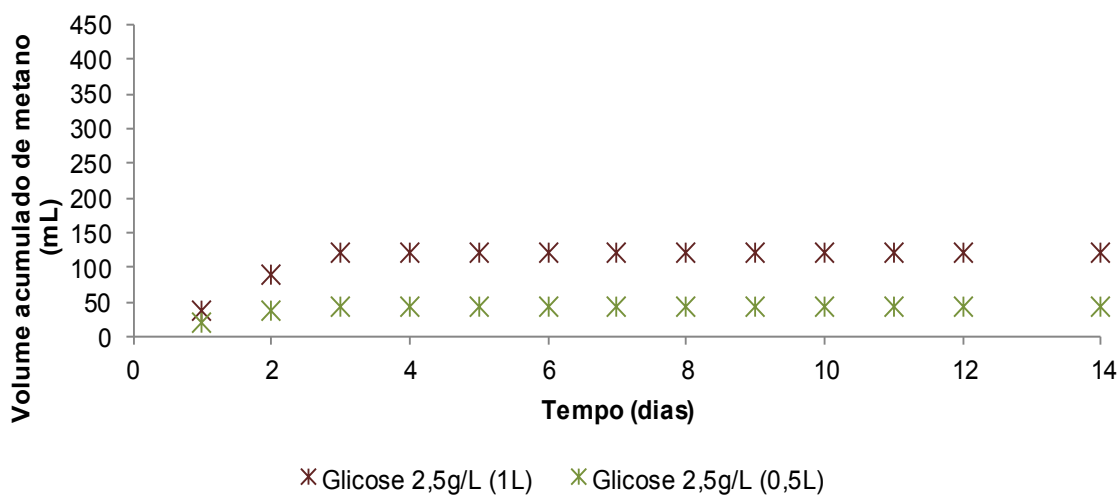
Para os ensaios com glicose foram obtidos os maiores valores para AME, a exceção da terceira campanha, quando a atividade metanogênica do lodo na presença do EB Ind.A superou o valor do teste empregando glicose como substrato (Tabelas 31, 32 e 33). A atividade metanogênica do lodo empregado na segunda campanha, proveniente do reator UASB da estação de tratamento localizada em Viçosa, MG, esteve aquém daquelas registradas na primeira e terceira campanha. Este fato se deve provavelmente ao vazamento e conseqüente perda de biomassa do reator UASB da Viçosa, localizado em Viçosa, MG, ocorrido aproximadamente quatro meses antes da coleta do lodo.

Para as concentrações de 2,5 g/L de glicose foram calculados valores de 0,11 e 0,09 g DQO_{CH₄}/g STV.d na primeira e terceira campanha, respectivamente. Carneiro (2012) obteve valor médio de AME de 0,63 g DQO/g SSV.d em apenas quatro horas de incubação também empregando glicose como substrato, mas como inóculo lodo proveniente de um sistema de tratamento de esgotos de uma cervejaria. Esse elevado potencial do lodo para converter a glicose em metano foi atribuído à adaptação do mesmo a sacarídeos, abundantes em efluentes oriundos

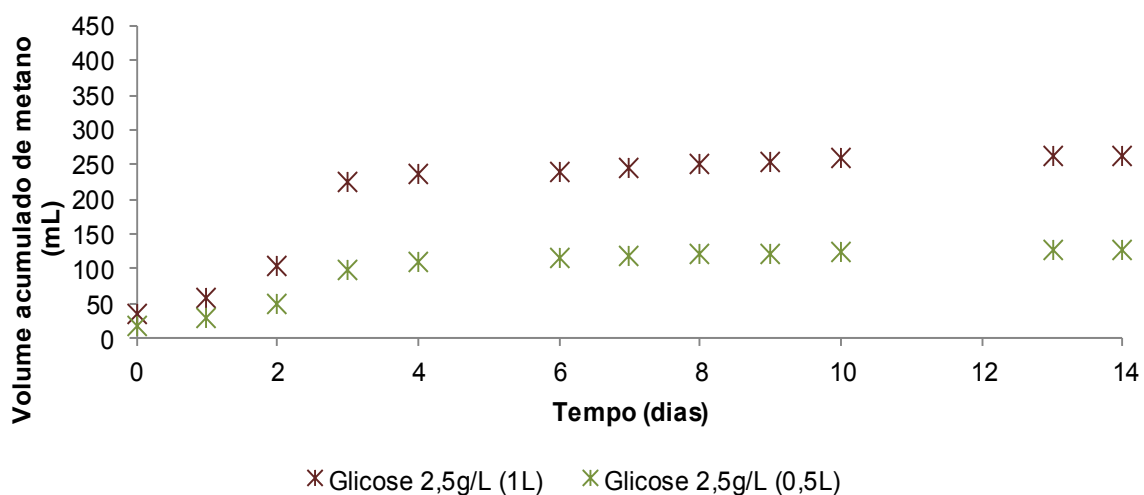
de indústrias cervejeiras. Observa-se, porém, que devido à falta de padronização entre os distintos testes de AME, a comparação entre valores deve ser feita com devida cautela.



(a)



(b)



(c)

Figura 20: Volume acumulado de metano durante testes de AME_Campanhas 1 (a), 2 (b) e 3 (c).

Ao final do período dos ensaios, o pH de todos os frascos contendo glicose como substrato apresentou-se ácido, reflexo de um desequilíbrio entre produção e consumo de produtos intermediários ocasionado possivelmente por choque de carga orgânica. Como elucidado por Aquino e Chernicharo (2005), a inibição dos microrganismos sintróficos devido ao acúmulo de produtos acidogênicos leva ao acúmulo de ácidos graxos voláteis e consequente consumo de alcalinidade e redução do pH. Essa redução interfere no crescimento de microrganismos metanogênicos e sintróficos, podendo levar à falha do processo anaeróbio. Portanto, os valores obtidos para a AME devem estar subestimados, pela não otimização da carga orgânica aplicada. De fato, em todos os ensaios foi registrado volume de metano aquém do esperado, como apresentado na Figura 21.

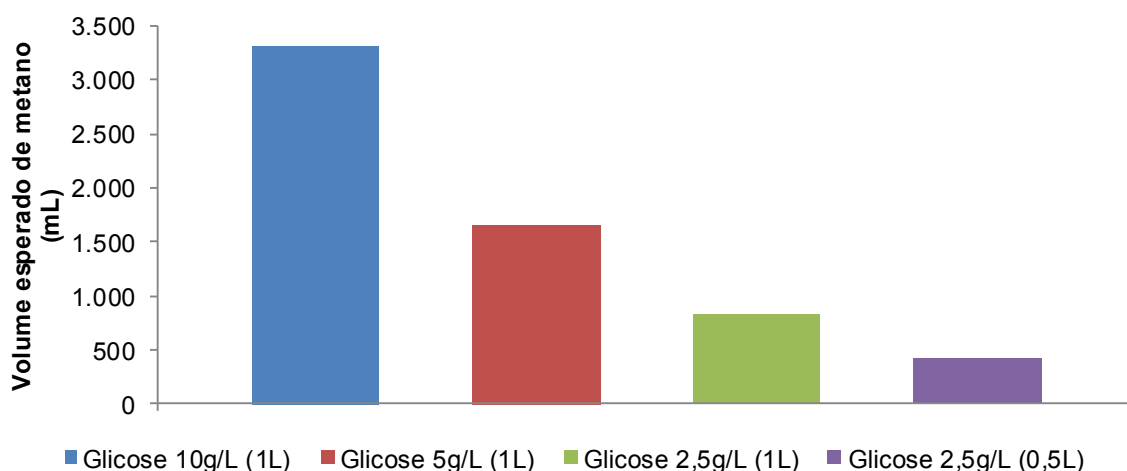


Figura 21: Volume aproximado de metano acumulado esperado para os testes de AME.

Para os testes de biodegradabilidade realizados com amostras de efluentes brutos e de efluentes pré-tratados por processos físico-químicos (coagulação/floculação e PSM), o pH ao final dos testes apresentou-se dentro da faixa adequada para o desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios.

