

**ELISA DIAS DE MELO**

**AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DA TOXICIDADE DE EFLUENTES  
LÍQUIDOS DE UMA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS**

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

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2012**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

M528a  
2012

Melo, Elisa Dias de, 1983-

Avaliação e identificação da toxicidade de efluentes  
líquidos de uma indústria de cosméticos / Elisa Dias de Melo.  
– Viçosa, MG, 2012.  
xiv, 99f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Ann Honor Mounteer.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 72-80.

1. Testes de toxicidade. 2. Águas residuais. 3. Cosméticos.  
4. *Pseudokirchneriella subcapitata*. 5. *Daphnia similis*.  
6. Agentes ativos de superfície. I. Universidade Federal de  
Viçosa. II. Título.

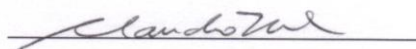
CDD 22. ed. 628.4

ELISA DIAS DE MELO

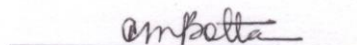
AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DA TOXICIDADE DE EFLUENTES  
LÍQUIDOS DE UMA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS

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

APROVADA: 16 de fevereiro de 2012.



Cláudio Mudado Silva  
(Coorientador)



Clarice Maria Rispoli Botta



Ann Honor Munteer  
(Orientadora)

Ao Gustavo,  
pelo amor e incentivo em todos os momentos.

“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais volta ao seu tamanho original.”  
Albert Einstein.

## AGRADECIMENTOS

À professora Ann, que se dedicou à orientação deste trabalho. Muito obrigada pela oportunidade e por me auxiliar em mais uma etapa da minha formação acadêmica.

Aos professores Cláudio Mudado Silva e Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, pela coorientação.

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

À Universidade Federal de Viçosa, especialmente ao Laboratório de Controle da Qualidade da Água, pela estrutura oferecida para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Celulose e Papel da UFV, por possibilitar as análises de Microtox.

À Capes, pela bolsa de mestrado concedida.

Aos meus colegas do mestrado, especialmente à Déborah, minha irmã do mestrado, e à Teynha por toda a ajuda oferecida, principalmente no início das atividades experimentais.

Aos estagiários Lucas, Izabella, Renata, Eduarda e Geovana, que me auxiliaram na parte experimental do projeto.

À indústria de cosméticos, que na busca pelo aprimoramento ambiental, se dispôs a participar do projeto.

À Priscila, pela disponibilidade e simpatia.

À Ciomara e a todos os membros da Crono Engenharia, pelos ensinamentos e oportunidades oferecidas no início da minha vida profissional.

Aos meus pais e aos meus irmãos, especialmente à Júlia, pelo carinho e força que me dão e por estarem sempre juntos nos momentos mais importantes.

Aos meus sogros, Augusto e Valéria, e à minha tia-fada-madrinha, pelo carinho e apoio.

Ao Gustavo, por tornar minha vida mais feliz a cada dia.

Muito obrigada!

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES .....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT .....	xiv
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 Cosméticos.....	4
3.1.1 Histórico e Definição.....	4
3.1.2 Importância Econômica .....	5
3.1.3 Tecnologia de Produção.....	6
3.2 Ecotoxicologia .....	8
3.2.1 Testes de Toxicidade.....	9
3.2.1.1 Organismos-teste .....	12
3.2.1.2 Testes preliminares e de sensibilidade .....	15
3.3 Efluentes Líquidos Industriais .....	16
3.3.1 Efluentes Líquidos de Indústrias de Cosméticos.....	19
3.4 Avaliação e Identificação da Toxicidade .....	22
4 MATERIAL E MÉTODOS .....	29
4.1 Caracterização da Indústria de Cosméticos Seleccionada .....	29
4.2 Amostragem e Preservação dos Efluentes Industriais .....	30
4.3 Caracterização Físico-Química dos Efluentes .....	31
4.4 Caracterização Ecotoxicológica dos Efluentes.....	32
4.4.1 Toxicidade Aguda – <i>D. similis</i> .....	32
4.4.2 Toxicidade Aguda – <i>V. fischeri</i> .....	33
4.4.3 Toxicidade Crônica – <i>C. dubia</i> .....	33
4.4.4 Toxicidade Crônica – <i>P. subcapitata</i> .....	34
4.4.5 Testes de Sensibilidade.....	35
4.5 Avaliação e Identificação da Toxicidade .....	36
4.5.1 Fase I: Procedimentos para Caracterização da Toxicidade .....	36
4.5.1.1 Graduação de pH .....	37
4.5.1.2 Adição de Agente Quelante - EDTA .....	37
4.5.1.3 Adição de Oxidante - Tiosulfato de Sódio .....	37

4.5.1.4	<i>Filtração</i> .....	37
4.5.1.5	<i>Aeração</i> .....	37
4.5.1.6	<i>Extração em Fase Sólida</i> .....	38
4.5.1.7	<i>Ajuste de pH</i> .....	38
4.5.2	Fases II e III: Procedimentos para Identificação e Confirmação da Toxicidade .....	38
4.5.3	Avaliação e Redução da Toxicidade.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
5.1	Caracterização Físico-Química dos Efluentes .....	40
5.2	Caracterização Ecotoxicológica dos Efluentes.....	43
5.2.1	Testes de Sensibilidade.....	46
5.3	Avaliação e Identificação da Toxicidade .....	48
5.3.1	Fase I: Procedimentos para Caracterização da Toxicidade .....	49
5.3.2	Fases II e III: Procedimentos para Identificação e Confirmação da Toxicidade .....	56
5.4	Avaliação e Redução da Toxicidade.....	67
6	CONCLUSÕES .....	71
7	REFERÊNCIAS .....	72
	APÊNDICE A – Planilhas de registro dos dados brutos dos testes iniciais de toxicidade aguda e crônica .....	81
	APÊNDICE B – Planilhas de registro dos dados brutos dos testes de toxicidade crônica realizados antes e após manipulações referentes à fase I do procedimento de AIT .....	86