Incremento nos valores de condutividade elétrica foram registrados ao longo de todos os ensaios realizados, provavelmente devido à solubilização de sais na fase de hidrólise. Teores de sólidos voláteis foram reduzidos nos testes anaeróbios da primeira campanha, mas foram mantidos ou incrementados para todas as amostras na terceira campanha. Em relação à toxicidade frente aos organismos de *D. similis*, todas as amostras analisadas, de todas as três campanhas, apresentaram toxicidade aguda ao final do ensaio, mesmo quando não presentes no princípio do teste, fato que pode estar relacionado aos gases produzidos durante as reações anaeróbias. Assim, a avaliação da eficiência de redução da toxicidade pelos tratamentos anaeróbios ficou comprometida.

Provavelmente devido à falha no processo anaeróbio devido ao choque orgânico, foram obtidas baixas porcentagens de redução de matéria orgânica para os testes de AME realizados em todas as três campanhas, com valores médios de 23,3; 49,7

e 38,3 % para DQOt, DQOs e COD, respectivamente. Apesar de porcentagens de redução de 74,5 e 73,0 % e de 77,0 e 73,8 % para DQOs das amostras EB Ind.A e EB Ind.B nas duas primeiras campanhas, respectivamente, foram baixas as reduções de DQOt, o que pode ser justificado pelo fato da hidrólise normalmente ser a etapa limitante do processo (CHERNICHARO, 2011), fato evidenciado pela maior porcentagem de redução de DQOt para a amostra UFa Ind.A (C1), para a qual já haviam sido removidos compostos de maior peso molecular.

Em todas as campanhas os valores calculados para a AME dos frascos contendo EB Ind.A apresentaram-se superiores aos das amostras de EB Ind.B, indicando que o primeiro é tão ou mais biodegradável do que o segundo em ambiente anaeróbio. A exceção do observado na terceira campanha, para a amostra de NF Ind.A, todos os valores para AME das amostras provenientes de pré-tratamentos foram inferiores aos das amostras brutas, sugerindo que os processos físico-químicos de coagulação/floculação e filtração por membranas não levaram a um aumento da biodegradabilidade das amostras também no ambiente anaeróbio. Aloui et al. (2009) também reportaram que o pré-tratamento de efluentes de indústrias de cosméticos por processo físico-químico de coagulação/floculação não propiciou maior biodegradabilidade das amostras.

Para todas as campanhas foram calculados os percentuais de substrato convertido em metano, considerando a produção real e teórica de metano, essa última a partir do valor de DQOt inicial em cada frasco de reação com amostras de efluentes e a partir da quantidade de substrato (gDQO) adicionada para os frascos contendo a substância de referência. Considerando que a análise de DQOt foi realizada no efluente coletado dos frascos de reação após a decantação do lodo, os elevados valores para o percentual de conversão obtidos para os efluentes brutos na primeira e terceira campanha, especialmente, podem ser relacionados à decantação de matéria orgânica presente no efluente, mas não quantificada pela análise realizada.

Tabela 31: Análises realizadas para os testes de biodegradabilidade anaeróbia _ Campanha 1

Parâmetros	Medida	Glicose 10 g/L (1 L)	Glicose 5 g/L (1 L)	Glicose 2,5 g/L (1 L)	EB Ind.A (1 L)	EB Ind.A (0,5 L)	EB Ind.B (1 L)	EB Ind.B (0,5 L)	UFa Ind.A (0,5 L)
pH	inicial			7,3	7,3		7,3		7,3
	final	3,6	4,8	5,2	6,9	6,9	6,8	6,9	6,9
Cond. elétrica (μS/cm)	inicial			1.809	1.790		1.790		1.760
	final			2.600	2.500		2.500		2.167
DQOt (mg/L)	inicial			3.046	1.044		771		1.456
	final	2.414	2.156	2.266	634	670	758	728	456
DQOs (mg/L)	inicial			2.854	756		738		1.148
	final	2.309	2.194	1.660	193	186	199	241	213
COD (mg/L)	inicial			1.152	203		124		340
	final	3.358	1.510	779	70	69	73	82	70
STV (g/L)	inicial			2,6	2,7				2,6
	final			2,2	2,3				1,6
Relação A/M*	inicial			0,46	0,08		0,05		0,12
Tox. aguda - <i>D. similis</i>	inicial				Tox		Tox		Tox
	final				Tox		Tox		
AME (g DQO _{CH4} /g STV.d)		0,18	0,17	0,11	0,15**		0,10**		0,04
% Substrato convertido em metano		12,3	25,7	27,7	>100	>100	>100	>100	34,2

* Relação alimento/microrganismo em termos de COD

Células vazias: análises não realizadas

Tox: Apresentou toxicidade aguda

** Resultados médios das duplicatas (de volumes distintos)

Tabela 32: Análises realizadas para os testes de biodegradabilidade anaeróbia _ Campanha 2

Parâmetros	Medida	Glicose 2,5 g/L (1 L)	Glicose 2,5 g/L (0,5 L)	EB Ind.A (1 L)	EB Ind.A (0,5 L)	EB Ind.B (1 L)	EB Ind.B (0,5 L)	FQ _{AI} Ind.A (1 L)	UFa Ind.A (1 L)	UFa Ind.B (0,5 L)
pH	inicial	7,3	7,3	7,5	7,5	7,4	7,4	7,4	7,5	7,3
	final	5,1	5,3	6,8	6,9	6,7	6,7	6,8	6,7	6,8
Cond. elétrica (μS/cm)	inicial	1.869	1.869	1.878	1.878	1.853	1.853	2.230	1.995	1.998
	final	2.270	2.048	2.330	2.270	2.290	2.298	2.580	2.430	2.330
DQOt (mg/L)	inicial	3.097		1.114		867		949	834	931
	final	2.448		562		762		551	478	862
DQOs (mg/L)	inicial	2.687		660		622		730	755	626
	final	1.139		152		163		165	177	211
COD (mg/L)	inicial	982		263		126		220	232	178
	final	566		41		43		42	49	57
Relação A/M*	inicial	0,39		0,10		0,05		0,09	0,09	0,07
Tox. aguda - <i>D. similis</i>	inicial			Tox		Tox		Tox	Tox	Tox
	final			Tox		Tox		Tox	Tox	Tox
AME (g DQO _{CH4} /g STV.d)		0,04**		0,03**		0,02**		0,02	0,02	0,02
% Substrato convertido em metano		14,6	10,4	41,4		30,0		48,1	55,1	20,4

* Relação alimento/microrganismo em termos de COD

Células vazias: análises não realizadas

Tox: Apresentou toxicidade aguda

** Resultados médios das duplicatas (de volumes distintos)

Tabela 33: Análises realizadas para os testes de biodegradabilidade anaeróbia _ Campanha 3

Parâmetros	Medida	Glicose 2,5 g/L (0,5 L)	Glicose 2,5 g/L (1 L)	EB Ind.A (1 L)	EB Ind.A (0,5 L)	EB Ind.B (1 L)	EB Ind.B (0,5 L)	FL _{AI} Ind.A (0,5 L)	NF Ind.A (1 L)	NF Ind.B (1 L)
pH	inicial	7,4	7,4	7,3	7,3	7,4	7,4	7,3	7,4	7,4
	final	5,1	5,0	6,7	6,8	6,6	6,7	6,9	6,9	6,8
Cond. elétrica (μS/cm)	inicial	1.736	1.736	1.815	1.815	1.610	1.610	1.950	1.881	1.790
	final	2.057	2.073	2.184	2.198	2.057	2.080	2.280	2.260	2.290
DQOt (mg/L)	inicial			1.994	1.994	1.550	1.550	1.471	1.780	1.673
	final			770	708	713	775	399	489	499
DQOs (mg/L)	inicial			1.272	1.272	1.284	1.284	1.177	1.278	1.367
	final			332	256	270	265	246	275	308
COD (mg/L)	inicial	1.023	1.023	188	188	210	210	170	187	218
	final	613	619	43	40	38	41	36	36	38
STV (g/L)	inicial	2,7	2,7	2,6	2,6	2,8	2,8	2,5	2,6	2,6
	final	2,7	2,7	2,8	2,8	2,8	2,8	3,1	2,9	2,9
Relação A/M*	inicial	0,41		0,08		0,08		0,07	0,07	0,09
Tox. aguda - <i>D. similis</i>	inicial			Tox	Tox	Tox	Tox	NT	NT	Tox
	final			Tox	Tox	Tox	Tox	Tox	Tox	Tox
AME (g DQO _{CH4} /g STV.d)		0,09**		0,12**		0,08**		0,10	0,13	0,10
% Substrato convertido em metano		30,4	31,8	>100	>100	>100	>100	69,5	57,6	71,3