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Alga verde unicelular <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , organismo-teste de ensaios de toxicidade .....	13
Figura 2 - Microcrustáceos (a) <i>Daphnia similis</i> e (b) <i>Ceriodaphnia dubia</i> , organismos-teste de ensaios de toxicidade .....	14
Figura 3 - Bactéria marinha luminescente <i>Vibrio fischeri</i> , organismo-teste de ensaios de toxicidade .....	15
Figura 4 - Manipulações realizadas durante a fase I do método de avaliação e identificação da toxicidade .....	23
Figura 5 - Representação de teste de toxicidade crônica com a alga verde <i>P. subcapitata</i> .....	34
Figura 6 - Organismo-teste <i>P. subcapitata</i> visualizada em câmara de Neubauer, para realização da contagem de células .....	35
Figura 7 - Aspecto da amostra coletada na saída do sistema de tratamento da indústria de cosméticos selecionada, em fevereiro de 2011 .....	42
Figura 8 - Carta-controle referente à sensibilidade do microcrustáceo <i>D. similis</i> à substância de referência cloreto de sódio (NaCl) em 48 horas de exposição .....	46
Figura 9 - Carta-controle referente à sensibilidade do microcrustáceo <i>C. dubia</i> à substância de referência cloreto de sódio (NaCl) em 48 horas de exposição .....	47
Figura 10 - Carta-controle referente à sensibilidade da alga verde <i>P. subcapitata</i> à substância de referência sulfato de cobre (CuSO <sub>4</sub> ) em 72 horas de exposição .....	47
Figura 11 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde <i>P. subcapitata</i> antes (inicial) e após manipulações da amostra coletada em fevereiro de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos .....	50
Figura 12 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde <i>P. subcapitata</i> antes (inicial) e após manipulações da amostra coletada em abril de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos .....	51
Figura 13 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde <i>P. subcapitata</i> antes (inicial) e após manipulações da amostra coletada em junho de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos .....	52
Figura 14 - Manipulação da amostra coletada em junho de 2011 com ajuste de pH (pH 3, béquer à direita e pH 10, béquer à esquerda) seguida de borbulhamento com N <sub>2</sub> .....	53

Figura 15 - Porcentagem de remoção da toxicidade após manipulações para as três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos, em comparação aos testes iniciais sem manipulação.....	55
Figura 16 - Soluções-teste ao final de 72 horas de exposição às amostras provenientes da eluição com metanol das colunas C18 empregadas no processo de extração em fase sólida .....	57
Figura 17 - Resíduo gerado após manipulação com ajuste de pH seguida de aeração para a amostra coleta em junho de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos .....	58
Figura 18 - Resíduo gerado após manipulação com ajuste de pH seguida de filtração para a amostra coleta em junho de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos .....	58
Figura 19 - Toxicidade crônica à alga verde <i>P. subcapitata</i> inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de aeração, para a amostra coletada em junho de 2011 na saída da ETE de uma indústria de cosméticos .....	59
Figura 20 - Toxicidade crônica à alga verde <i>P. subcapitata</i> inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de filtração, para a amostra coletada em junho de 2011 na saída da ETE de uma indústria de cosméticos .....	59
Figura 21 - Correlação dos resultados dos testes iniciais de toxicidade aguda ( <i>D. similis</i> ) e crônica ( <i>P. subcapitata</i> ) com as concentrações de demanda química de oxigênio obtidas nas três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos .....	60
Figura 22 - Correlação dos resultados dos testes iniciais de toxicidade aguda ( <i>D. similis</i> ) e crônica ( <i>P. subcapitata</i> ) com as concentrações de sólidos em suspensão totais obtidas nas três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos .....	61
Figura 23 - Correlação dos resultados dos testes iniciais de toxicidade aguda ( <i>D. similis</i> ) e crônica ( <i>P. subcapitata</i> ) com as concentrações de surfactantes obtidas nas três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos.....	61
Figura 24 - Soluções-teste e controles* ao final de 72 horas de exposição a uma mistura 8% v/v dos principais surfactantes empregados no processo produtivo de uma indústria de cosméticos .....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação da amostra em relação à sua CE50 .....	11
Tabela 2 - Parâmetros e respectivos métodos e equipamentos empregados para a caracterização físico-química dos efluentes.....	31
Tabela 3 - Substâncias de referência e respectivas concentrações empregadas nos testes de sensibilidade para os diferentes organismos-teste .....	36
Tabela 4 - Resultados das análises físico-químicas para as três amostras coletadas nos pontos de entrada e saída da ETE de uma indústria de cosméticos .....	40
Tabela 5 - Toxicidade aguda inicial para as três amostras coletadas no ponto de entrada da ETE de uma indústria de cosméticos.....	44
Tabela 6 - Toxicidade aguda e crônica inicial para as três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos.....	44
Tabela 7 - Eficiência de remoção da toxicidade aguda na ETE de uma indústria de cosméticos.....	45
Tabela 8 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde <i>P. subcapitata</i> realizados sem manipulação (SM) dos efluentes.....	49
Tabela 9 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde <i>P. subcapitata</i> inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de aeração e borbulhamento com N <sub>2</sub> , para a amostra coleta em junho de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos.....	54
Tabela 10 - Toxicidade aguda à <i>D. similis</i> inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de aeração, filtração ou extração em fase sólida, para as três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos.....	62
Tabela 11 - Informações sobre os principais surfactantes empregados no processo produtivo da indústria de cosméticos selecionada .....	64
Tabela 12 - Toxicidade crônica à alga verde <i>P. subcapitata</i> para os principais surfactantes empregados no processo produtivo de uma indústria de cosméticos .....	65

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIT	Avaliação e Identificação da Toxicidade
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ART	Avaliação e Redução da Toxicidade
ATT	Avaliação da Tratabilidade da Toxicidade
CE50	Concentração Efetiva a 50% dos Organismos
CENO	Maior Concentração de Efeito Não Observado
CEO	Menor Concentração de Efeito Observado
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CI <sub>%</sub>	Concentração de Inibição
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
DAG	Divisão de Água
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSS	Dodecil Sulfato de Sódio
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
EUA	Estados Unidos da América
HPPC	Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
IF	Investigação das Fontes
LAS	Dodecil benzeno sulfonato de sódio
LCQA	Laboratório de Controle de Qualidade da Água
S	Desvio padrão
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
ST	Sólidos Totais
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSed	Sólidos Sedimentáveis

TSCA	<i>Toxic Substances Control Act</i>
UFV	Universidade Federal de Viçosa
UT	Unidades Tóxicas
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA

## RESUMO

MELO, Elisa Dias de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Avaliação e identificação da toxicidade de efluentes líquidos de uma indústria de cosméticos.** Orientadora: Ann Honor Mounteer. Coorientadores: Cláudio Mudado Silva e Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

Os efluentes líquidos gerados por indústrias de cosméticos podem ser formados por misturas complexas de substâncias químicas, apresentando potencial tóxico aos organismos aquáticos quando lançados nos corpos-d'água sem tratamento ou insuficientemente tratados. Apesar da importância em se englobar a avaliação ecotoxicológica no monitoramento de efluentes líquidos, há ainda a necessidade em se identificar os compostos responsáveis pela toxicidade, possibilitando a sua efetiva redução. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos desenvolveu um método para auxiliar na identificação de substâncias tóxicas, conhecido como Avaliação e Identificação da Toxicidade (AIT), que baseia-se na manipulação das amostras através de uma série de processos físicos e químicos, objetivando separar grupos de compostos para verificar seu potencial tóxico. Neste trabalho foi aplicada a metodologia de AIT aos efluentes líquidos gerados por uma indústria de cosméticos de pequeno porte, localizada no estado de Minas Gerais. A caracterização físico-química e ecotoxicológica de amostras coletadas na entrada e na saída da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) para as três campanhas realizadas revelaram uma operação ineficiente do sistema de tratamento implantado (processo físico-químico de coagulação, floculação, decantação e filtração). Foram detectados teores de matéria orgânica, sólidos em suspensão totais e surfactantes em desconformidade com os padrões legais para lançamento de efluentes, e testes de toxicidade aguda e crônica com organismos de três níveis tróficos (*Vibrio fischeri*, *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Pseudokirchneriella subcapitata*) indicaram elevada toxicidade dos efluentes tratados. Após a aplicação dos procedimentos previstos na fase I do protocolo de AIT, foram descartadas as fontes de toxicidade por amônia, metais catiônicos e compostos oxidantes, sendo a toxicidade associada a materiais particulados, compostos voláteis ou sublúteis e a compostos orgânicos apolares ou moderadamente polares. Tais resultados indicaram os surfactantes, ingredientes empregados em elevadas quantidades no processo produtivo, como possível fonte da toxicidade. A avaliação da toxicidade individual e combinada dos principais surfactantes utilizados na indústria puderam

confirmar essa suspeita, apesar de não terem sido descartadas outras possíveis fontes, como, por exemplo, das fragrâncias empregadas.

## ABSTRACT

MELO, Elisa Dias de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Toxicity identification and evaluation of cosmetic industry wastewater.** Advisor: Ann Honor Mounteer. Co-Advisors: Cláudio Mudado Silva and Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

Cosmetic industry wastewaters can contain a complex mixture of chemicals, representing potential toxicity to aquatic organisms when released untreated or insufficiently treated into receiving waters. Despite the importance of including ecotoxicological assessment in the wastewater monitoring, there is still the need to identify the compounds responsible for toxicity, to allow its effective reduction. The United States Environmental Protection Agency has developed a method to assist in the identification of toxic substances, known as Toxicity Identification and Evaluation (TIE), which is based on sample manipulation by a series of physical and chemical processes, aimed at separating classes of compounds to determine their potential toxicity. In this work, the TIE methodology was applied to wastewater generated at a small cosmetics industry, located in the state of Minas Gerais. The physical-chemical and ecotoxicological analysis of samples collected from the inlet and outlet of the wastewater treatment plant (WTP) revealed an inefficient operation of the system (physical-chemical processes of coagulation, flocculation, sedimentation and filtration). Organic matter, suspended solids and surfactants concentrations in the treated effluent samples exceeded the legal standards for effluent discharge. Acute and chronic toxicity testing with organisms from three trophic levels (*Vibrio fischeri*, *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* and *Pseudokirchneriella subcapitata*) indicated high toxicity of treated effluents. After application of the procedures described in Phase I of the TIE protocol, sources of toxicity from ammonia, cationic metals and oxidant compounds were discarded, and the toxicity was associated with particulate matter, volatile or sublutable and nonpolar to moderately polar organic compounds. These results indicated surfactants, ingredients used in large quantities in the production process, as a possible source of toxicity. The evaluation of individual and combined toxicity of the major surfactants used in the industry was able to confirm this suspicion, even though other possible sources of toxicity, such as fragrances, should not be discarded.

---

## 1 INTRODUÇÃO

A degradação ambiental, e em particular dos recursos hídricos, é uma preocupação crescente em todo o planeta. O uso abusivo e irresponsável desse recurso tem levado a projeções de escassez de água para uma parcela significativa da população mundial em um futuro não muito distante.

Devido ao crescimento econômico e contínua demanda de bens e produtos, observa-se um forte desenvolvimento e diversificação do setor industrial. Porém, os diversos processos industriais existentes geram uma ampla variedade de contaminantes, que poderão ser detectados nos seus efluentes líquidos.

Esses efluentes podem ser formados por misturas complexas de substâncias químicas, muitas delas tóxicas aos organismos aquáticos e também aos seres humanos. Assim, o lançamento direto e indireto de efluentes líquidos industriais não tratados ou insuficientemente tratados contribui com uma parcela significativa da poluição hídrica.

O monitoramento dos efluentes líquidos e dos corpos-d'água receptores que era, até recentemente, realizado somente com base em parâmetros físico-químicos e microbiológicos, deve englobar também a avaliação ecotoxicológica, de acordo com a legislação federal para lançamento de efluentes, tornando os testes de toxicidade uma prática rotineira nos laboratórios.

Porém, além da avaliação da toxicidade, há uma necessidade em se identificar os compostos ou classes de compostos responsáveis pela mesma, possibilitando a implantação de medidas mitigadoras e efetiva redução da toxicidade. Com esse objetivo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) desenvolveu uma metodologia para auxiliar a identificação de substâncias tóxicas em amostras ambientais, conhecida como Avaliação e Identificação da Toxicidade (AIT).

O princípio da AIT baseia-se no fracionamento das amostras por meio de uma série de processos físicos e químicos, objetivando eliminar ou separar grupos de compostos para verificação de seu potencial tóxico.

---

Dentre o diversificado parque industrial brasileiro, destaca-se a indústria de cosméticos, que é um setor em pleno crescimento na economia nacional, porém é responsável pela geração de efluentes líquidos caracterizados pela elevada demanda química de oxigênio, devido a altas concentrações de óleos e graxas e surfactantes, além da presença de corantes e fragrâncias, sendo todos esses compostos de baixa biodegradabilidade e com potencial tóxico.

Apesar de ser um mercado emergente no país, há ainda um número limitado de pesquisas publicadas relacionadas ao tratamento dos efluentes líquidos gerados pelas indústrias de cosméticos. E, que seja de conhecimento, nenhum trabalho até o presente empregou a metodologia de AIT para efluentes dessa tipologia industrial.