* Relação alimento/microrganismos em termos de COD

Células vazias: análises não realizadas

NT: Não apresentou toxicidade aguda

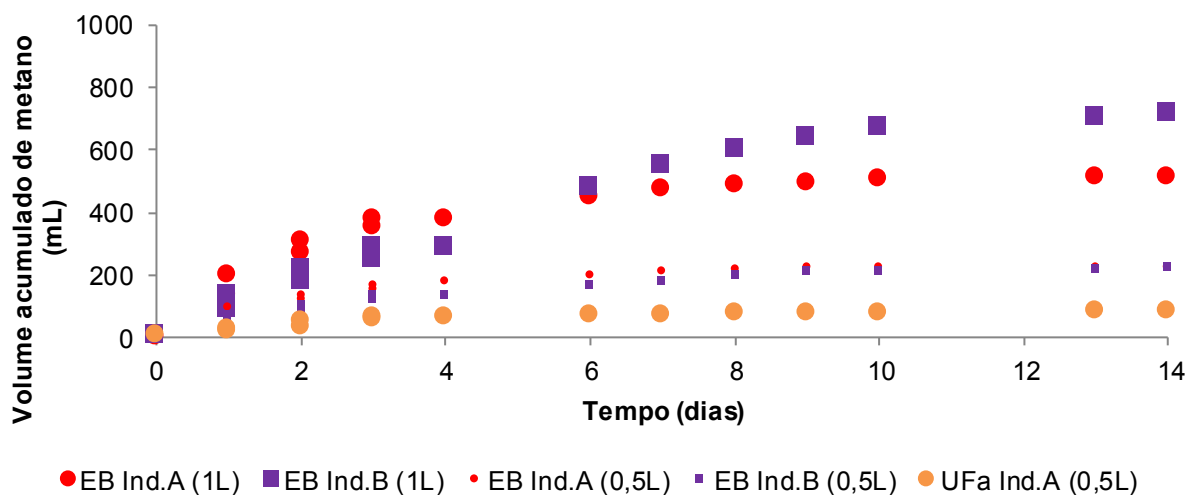
Tox: Apresentou toxicidade aguda

** Resultados médios das duplicatas (de volumes distintos)

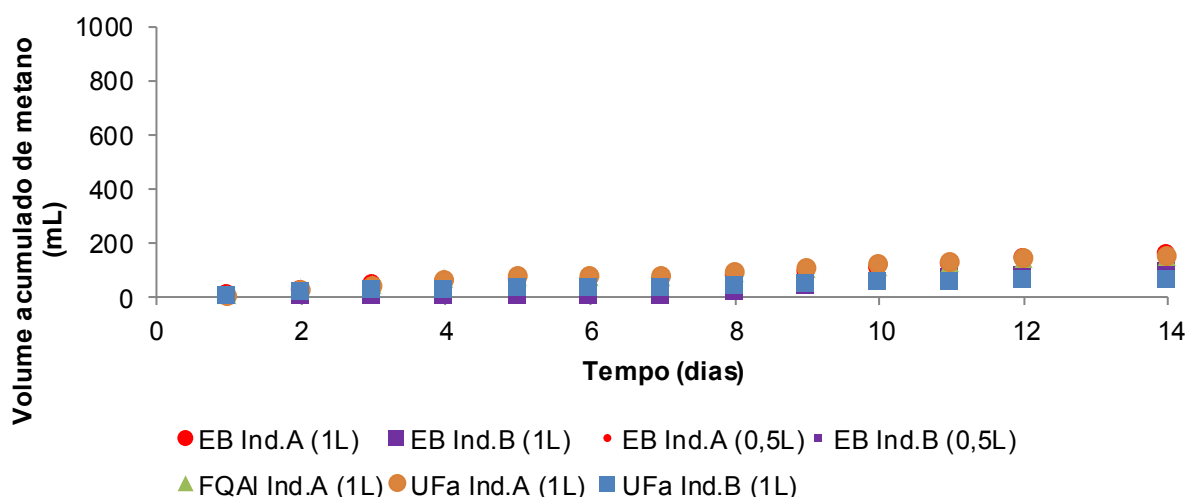
Apesar de maiores valores de AME para o EB Ind.A, foi observado maior volume acumulado de metano para EB Ind.B na primeira e terceira campanha (Figura 22). Porém, após maior tempo para estabilização e, portanto, menor taxa máxima de inclinação. Comparando os gráficos dos testes de biodegradabilidade com os do teste de AME com glicose como substrato, foi gerado maior volume acumulado de metano para as amostras de efluentes brutos (superiores a 800 mL na terceira campanha), devido provavelmente ao desequilíbrio provocado pelas cargas orgânicas aplicadas nos testes com glicose.

Menores produções de metano foram registradas para os frascos com as amostras provenientes de pré-tratamentos, o que sugere que a fração dos compostos desses efluentes contivessem substâncias pouco biodegradáveis ou que inibiram os microrganismos anaeróbios. A presença de compostos tóxicos afeta principalmente os microrganismos de lento crescimento (acetogênicos e metanogênicos acetoclásticos), resultando em baixa produção de metano ou acúmulo de ácidos graxos voláteis (AQUINO et al., 2005). Em relação às curvas obtidas nos testes de AME, observou-se maior tempo necessário para a estabilização da produção do metano, que ocorre no sexto dia para glicose como substrato, e a partir do décimo dia para as amostras de efluente, uma vez que a glicose é um substrato mais facilmente biodegradável. Observa-se ainda que o processo de hidrólise, responsável pela conversão de moléculas grandes, como de óleos e graxas no efluente industrial, tornando-as passíveis de serem assimiladas pelos microrganismos, é na maioria das vezes, a etapa limitante de um processo biológico de tratamento de efluentes em termos de taxa de reação (CHERNICHARO, 2011).

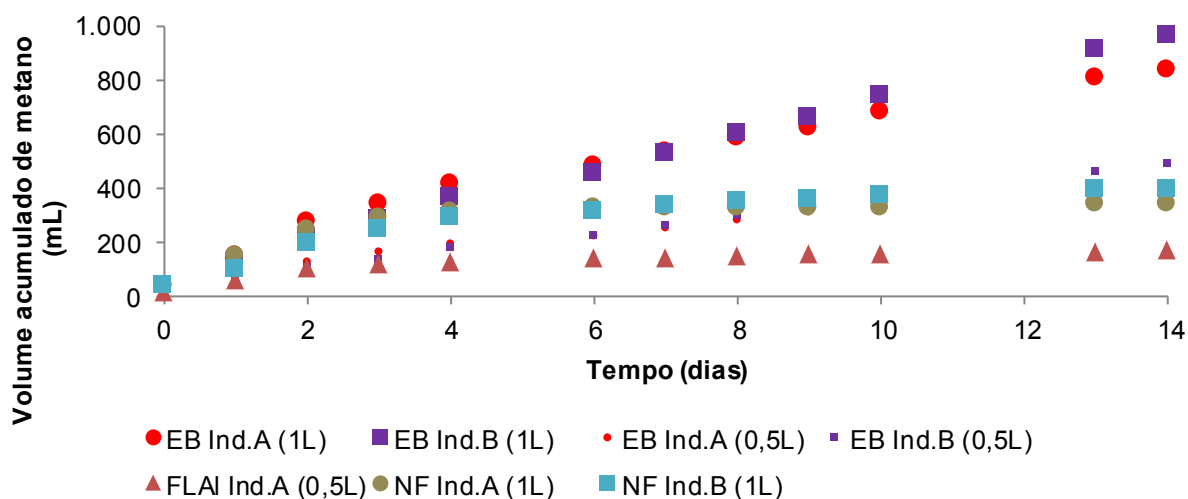
Ressalta-se a discrepância dos perfis das curvas obtidas na segunda campanha, devido ao lodo de qualidade inferior utilizado como inóculo nesta campanha.