Portanto, este projeto de pesquisa buscou comprovar a hipótese de que o processo de tratamento de efluentes líquidos de uma indústria de cosméticos não cumpre o papel de reduzir a toxicidade dos efluentes. Foi proposta, então, a avaliação e identificação da toxicidade desses efluentes e medidas para a sua eliminação ou redução.

---

## 2 OBJETIVOS

Esta pesquisa teve como objetivo geral a avaliação e identificação da toxicidade de efluentes líquidos tóxicos provenientes de uma indústria de cosméticos. Os objetivos específicos foram:

- Realizar a caracterização físico-química e ecotoxicológica dos efluentes na entrada e na saída da estação de tratamento de efluentes (ETE) da indústria, de forma a avaliar a eficiência do processo;
- Comparar os resultados obtidos com os padrões legais para lançamento de efluentes líquidos;
- Avaliar a toxicidade dos efluentes líquidos gerados com espécies de diferentes níveis tróficos, como forma de comparação da sensibilidade dos organismos-teste aos compostos tóxicos;
- Identificar os compostos ou classes de compostos responsáveis pela toxicidade;
- Propor ações para redução da toxicidade observada.

---

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Cosméticos

##### 3.1.1 Histórico e Definição

Apesar de não se saber ao certo a origem dos produtos cosméticos, a sua história é muito antiga, tendo escavações arqueológicas confirmado o seu uso na Idade da Pedra (MITSUI, 1997). Evidências posteriores do seu uso foram registradas no Egito antigo, onde foram encontrados recipientes com materiais usados para fins cosméticos em tumbas com cerca de cinco mil anos. Cleópatra, a última rainha do Egito, se tornou um ícone da cosmetologia pelos seus cuidados pessoais, como os frequentes banhos com leite para manter a pele e os cabelos hidratados. A partir de então, a produção e o uso de produtos cosméticos passaram por diversas fases, acompanhando a própria história da evolução científica e cultural do ser humano, indo desde sua proibição na Idade Média até a consolidação das indústrias de cosméticos, no início do século XX (SEBRAE, 2008; HEEMANN et al., 2010).

De acordo com a Resolução RDC Nº. 211, de 14 de julho de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no território nacional é adotada a seguinte definição: “Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, são 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 indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC), tratada aqui pelo termo genérico “indústria de cosméticos”, é um ramo da indústria química que possui como atividade básica a manipulação de fórmulas, podendo ser dividida nos três segmentos acima mencionados. O segmento da higiene pessoal é composto por sabonetes, produtos para higiene oral, desodorantes, absorventes higiênicos, produtos para barbear, fraldas descartáveis, talcos, produtos para higiene capilar etc. O segmento de cosméticos abrange produtos de coloração e tratamento de cabelos, fixadores e modeladores, maquiagem, protetores solares, cremes e loções para pele, depilatórios etc e o de perfumaria engloba perfumes e extratos, águas-

---

de-colônia, produtos pós-barba etc. (CAPANEMA et al., 2007).

Atualmente, a indústria de cosméticos é um setor em pleno crescimento. Esse crescimento pode ser atribuído a diversos fatores, como à crescente participação da mulher no mercado de trabalho e ao aumento da renda, da longevidade e da qualidade de vida da população como um todo, o que induz a uma maior preocupação com a aparência. Somam-se a esses fatores o aumento da produtividade da indústria de cosméticos, devido à utilização de tecnologia de ponta, ao aperfeiçoamento das embalagens e à divulgação publicitária dos produtos (SÃO PAULO; ABIHPEC, 2005; ABIHPEC, 2010a).

### 3.1.2 Importância Econômica

O setor de HPPC tem se revelado um dos mais competitivos do país (SÃO PAULO; ABIHPEC, 2005). De acordo com o Anuário 2010 da Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), as oportunidades de trabalho criadas pelo setor cresceram 222,5% nos últimos quinze anos (1994-2009) e a indústria apresentou um crescimento de 112,3% em relação a novos empregos.

Em 2009 o Brasil ocupava a terceira posição no mercado mundial de produtos de HPPC, atrás apenas dos Estados Unidos e do Japão. China, Alemanha, França, Reino Unido, Itália, Espanha e Rússia completavam nesse ano os dez maiores mercados mundiais, com a soma de US\$ 230,37 bilhões, num mercado de US\$ 350,3 bilhões. Em uma avaliação por categorias de produtos, o Brasil possuía a liderança mundial em desodorante, com participação de 16,5%, além de ocupar a segunda posição nos segmentos infantil (14%), perfumaria (13,1%), higiene oral (8,3%), proteção solar (10,2%), produtos masculinos (8,6%) e banho (8,5%). O Brasil obteve ainda, em 2009, a terceira colocação em produtos capilares, movimentando US\$ 6,13 bilhões (ABIHPEC, 2010b).

A diversidade empresarial é marcante nesse setor, com a presença de grandes empresas nacionais e internacionais, diversificadas ou especializadas nos diferentes produtos de HPPC. Essa diversidade também é perceptível pela presença de um grande número de pequenas e médias empresas com atuação focalizada em categorias específicas de produtos do setor (CAPANEMA et al.,

---

2007).

De acordo com o Anuário 2010 da ABIHPEC, em 2009 o Brasil possuía 1.659 empresas no mercado de HPPC, concentradas principalmente na região sudeste do país, sendo que somente vinte dessas empresas são de grande porte.

As pequenas e médias empresas atuam, principalmente, em função da simplicidade da base técnica de alguns processos produtivos, que se caracterizam pela manipulação de fórmulas relativamente simples (SÃO PAULO; ABIHPEC, 2005; CAPANEMA et al., 2007). Uma visão geral sobre a tecnologia de produção da indústria de cosméticos é apresentada no item a seguir.

### 3.1.3 Tecnologia de Produção

De uma forma geral, a tecnologia de produção de cosméticos baseia-se em operações unitárias de homogeneização, aquecimento e ou resfriamento, sendo a produção normalmente realizada em reatores por processos em batelada, ou seja, de forma descontínua.

As principais etapas e atividades na fase de produção são enumeradas a seguir (ALVES, 2009; SÃO PAULO; ABIHPEC, 2005):

- Recebimento e armazenagem de matérias-primas, embalagens para os produtos acabados e demais insumos;
- Separação e pesagem de matérias-primas, incluindo as análises físico-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 (cor, viscosidade, pH, etc.) e microbiológico do produto final;
- Envase, armazenamento e expedição de produto acabado.