(a)



(b)



(c)

Figura 22: Volume acumulado de metano durante testes de biodegradabilidade_Campanhas 1 (a), 2 (b) e 3 (c).

A produção de metano e, portanto, a atividade do lodo não foi anulada pela adição de sulfato de mercúrio (Figura 23). Essa mesma situação se repetiu nas campanhas seguintes, não sendo possível concluir a respeito da contribuição da adsorção na eficiência de remoção dos parâmetros analisados.

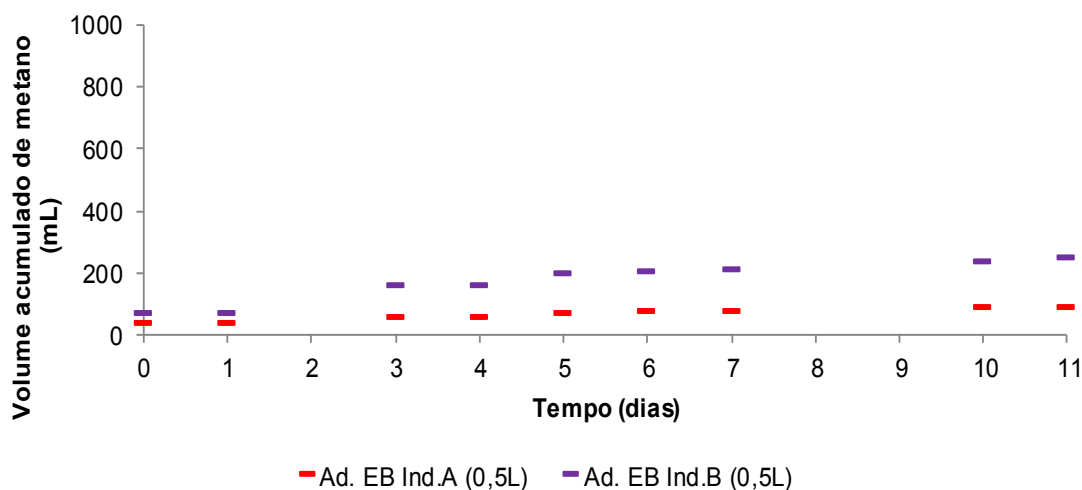


Figura 23: Volume acumulado de metano ao longo do período do teste de biodegradabilidade com lodo inativado_ Campanha 1.

Finalmente, para a última campanha, foram realizados testes de biodegradabilidade anaeróbia simulando um tratamento em escala real com a combinação dos efluentes sanitários e industriais. Em paralelo, foram realizados testes de AME com concentrações iniciais de glicose proporcionais a 1,25 e 2,5 g/L DQO (Tabela 34). O valor de pH ao final do teste com a concentração de 1,25 g/L (relação A/M de 0,2) não sofreu queda tão acentuada como na concentração de 2,5 mg/L, tendo reflexos positivos nas porcentagens de redução de matéria orgânica tanto particulada quanto solúvel, alcançando até 95 % de redução de COD. A otimização da carga orgânica aplicada resultou no incremento da AME (0,24 g DQOCH₄/g STV.d).

Como observado anteriormente, foram detectados maiores valores para condutividade elétrica ao final do ensaio e toxicidade aguda em todas as amostras testadas. A mistura de efluentes sanitários e industriais levou a maiores porcentagens de redução de matéria orgânica, quando comparada aos testes realizados somente com efluentes industriais. Em relação à AME das amostras avaliadas, para esta simulação obteve-se valor superior para a Ind.B do que para a Ind.A, provavelmente devido à diluição mais igualitária entre efluente industrial e sanitário, resultando em carga orgânica aplicada mais elevada, mas que não inviabilizou o tratamento anaeróbio.

Tabela 34: Análises realizadas para os testes de biodegradabilidade anaeróbia com efluente industrial e sanitário _ Campanha 3

Parâmetros	Medida	Glicose	Glicose	Glicose	Glicose	EB	EB	EB	EB
		2,5 g/L (0,5 L)	2,5 g/L (0,5 L)	1,25 g/L (0,5 L)	1,25 g/L (0,5 L)	Ind.A+esg (1 L)	Ind.A+esg (0,5 L)	Ind.B+esg (1 L)	Ind.B+esg (0,5 L)
pH	inicial	7,1	7,1	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
	final	5,1	5,1	6,4	6,4	6,8	6,8	6,5	6,6
Cond.elétrica (µS/cm)	inicial	2.079	2.079	2.072	2.072	2.310	2.310	2.030	2.030
	final	2.300	2.300	2.200	2.200	2.500	2.500	2.400	2.400
DQOt (mg/L)	inicial	2.876	2.876	1.568	1.568	672	672	1.043	1.043
	final	1.745	1.731	225	245	250	250	310	266
% Redução		39	40	86	84	63	63	70	74
DQOs (mg/L)	inicial	2.555	2.555	1.405	1.405	505	505	847	847
	final	1.464	1.700	114	118	116	108	125	123
% Redução		43	33	92	92	77	79	85	86
COD (mg/L)	inicial	998	998	500	500	94	94	221	221
	final	639	655	25	25	33	32	41	39
% Redução		36	34	95	95	65	66	81	82
STV (g/L)	inicial	2,4				2,5		2,7	
	final	2,7				2,5		2,5	
Relação A/M*	inicial	0,40		0,2		0,04		0,09	
Tox. aguda - <i>D. similis</i>	inicial					Tox		Tox	
	final					Tox		Tox	
AME (g DQO _{CH4} /g STV.d)		0,05**		0,24**		0,06**		0,09**	
% Substrato convertido em metano		17,4		>100		>100	>100	>100	>100

* Relação alimento/microrganismos em termos de COD

Células vazias: análises não realizadas

Tox: Apresentou toxicidade aguda ; ** Resultados médios das duplicatas (de volumes distintos)

Nas Figuras 24 e 25 estão apresentados, respectivamente, os gráficos de volume acumulado de metano para o teste AME e para o teste de biodegradabilidade simulando o tratamento conjunto dos efluentes sanitários e industriais.

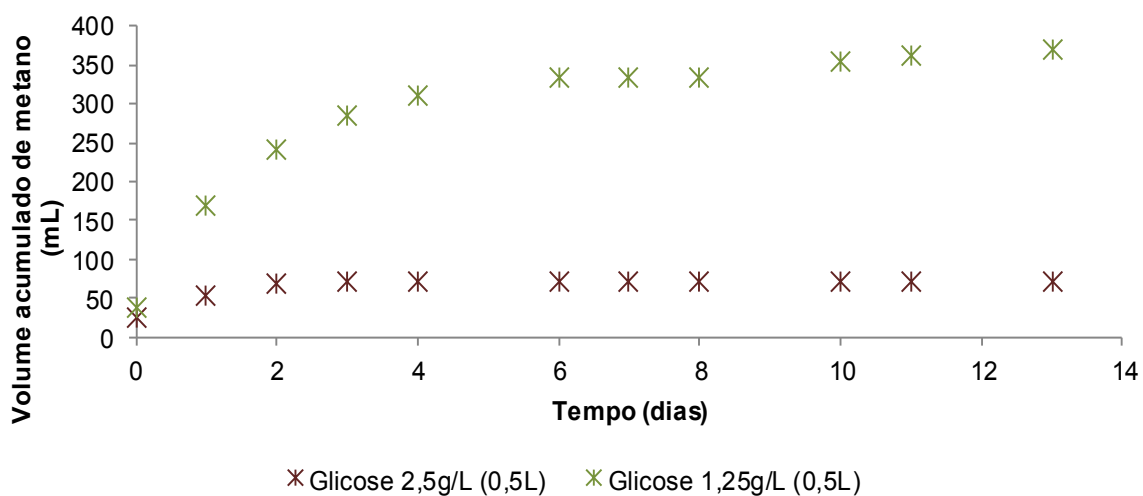


Figura 24: Volume acumulado de metano durante testes de AME, com menor concentração de substrato.

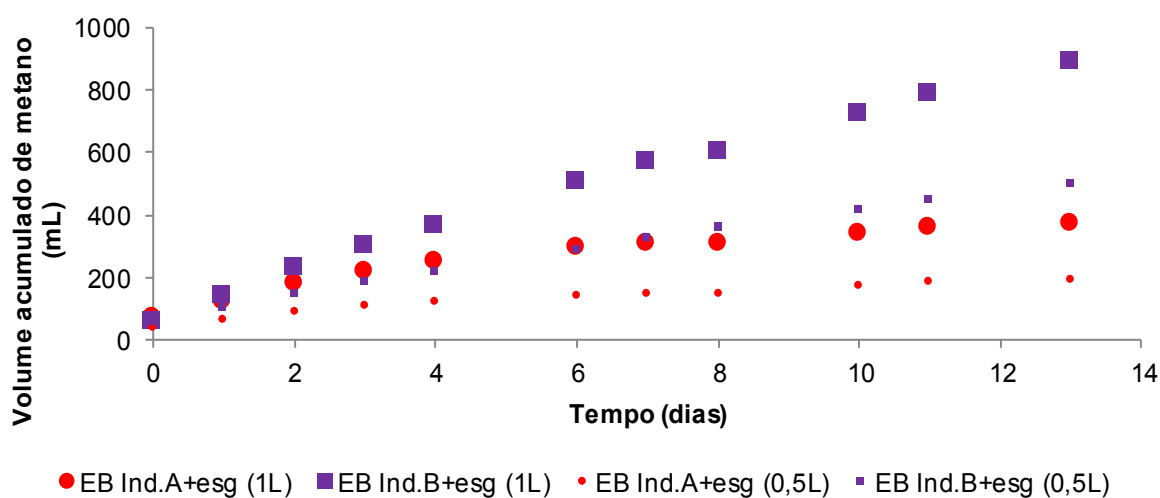


Figura 25: Volume acumulado de metano durante testes de biodegradabilidade simulando tratamento conjunto dos efluentes sanitários e industriais.

O volume acumulado de metano para o EB Ind.B juntamente com o efluente sanitário resultou em valores próximos àqueles da primeira e terceira campanha (Figura 24, a e c). Entretanto, para a Ind.A foram obtidos volumes inferiores. Observou-se ainda maior tempo para estabilização do volume de metano na simulação do que na primeira campanha.

Pelos resultados apresentados, percebe-se a possibilidade do emprego de processos biológicos anaeróbios para o tratamento dos efluentes das indústrias de cosméticos capilares, devendo ainda ser alcançadas condições ótimas para obter melhor desempenho, incluindo a redução da toxicidade no efluente tratado. Silveira

et al. (2003) estudaram a possibilidade do emprego do processo biológico anaeróbio para o tratamento do efluente de uma lavanderia hospitalar, também por meio dos testes de AME. Os autores concluíram que o tratamento anaeróbio é possível, desde que receba a adição de um cossustrato e se observe as diluições ótimas do efluente, visto a não produção de metano com a amostra não diluída.

Baixos rendimentos de metano também foram observados em reatores anaeróbios tratando surfactantes, como o lauril éter sulfato de sódio, o que foi relacionado à degradação do surfactante a sulfato (AHAMMAD et al., 2013). Oliveira e colaboradores (2009) avaliaram a viabilidade tecnológica de tratamento de efluentes provenientes de indústria de produtos de cuidados pessoais (PCP) em reator anaeróbio operando em batelada, contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano com aumento da carga orgânica, variando de 3,1 a 9,4 gDQO/L.d, suplementada com nutrientes (sacarose, ureia, traços de metais) e alcalinidade. O tratamento apresentou-se robusto, mantendo estabilidade e eficiência de redução superior a 90 %. Entretanto, para cargas orgânicas mais elevadas (12,0 gDQO/L.d), a presença de surfactantes e desinfetantes comerciais levou à redução da eficiência do tratamento. Os autores destacam ainda como vantagem desse sistema a maior flexibilidade na alimentação, permitindo redução de instabilidades causadas por variações de volume e de carga orgânica.

Puyol et al. (2011) também avaliaram a tratabilidade de efluentes de indústrias de cosméticos por processos biológicos anaeróbios, com carga orgânica variável. Cargas de até 9,2 gDQO/L.d mantiveram as eficiências de redução da DQOt entre 75 e 85 %. Entretanto, com o aumento da carga de 3,9 a 9,2 gDQO/L.d observou-se redução na AME, indicando ocorrência de inibição e, ou toxicidade. Os resultados obtidos também indicaram que a etapa de hidrólise foi mais lenta do que a de fermentação da matéria orgânica solúvel, mas que após consumo do material solúvel, o processo de hidrólise foi acelerado. Os pesquisadores também concluíram que os efluentes estudados podem ser satisfatoriamente tratados em reatores UASB, apesar de possuírem baixo potencial metanogênico devido à presença de espécies tóxicas inibidoras das reações de fermentação.

4. CONCLUSÕES

Para os testes de biodegradabilidade aeróbia, foi observado para todas as campanhas uma degradação praticamente completa da glicose em quatro dias de tratamento, o que confirma a boa qualidade do inóculo utilizado. Todas as amostras testadas, em todas as campanhas, apresentaram porcentagem de redução de COD acima de 70 %, o que sugere a existência de substratos biodegradáveis e, portanto, a possibilidade de emprego de processos biológicos aeróbios para o tratamento desses efluentes industriais. Foram observados indícios de que o processo de adsorção não tenha sido responsável pela redução de COD da solução, mas há uma contribuição de processos relacionados à aeração da amostra, como volatilização, sublação ou ainda oxidação abiótica.

Os pré-tratamentos realizados com os efluentes brutos da Ind.A não foram eficientes para elevar a taxa de biodegradabilidade dos mesmos. Para a Ind.B, entretanto, em todas as campanhas foram registradas velocidades de redução de COD superiores para as amostras pré-tratadas, em relação ao efluente bruto. Resultados divergentes para análises de respirometria do lodo e toxicidade aguda frente ao organismo-teste *D. similis* foram obtidos, indicando que compostos dos efluentes ou subprodutos da degradação dos mesmos podem ter influenciado microrganismos do lodo e o microcrustáceo *D. similis* de diferentes formas.

Para os testes em ambiente anaeróbio, tampouco o pré-tratamento das amostras mostrou-se vantajoso. Apesar dos testes não terem sido conclusivos sobre efeitos de processos adsorptivos ou eficácia de redução de toxicidade, foram obtidos resultados promissores. Mesmo empregando lodo não adaptado aos efluentes das indústrias de cosméticos capilares, alcançaram-se porcentagens de redução de matéria orgânica solúvel de até 86 % no ensaio simulando o tratamento conjunto de efluentes sanitários e industriais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7229**: Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos. Rio de Janeiro, 1993.

AHAMMAD, S.Z.; BERESLAWSKI, J.L.; DOLFING, J.; MOTA, C.; GRAHAM, D.W. Anaerobic-aerobic sequencing bioreactors improve energy efficiency for treatment of personal care product industry wastes. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 73–79, 2013.

ALOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 353–359, 2009.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20.ed., 1998.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p.152-161, 2005.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L.; FORESTI, E.; SANTOS, M.L.F.; MONTEGGIA, L.O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, p. 192-201, 2007.

BANERJEE, P.; DEY, T.K.; SARKAR, S.; SWARNAKAR, S.; MUKHOPADHYAY, A.; GHOSH, S. Treatment of cosmetic effluent in different configurations of ceramic UF membrane based bioreactor: Toxicity evaluation of the untreated and treated wastewater using catfish (*Heteropneustes fossilis*). **Chemosphere**, v. 146, p. 133 – 144, 2016.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v.82, p. 1518–1532, 2011.