---

A água é considerada uma das principais matérias-primas quando considerada a quantidade consumida. Quando incorporada aos produtos, deve ser desmineralizada por meio de processo de troca iônica ou produzida por sistema de osmose inversa a partir da água potável. Além da incorporação em muitos produtos, a água também é utilizada em sistemas de resfriamento, na geração de vapor e na limpeza de equipamentos, tubulações e pisos (ALVES, 2009; SÃO PAULO; ABIHPEC, 2005).

Há uma grande variedade de matérias-primas e produtos auxiliares empregados na produção de cosméticos, podendo-se citar, por exemplo, conservantes, corantes, umectantes, emulsificantes, solventes orgânicos e óleos essenciais, dentre outros. Essas e as demais matérias-primas utilizadas na indústria de cosméticos podem ser classificadas em princípios ativos e em excipientes. Os princípios ativos são os responsáveis pela ação característica de cada produto cosmético, como ação adstringente, anti-inflamatória, antisséptica, anticaspa, etc. 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 (GALEMBECK; CSORDAS, s.d.).

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, pode atuar, por exemplo, como aglutinante, lubrificante, tensoativo, solubilizante, espessante, diluente, emulsificante, estabilizante, conservante, corante e flavorizante (GALEMBECK; CSORDAS, s.d.; REBELLO, 2004). De acordo com o Dicionário de Ingredientes para Cosmética e Cuidados da Pele (MICHALUN et al., 2010), uma formulação pode conter um ou mais veículos, que podem também atuar como princípios ativos.

Em relação aos pigmentos, soluções de corantes orgânicos e essências, Galembeck e Csordas (s.d.) alertam que eles fazem parte de um grupo especial de matérias-primas, pois apesar de serem inertes e não modificarem muito o local de aplicação, sua quantidade também necessita ser controlada. Os principais grupos químicos constituintes das essências são ésteres, terpenos, aldeídos e cetonas.

Outro grupo de matérias-primas que merece destaque são os 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, além de possuírem como características a capacidade detergente e bactericida, formação e estabilidade de espuma, suavidade à pele e facilidade de remoção da sujeira (CUMMING, 2008; SOUZA, 2006).

Os produtos cosméticos, tais 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).

De acordo com o Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (SÃO PAULO; ABIHPEC, 2005), vários dos ingredientes utilizados na produção de cosméticos apresentam propriedades tóxicas, irritantes e/ou corrosivas, devendo-se, portanto, conhecer os seus efeitos potenciais sobre a saúde humana e também sobre o meio ambiente.

### **3.2 Ecotoxicologia**

A ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos das substâncias naturais ou sintéticas sobre os organismos vivos, populações e comunidades, animais ou vegetais, terrestres ou aquáticos, que constituem a biosfera, incluindo assim a interação das substâncias com o meio nos quais os organismos vivem num contexto integrado (PLAA, 1982 apud ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006; HOFFMAN, 1995). É considerada uma área especializada da toxicologia ambiental, diferenciando-se dessa por concentrar seus estudos nos efeitos ocasionados por

---

agentes químicos e físicos sobre a dinâmica de populações e comunidades integrantes de ecossistemas definidos, e não sobre os seres humanos (COSTA et al., 2008).

Os estudos ecotoxicológicos permitem avaliar os danos ocorridos nos diversos ecossistemas após a contaminação e também prever impactos futuros sobre a comercialização de produtos químicos e lançamentos de despejos num 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, envolvendo o transporte, a distribuição, a transformação e o destino final dos contaminantes no ambiente aquático (COSTA et al., 2008).

### 3.2.1 Testes de Toxicidade

A ecotoxicologia aquática avalia os efeitos de substâncias que apresentam potencial para causar efeitos deletérios aos organismos aquáticos por meio dos 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.

Vários testes de toxicidade foram padronizados por associações ou organizações de normalização nacionais e internacionais (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006). A utilização de testes padronizados é vantajosa por permitir a comparação dos dados

---

provenientes de diferentes laboratórios e a reprodução dos mesmos.

Os testes de toxicidade podem ser classificados de acordo com a duração e o sistema de exposição. 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 (AZEVEDO; CHASIN, 2003; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006). O efeito avaliado nos testes de toxicidade aguda com organismos aquáticos é a letalidade ou alguma outra manifestação do organismo que a antecede como, por exemplo, o estado de imobilidade observado em invertebrados (COSTA et al., 2008).

Os resultados dos testes de toxicidade aguda podem ser expressos em concentração efetiva (CE50), ou seja, a concentração da amostra que causa efeito agudo a 50% dos organismos-teste (ABNT, 2009).

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, tais como reprodução, desenvolvimento de ovos, crescimento e maturação, dentre outras (COSTA et al., 2008).

Os resultados desses testes são expressos em concentração de efeito não observado (CENO), que se traduz na maior concentração da amostra que não causa efeito deletério, e em concentração de efeito observado (CEO), que é a menor concentração da amostra que causa efeito deletério, estatisticamente significativo, em relação ao controle. CEO e CENO são determinadas comparando os resultados obtidos com o controle, observando se há diferenças significativas via teste de hipóteses (ABNT, 2010). Testes de toxicidade crônica podem ainda ser quantificados pela concentração de inibição (CIp), que é a concentração da amostra que causa uma determinada porcentagem de inibição ( $p= 12\%$ ,  $25\%$ ,  $50\%$  ou outra porcentagem) na resposta dos organismos-teste em relação ao controle (ABNT, 2011).

Os índices de quantificação dos efeitos tóxicos, tanto agudos quanto crônicos, podem ser calculados pelo emprego de diversos métodos estatísticos, sendo

destacados os métodos Probit, Dunnett e 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).

Como forma de classificar a toxicidade das amostras analisadas e comparar os resultados de testes de toxicidade com espécies distintas, foram estabelecidas faixas de toxicidade das amostras, como apresentado na Tabela 1. Desse modo, é possível classificar o tipo de efluente variando entre muito tóxico até não tóxico.

Tabela 1 - Classificação da amostra em relação à sua CE50

Valores de CE50	Classe das Amostras
<25%	Muito Tóxica
25-50%	Tóxica
51-75%	Moderadamente Tóxica
76-99%	Levemente Tóxica
>100%	Não Tóxica

Fonte: BULICH modificado, 1982

Observa-se, porém, que os valores numéricos de toxicidade aguda e crônica, expressos usualmente pelos índices CE50, CI25, CENO e CEO, indicam uma relação inversa ao efeito tóxico; isto é, quanto menor o valor, maior será 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 1 e 2 (COSTA et al., 2008):

$$UTa = 100/CE50 \text{ ou } 100/CL50 \quad (1)$$

$$UTc = 100/CENO, 100/CEO \text{ ou } 100/CI25 \quad (2)$$

Dessa forma, quanto maior o valor da UT, mais tóxica será a amostra analisada.