BREIA, G.C. **Aplicação dos processos de coagulação / floculação e adsorção em carvão ativo no tratamento primário dos efluentes de indústrias de defensivos agrícolas**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CALIMAN, F.A.; GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. **Clean**, v. 37 (4 – 5), p. 277 – 303, 2009.

CARNEIRO, P.M. **Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. 2 ed. Belo Horizonte: UFMG, Departamento de Engenharia Sanitaria e Ambiental, 379 p, 2011.

CLARA, M., STRENN, B., SARACEVIC, E.; KREUZINGER, N. 851 Adsorption of bisphenol-A, 17b-estradiol and 17a-ethinylestradiol to sewage sludge. **Chemosphere**, v. 56, p. 843–851, 2004.

EL-GOHARY F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical Coagulation/Precipitation (C/P) versus Coagulation/Dissolved Air Flotation (C/DAF) for pre-treatment of Personal Care Products (PCP) wastewater. **Desalination**, v. 252, p. 106–112, 2010.

FENG, Y.; ZHANG, Z.; GAO, P.; SU, H.; YU, Y.; REN, N. Adsorption behavior of EE2 (17_ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 970–976, 2010.

MONSALVO, V.M.; LOPEZ, J.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Treatment of cosmetic wastewater by a full-scale membrane bioreactor (MBR). **Environmental Science and Pollution Research**, 2014.

OEDC - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. OECD 301: **Guideline for Testing of Chemicals: Ready Biodegradability**, 1992.

OEDC - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. OECD 302B: **Guideline for Testing of Chemicals: Zahn-Wellens/EMPA Test**, 1992b.

OLIVEIRA, D.S.; PRINHOLATO, A.C.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: Effect of organic load and fill time. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 3070–3081, 2009.

PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GÁRCIA-CALVO, E. Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 127–132, 2010.

PUYOL, D.; MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; SANZ, J. L.; RODRIGUEZ, J.J. Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 1059–1065, 2011.

REN, Y.X.; NAKANO, K.; NOMURA, M.; CHIBA, N.; NISHIMURA, O. A thermodynamic analysis on adsorption of estrogens in activated sludge process. **Water Research**, v.41, p. 2341–2348, 2007.

SEYHIA, B.; DROGUA, P.; BUELNAB, G.; BLAIS, J.F. Modeling of sorption of bisphenol A in sludge obtained from a membrane bioreactor process. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 61– 67, 2011.

SILVEIRA, I.C.T.; MONTEGGIA, L.O.; MIRANDA, L.; GRALA, S. Biodegradabilidade anaeróbia e avaliação da toxicidade de efluente de lavanderia hospitalar. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville, SC. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2003.

SUZUKI, Y.; MARUYAMA, T. Fate of natural estrogens in batch mixing experiments using municipal sewage and activated sludge. **Water Research**, v. 40, p. 1061 – 1069, 2006.

TSEZOS, M.; BELL, J.P. Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass. **Water Research**, v. 23, p. 561-568, 1989.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 3. Ed, 2005.

CONCLUSÕES GERAIS

O levantamento realizado sobre as indústrias de cosméticos indica a importância econômica do setor. O grande mercado consumidor de produtos cosméticos no Brasil e relativa simplicidade de processos produtivos do ramo atraem iniciativas de empreendedores de pequeno e médio porte. Além da complexidade dos efluentes líquidos gerados por esses processos produtivos, muitos dos seus constituintes são considerados contaminantes de preocupação emergente, por serem potencialmente tóxicos, mas cujos efeitos ou presença no ambiente ainda são pouco conhecidos. Apesar disso, um grande número de empreendimentos de pequeno porte lança os efluentes gerados no ambiente sem qualquer tipo de tratamento ou após somente tratamento primário, possivelmente com qualidade em desacordo com a legislação federal.

A caracterização inicial dos efluentes brutos de duas indústrias de cosméticos capilares de pequeno porte localizadas no estado de Minas Gerais indicou resultados característicos de efluentes gerados por essa tipologia industrial, com elevados teores de matéria orgânica e óleos e graxas. Confirmou-se ainda a elevada toxicidade aguda dos efluentes, reforçando a necessidade de adequado tratamento dos mesmos, antes do seu lançamento no ambiente. Porém, somente em uma das indústrias há estação de tratamento de efluente por processo de coagulação/floculação em funcionamento, que ainda lançam efluentes com toxicidade aguda moderada e toxicidade crônica. Bateria de testes de toxicidade realizados com organismos-teste de diferentes espécies de três níveis tróficos indicou elevada sensibilidade a todos eles, especialmente aos microcrustáceos. Estudo de otimização do sistema de tratamento implantado indicou a possibilidade de uso de doses excessivas dos insumos, o que deve ser reavaliado pelo empreendimento.

A tratabilidade dos efluentes líquidos provenientes das duas indústrias de cosméticos capilares foi avaliada por processos físico-químicos e biológicos de tratamento, em escala de bancada. Mesmo com maior controle dos processos de tratamento em escala de bancada, ainda assim foram enfrentados desafios, tanto para técnicas físico-químicas quanto biológicas. Cita-se, por exemplo, a dificuldade obtida para alcançar condições otimizadas nos processos de coagulação/floculação da Ind.A e insucesso para a Ind.B. Tanto para os processos de coagulação/floculação quanto para os processos de separação por membranas, apesar de não ter sido alcançada a remoção da toxicidade aguda para a maioria dos tratamentos realizados, observou-se reduções tanto de carga orgânica quanto de toxicidade. Nos processos biológicos, a formação de espuma e manutenção do pH dificultaram o controle dos testes de biodegradabilidade aeróbia. Para o anaeróbio, apesar da obtenção de produção de metano, foram obtidos baixos valores para atividades metanogênicas. Os pré-tratamentos físico-químicos não elevaram a biodegradabilidade das amostras, mas podem ser opções para o pós-

tratamento dos efluentes. Na simulação dos tratamentos dos efluentes industriais em conjunto com os sanitários, tanto em ambiente aeróbio quanto anaeróbio, foram obtidos resultados promissores. Apesar de resultados inconclusivos a respeito da redução da toxicidade, devido a possíveis efeitos de subprodutos ou metabólitos das reações biológicas sobre a toxicidade das amostras tratadas, pode-se inferir que, se devidamente operados, os sistemas biológicos podem levar à redução tanto da carga orgânica quanto da toxicidade a níveis que atendam a legislação vigente.

APÊNDICE A:

Gráficos dos fluxos de água antes e após os processos de filtração

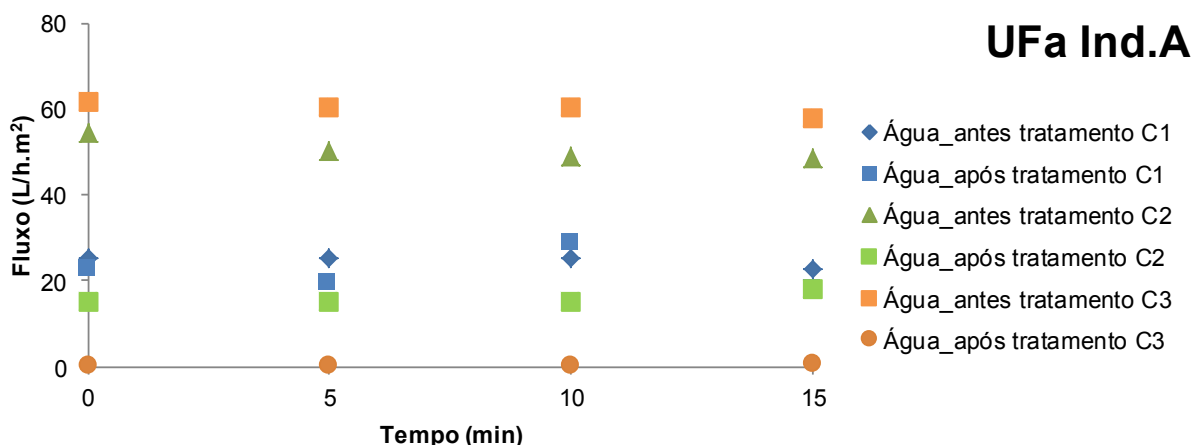


Figura A.1: Fluxo de água antes e após os processos de filtração do efluente bruto da Ind.A, com membrana de ultrafiltração em módulo submerso.

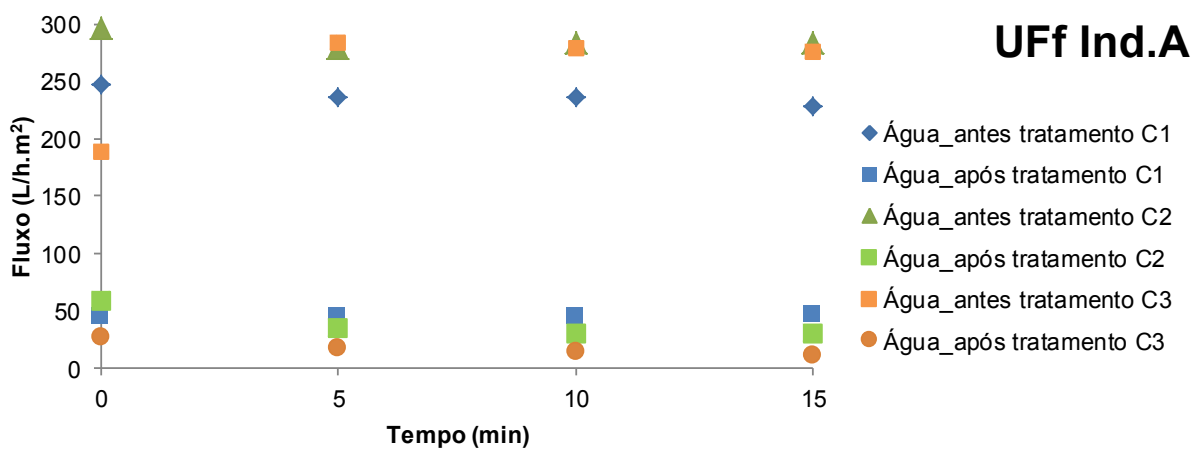


Figura A.2: Fluxo de água antes e após os processos de filtração do efluente bruto da Ind.A, com membrana tubular de ultrafiltração.

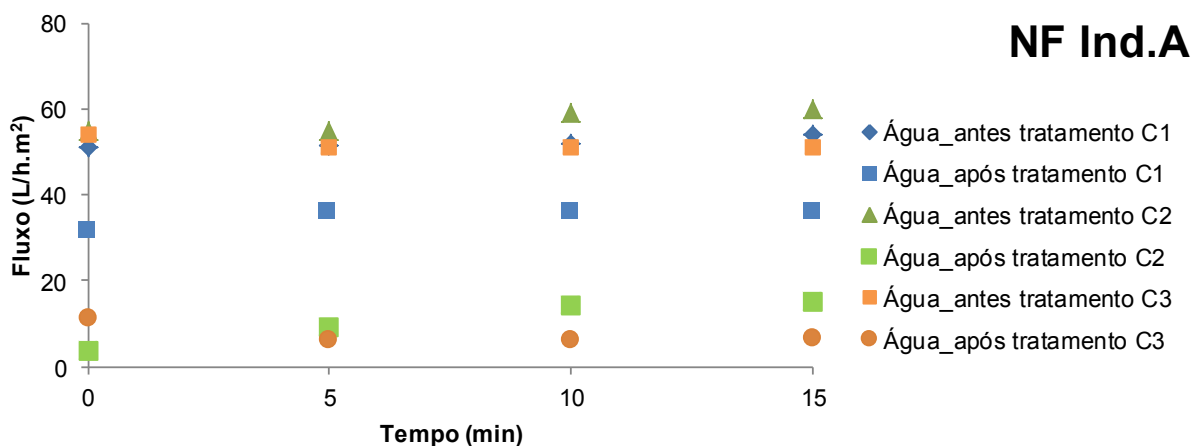


Figura A.3: Fluxo de água antes e após os processos de filtração do efluente bruto da Ind.A, com membrana de nanofiltração.

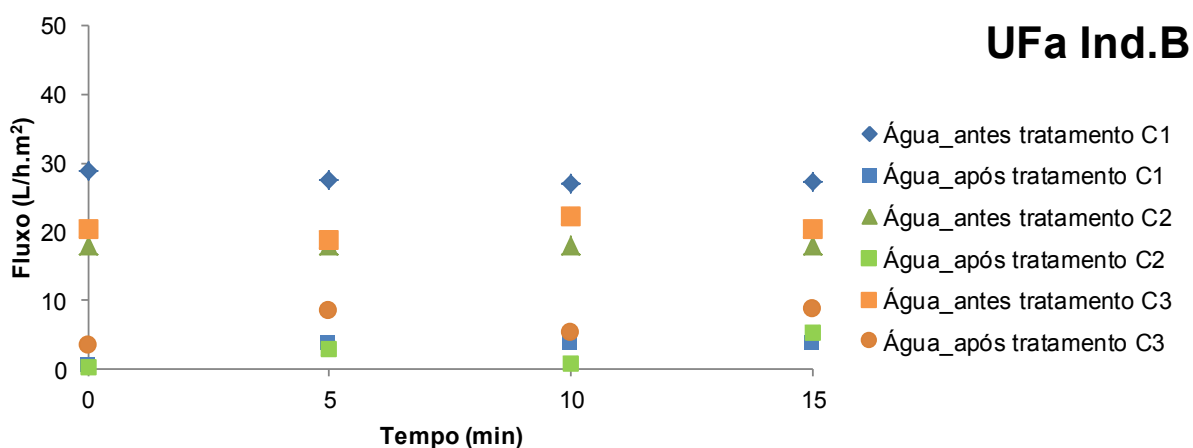


Figura A.4: Fluxo de água antes e após os processos de filtração do efluente bruto da Ind.B, com membrana de ultrafiltração em módulo submerso.

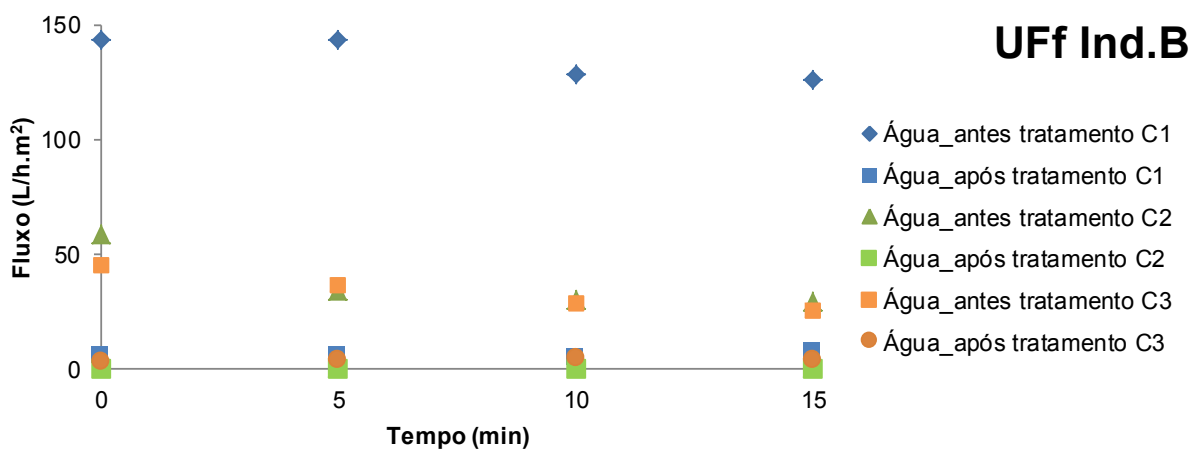


Figura A.5: Fluxo de água antes e após os processos de filtração do efluente bruto da Ind.B, com membrana tubular de ultrafiltração.