---

### 3.2.1.1 Organismos-teste

A seleção dos organismos-teste a serem empregados em testes de toxicidade 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, significado 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, gerando respostas diferentes para cada organismo-teste utilizado, é recomendada a utilização de diferentes espécies de organismos nas caracterizações ecotoxicológicas.

As algas são um dos organismos-teste mais recomendados para a avaliação da toxicidade aquática. Como são produtores primários, as algas se situam na base da cadeia alimentar e, 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).

As algas, em geral, são mais sensíveis do que espécies animais a uma variedade de contaminantes potenciais. Geis et al. (2000) cita uma revisão feita nos bancos de dados de toxicidade da TSCA (*Toxic Substances Control Act*), que demonstrou que as algas eram mais sensíveis do que as espécies de invertebrados e peixes em 50% das observações e menos sensíveis em 30%. Porém, uma desvantagem dos testes com algas é a falta de reprodutibilidade entre ensaios consecutivos.

A alga *P. subcapitata* (Figura 1), anteriormente denominada *Selenastrum capricornutum*, é uma espécie unicelular de alga verde que ocorre em ambientes de água doce e que é mundialmente utilizada como organismo-teste nos bioensaios. Além de ser um organismo-teste de grande importância, é considerada ainda como um dos alimentos mais adequados para os microcrustáceos *Daphnia* e

---

*Ceriodaphnia* (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

As condições dos testes de toxicidade crônica empregando a alga verde *P. subcapitata* são especificadas na norma NBR 12648, da ABNT.

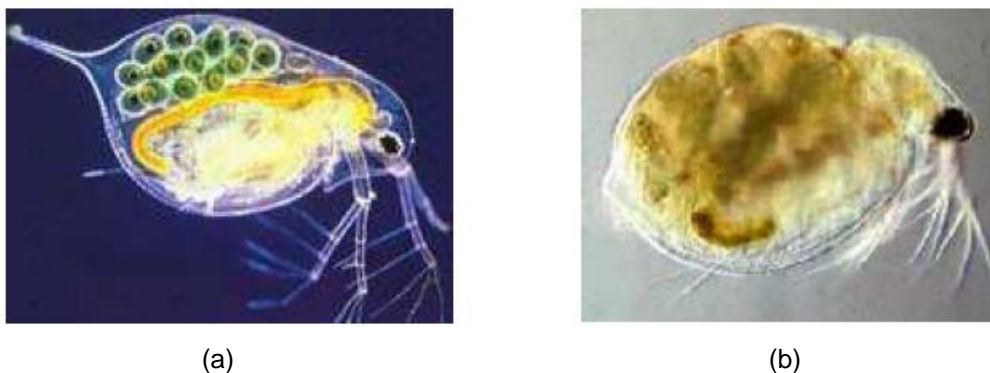
Figura 1 - Alga verde unicelular *Pseudokirchneriella subcapitata*, organismo-teste de ensaios de toxicidade



Fonte: [www.shigen.nig.ac.jp/algae/top.jsp](http://www.shigen.nig.ac.jp/algae/top.jsp)

As espécies *D. similis* (Figura 2a) e *C. dubia* (Figura 2b), vulgarmente conhecidas como pulgas-d'água, são microcrustáceos zooplancctônicos 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).

Figura 2 - Microcrustáceos (a) *Daphnia similis* e (b) *Ceriodaphnia dubia*, organismos-teste de ensaios de toxicidade



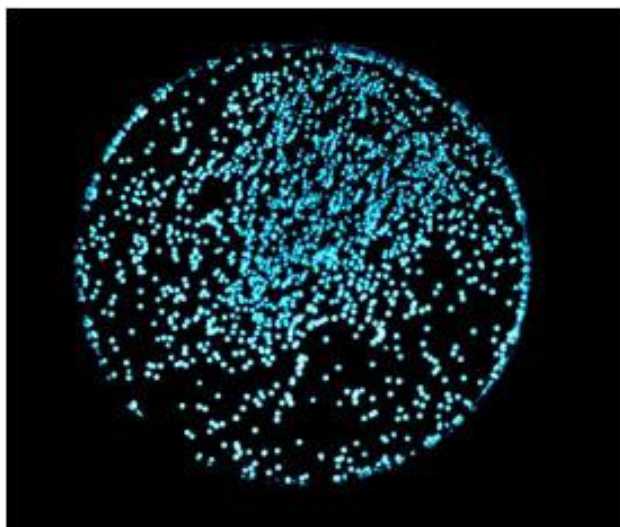
Fonte: [www.ipen.br](http://www.ipen.br)

A espécie *D. similis* apresenta comprimento máximo de 3,5 mm e a *C. dubia*, de 0,8 a 0,9 mm, apresentando corpo mais ovalado (ABNT, 2009; ABNT, 2010). Como mencionado por Zagatto e Bertolletti (2006), essas espécies se assemelham tanto em relação ao cultivo quanto à biologia. O padrão reprodutivo desses crustáceos se dá pela reprodução assexuada por partenogênese, garantindo a produção de organismos geneticamente idênticos. Assim, esses organismos apresentam homogeneidade e estabilidade genética, o que permite uma boa reprodutibilidade dos resultados dos testes de toxicidade (COSTA et al., 2008). Porém, em condições de estresse ambiental, como superpopulação, falta de alimento ou alterações de temperatura, há o aparecimento de machos. Com o surgimento de machos, ocorre a reprodução sexuada, originando um ovo de resistência chamado efípio (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Em relação aos procedimentos de cultivo e condições para realização de testes de toxicidade com essas espécies, deve-se observar as condições de temperatura, luminosidade, qualidade da água de cultivo, alimentação, dentre outros, como detalhado nas normas NBR 12713 e NBR 13373 (ABNT, 2010; 2011).

O teste de toxicidade com bactérias luminescentes, conhecido como Microtox®, também é um ensaio amplamente utilizado e apresenta vantagens como rapidez, sensibilidade, simplicidade e custo relativamente baixo. O sistema Microtox® utiliza a bactéria marinha luminescente *V. fischeri* (Figura 3), denominada anteriormente como *Photobacterium phosphoreum*, como organismo-teste (CETESB, 2001).