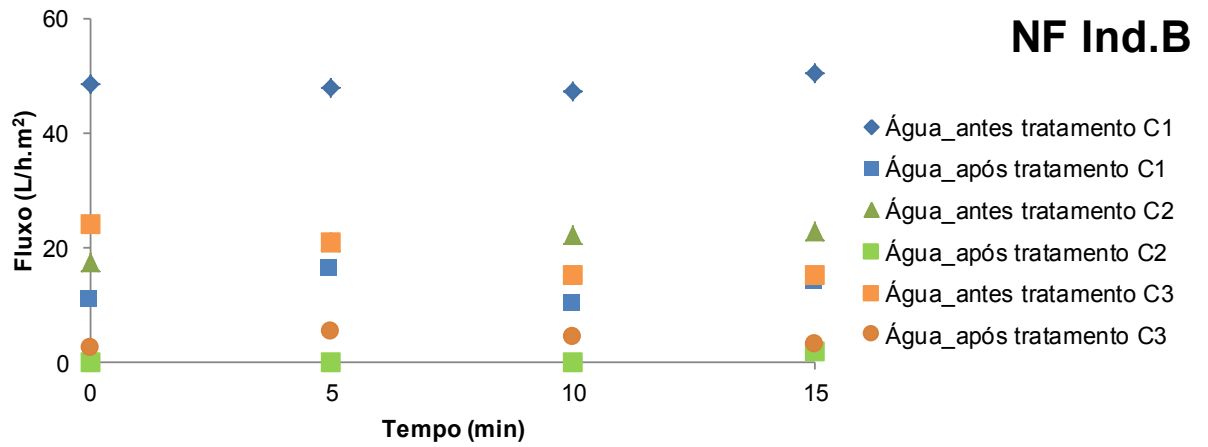


Figura A.6: Fluxo de água antes e após os processos de filtração do efluente bruto da Ind.B, com membrana de nanofiltração.

APÊNDICE B:

Gráficos do processo de adsorção com diferentes concentrações de carvão ativado em pó, para determinação de concentração ótima

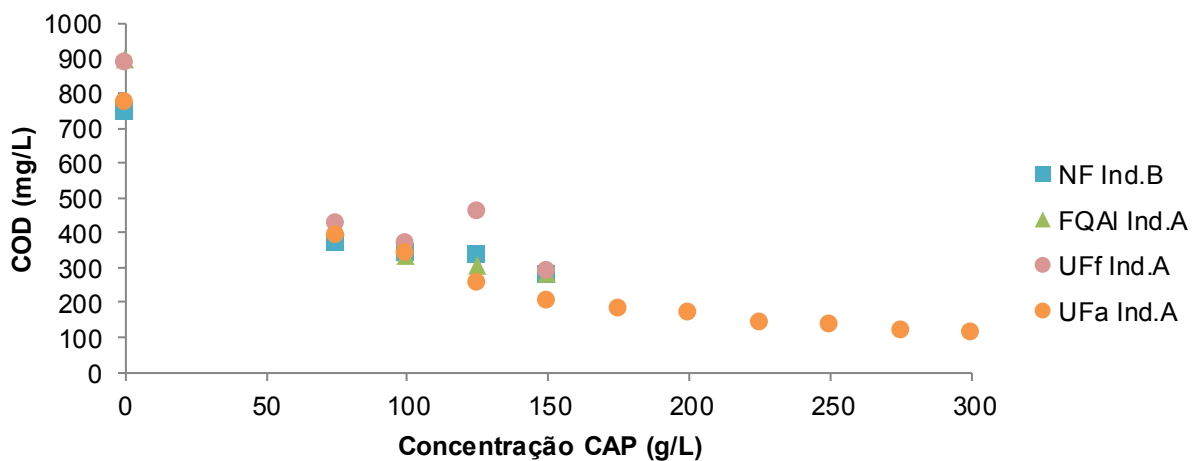


Figura B.1: Processo de adsorção para amostras da primeira campanha.

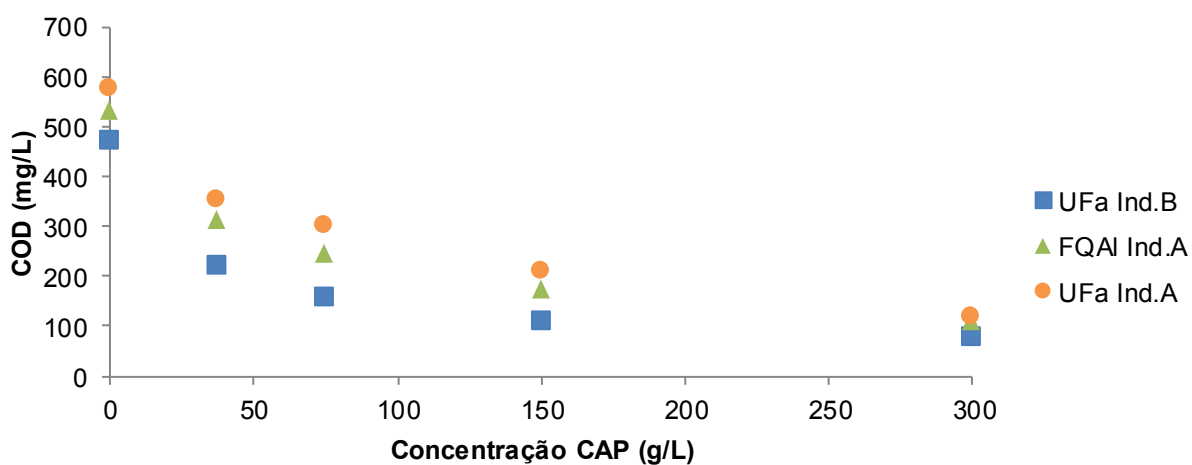
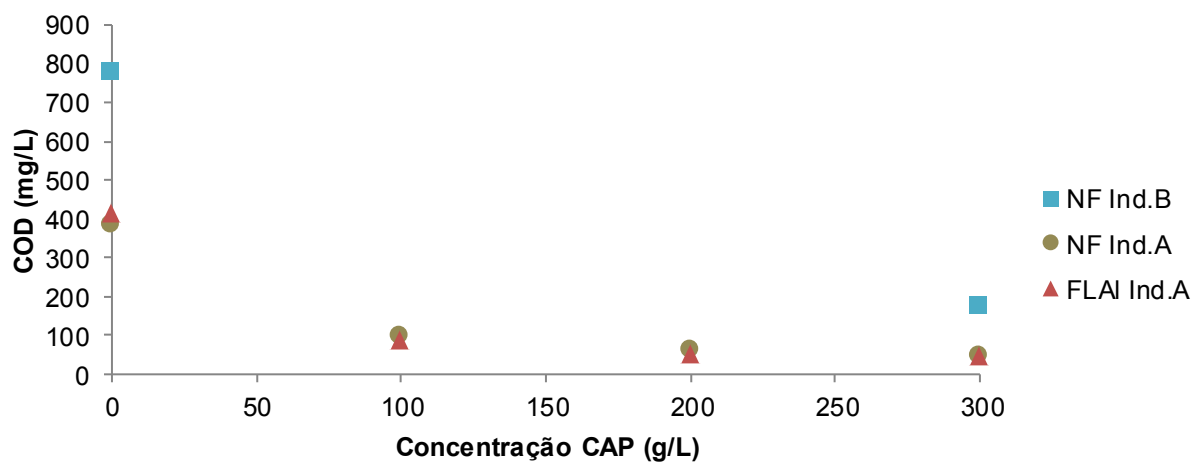


Figura B.2: Processo de adsorção para amostras da segunda campanha.



FiguraB.3: Processo de adsorção para amostras da terceira campanha.

APÊNDICE C:**Caracterização do efluente sanitário utilizado para o teste de biodegradabilidade, simulando o tratamento biológico nas indústrias de cosméticos capilares**

Tabela C.1: Caracterização do efluente sanitário coletado na entrada da ETE Bananeiras, operada pela COPASA, em Conselheiro Lafaiete, MG

Parâmetros	Resultados
pH	7,0
Cond. elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	648
DQOt (mg/L)	435
SST (mg/L)	64
SSV (mg/L)	45
Tox. aguda – <i>D. similis</i>	NT
CE(I)50;48h (%)	NT

NT: Não apresentou toxicidade aguda