Figura 3 - Bactéria marinha luminescente *Vibrio fischeri*, organismo-teste de ensaios de toxicidade



Fonte: [http://wiki.ubc.ca/Course:EOSC\\_475/ResearchProject/VibrioFischeri](http://wiki.ubc.ca/Course:EOSC_475/ResearchProject/VibrioFischeri)

A bioluminescência produzida pela bactéria marinha *V. fischeri* é a base para os testes de toxicidade, uma vez que qualquer condição nociva do meio ao seu estado fisiológico implica no decaimento do seu metabolismo e, conseqüentemente, na emissão de luz. Portanto, a toxicidade é avaliada medindo até que ponto a substância causa inibição sobre a emissão de luz pelas bactérias (JENNINGS et al., 2001).

Os testes de toxicidade com essa bactéria marinha também poderão ser realizados com amostras de águas doces, desde que haja uma concordância entre os resultados dessa análise e de outros ensaios com organismos-teste específicos de corpos-d'água doce (BERTOLETTI, 2008). Remete-se à norma L5.227 (2001) da CETESB, para obtenção dos procedimentos a serem adotados nos testes de toxicidade com esse organismo-teste.

### 3.2.1.2 Testes preliminares e de sensibilidade

Testes de toxicidade preliminares são realizados com o objetivo de estabelecer as concentrações das amostras a serem empregadas no teste definitivo. Eles são realizados com as mesmas condições do teste definitivo, porém com amplas faixas de concentrações. O intervalo de concentrações a ser empregado no teste definitivo será então delimitado pela menor concentração que causa o efeito quantificado aos organismos-teste e a concentração mais elevada na qual não são observados

---

esses efeitos (ABNT, 2009, 2010, 2011).

Os testes de sensibilidade são realizados como método de controle de qualidade, visto que os resultados dos testes podem variar de acordo com diferentes fatores bióticos e abióticos, como saúde dos organismos, variedade genética, água de cultivo, alimento, experiência dos laboratoristas, etc.

Os testes de sensibilidade são realizados com substâncias de referência, que por definição são substâncias químicas utilizadas para avaliar a sensibilidade dos organismos-teste (ABNT, 2009, 2010, 2011). Observa-se que as substâncias de referência empregadas devem ter toxicidade consistente, ser solúveis e estáveis em água, apresentar toxicidade não específica para os diferentes grupos de organismos e ter dados ecotoxicológicos básicos disponíveis. Os testes de sensibilidade são muito úteis e necessários, pois além de avaliar as condições dos organismos-teste, permitem comparar dados obtidos em diferentes locais, visando à normalização dos ensaios (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Com os resultados dos testes de sensibilidade são elaboradas cartas-controle. Para tal, calcula-se a média dos índices de toxicidade (CE50, CI25, etc.) e os valores correspondentes a dois desvios-padrão (S) superior e inferior à média, estabelecendo, portanto, um limite de aceitabilidade de dados de  $\pm 2S$  da média. Caso sejam obtidos dois resultados consecutivos além dos limites definidos na carta-controle ou ainda se sete resultados consecutivos estiverem de um mesmo lado da linha de tendência central, todos os procedimentos referentes aos testes de toxicidade deverão ser revistos (ABNT, 2009, 2010, 2011).

### **3.3 Efluentes Líquidos Industriais**

A atividade industrial é uma das principais fontes de poluição dos ambientes aquáticos devido ao lançamento de efluentes líquidos nos corpos receptores. De acordo com Pires (2006) os efluentes industriais não apresentam composição típica, podendo variar de acordo com a atividade industrial, qualidade de matéria-prima e ciclo produtivo. Assim, os efluentes gerados são formados por misturas complexas de substâncias químicas, muitas delas tóxicas aos organismos aquáticos e também aos seres humanos.

---

Em relação à toxicidade de misturas complexas, como os efluentes industriais, podem ser observados ainda alguns efeitos resultantes das interações de seus constituintes. Esses efeitos podem ser classificados em aditivos, antagônicos 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).

Todas essas questões indicam a complexidade envolvida no controle da poluição hídrica, sendo imposto o desafio da elaboração de processos de tratamento eficazes para as diferentes tipologias industriais. Foi observado por Eckenfelder (2000) e Caffaro Filho (2008) que a seleção do processo de tratamento deve basear-se em características relevantes do efluente, nas regulamentações aplicáveis e em análises de custo-benefício.

Deve-se observar ainda o destino das substâncias tóxicas nos sistemas de tratamento, visto que 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. Essa falta de previsibilidade deve-se ao fato de que a maioria dos sistemas são projetados para o tratamento de poluentes convencionais, e não para a remoção da toxicidade (USEPA, 1989).

Em sistemas de tratamento biológicos de efluentes, a presença de agentes tóxicos pode inibir a atividade dos micro-organismos, afetando ou até mesmo inviabilizando o tratamento (ROMANELLI, 2004). De acordo com Breia (2006), a toxicidade pode provocar a 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. Portanto, para efluentes com cargas tóxicas, deve ser implementado um sistema de pré-tratamento ou tecnologias que permitam a redução dos valores de toxicidade, para que os mesmos possam ser tratados biologicamente. Além disso, poluentes tóxicos podem se concentrar no lodo, dificultando a degradação anaeróbia nos digestores e a sua disposição final.

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 físico-químicos que normalmente são considerados nos planos de monitoramento, como demanda bioquímica de oxigênio, sólidos, metais e demais substâncias orgânicas e inorgânicas, e 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 com o grau de toxicidade resultante dos mesmos. Esses autores ainda relatam 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 industriais 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).

Efluentes com toxicidade remanescente podem ser incompatíveis com a qualidade 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, assim como a regulamentação específica de lançamento de efluentes de diferentes tipologias para toxicidade.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA Nº. 430, de 13 de maio de 2011, que complementa e altera a resolução CONAMA Nº. 357, de 17 de março de 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 para avaliar o efeito tóxico do efluente no corpo receptor, baseados nos valores dos índices e das vazões dos efluentes e do corpo receptor, que devem ser obedecidos na ausência de outros critérios.

Apesar de não ser uma realidade no estado de Minas Gerais, vários 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, 2008).

### 3.3.1 Efluentes Líquidos de Indústrias de Cosméticos

Como descrito anteriormente, a tecnologia de produção de cosméticos é relativamente simples. Porém, a relativa simplicidade na produção não evita a problemática dos resíduos gerados. O impacto ambiental desses resíduos são consideráveis, mesmo nas indústrias de pequeno porte. A geração de efluentes líquidos nas indústrias de cosméticos depende basicamente da frequência em que ocorrem as operações de lavagem de equipamentos (SÃO PAULO; ABIHPEC, 2005). Em relação à sua composição, os efluentes do setor variam significativamente em função do tipo de produto elaborado, mas apresentam normalmente elevadas concentrações de demanda química de oxigênio e demais compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, como conservantes, misturas de surfactantes, óleos e graxas, corantes e fragrâncias (BAUTISTA et al., 2007; EL-GOHARY et al., 2010; PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010).

Além do impacto proveniente dos efluentes líquidos gerados nas próprias indústrias de cosméticos, uma quantidade significativa de produtos cosméticos também é liberada nos sistemas de esgoto após o seu uso doméstico (TOLLS et al., 2009). De acordo com Brausch e Rand (2011), os produtos de cuidados pessoais ou cosméticos estão entre os compostos mais comumente detectados em águas superficiais em todo o mundo, porém pouca atenção tem sido dada à determinação do risco potencial da sua liberação em ambientes aquáticos. Ainda mais alarmante foram os resultados da pesquisa conduzida por Stackelberg e colaboradores (2004), onde contaminantes orgânicos foram frequentemente detectados em amostras de água potável, dentre eles medicamentos e seus metabólitos,

---

fragrâncias e compostos de produtos cosméticos. Foi observado por Boyd et al. (2003) que os efeitos a longo prazo da exposição contínua a baixos níveis desses compostos ainda não são bem compreendidos.

Estudos em sistema de tratamento de águas residuárias municipais apontam a presença de diversos compostos orgânicos, entre eles ingredientes ativos de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais. De acordo com Carballaa et al. (2004, 2005), a eliminação desses produtos nos sistemas de tratamento municipal é muitas vezes incompleta, com eficiências variando entre 60% e 90% para uma variedade de compostos polares. Sua remoção pode ser atribuída principalmente à biodegradação e à adsorção em superfícies sólidas, sendo que a eficácia desses mecanismos de remoção depende muito das propriedades físico-químicas e da estrutura química de cada substância. Como consequência, frações significativas desses compostos são lançadas juntamente com o efluente final no meio aquático. Além disso, essas substâncias podem implicar em uma fonte de poluição importante para o solo, pela deposição dos lodos primários e secundários dos sistemas de tratamento.

Pesquisas referentes à tratabilidade de efluentes líquidos de indústrias de cosméticos versam principalmente sobre sistemas de tratamento físico-químico, empregando especialmente técnicas de processos oxidativos avançados. Como exemplos são apresentados os estudos realizados por Boroski et al. (2009) e Bautista et al. (2007, 2010), nos quais foram avaliados processos de tratamento baseados em oxidação avançada, seja como tratamento único ou como pré-tratamento, objetivando melhorar a biodegradabilidade dos efluentes. Os autores concluíram que o processo oxidativo é um tratamento viável para esse tipo de efluente, sendo alcançadas reduções significativas de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio.

Porém, de acordo com El-Gohary et al. (2010), apesar de ser uma técnica eficiente para tratamento de efluentes de indústrias de cosméticos, os processos oxidativos ainda apresentam custos elevados. Portanto, esses pesquisadores investigaram 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 remoção de demanda química de oxigênio semelhantes (~75%) empregando sulfato de alumínio como coagulante.

---

Porém, os custos calculados para implantação e funcionamento da planta foram menores para o sistema de coagulação seguida de flotação por ar dissolvido. É ainda mencionado nesse e em outros trabalhos que a redução da carga orgânica por processos biológicos convencionais não é uma opção viável, devido às baixas relações de DBO/DQO normalmente observadas. Além disso, a presença de surfactantes e óleos e graxas nesses efluentes aumenta a formação de organismos filamentosas e de espuma nos tanques de aeração de sistemas de lodos ativados. Essas substâncias podem ainda ser adsorvidas na superfície do lodo, o que pode limitar a transferência de substratos solúveis e de oxigênio para a biomassa.

Em um trabalho desenvolvido por Puyola et al. (2011) foi analisada a viabilidade em se tratar efluentes de indústrias de cosméticos por meio de processo anaeróbio. Os resultados indicam que o efluente pré-decantado pôde ser satisfatoriamente biodegradado no reator anaeróbio de fluxo ascendente, apesar de apresentar um baixo potencial metanogênico. Os autores justificaram que a inibição observada da metanogênese acetotrófica pode ser causada pela presença de um fração inibitória da demanda química de oxigênio.

Como afirmado por Tolls et al. (2009) e verificado na revisão bibliográfica realizada, os produtos cosméticos e farmacêuticos 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 o potencial de bioacumulação. Os autores ainda mencionam que diversos produtos cosméticos, como conservantes, parabenos e filtros ultravioleta podem causar efeitos endócrinos em organismos aquáticos.

Em relação à toxicidade dos efluentes de indústrias de cosméticos, Perdígón-Melón et al. (2010) avaliaram a redução desse parâmetro após o tratamento combinado de coagulação com sulfato férrico seguida de processo Fenton. A elevada toxicidade do efluente estudado foi relacionada a surfactantes, corantes, conservantes,

derivados de fenol, entre outras substâncias presentes e também aos possíveis efeitos de mistura (sinérgico ou aditivo) entre elas. Na configuração do sistema de tratamento, os pesquisadores adicionaram o reagente  $H_2O_2$  juntamente com coagulante no efluente bruto objetivando que o  $Fe^{2+}$  não precipitado pudesse atuar como catalisador do processo Fenton. Os resultados desse trabalho indicaram que a combinação de ambos os processos reduziu significativamente a toxicidade do efluente e aumentou sua biodegradabilidade.

Após extensa revisão bibliográfica, observou-se que há ainda um número limitado de pesquisas relacionadas a sistemas de tratamento de efluentes para indústrias de cosméticos e, principalmente, de trabalhos relacionando os sistemas de tratamento e remoção da toxicidade. Além da quantificação da toxicidade de efluentes de indústria de cosméticos, há também a necessidade em se identificar os compostos responsáveis pela mesma. Essa identificação é uma ferramenta fundamental para a definição do tratamento a ser empregado e implementação de medidas para redução da toxicidade.

### **3.4 Avaliação e Identificação da Toxicidade**

Como visto anteriormente, os testes de toxicidade são ferramentas extremamente úteis para identificar os impactos de toxicidade no ambiente. Porém, eles não fornecem indicações diretas da causa ou origem específica da toxicidade (MOUNT; HOCKETT, 2000; HONGXIA et al., 2004; MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008).

Visto que o conhecimento da causa da toxicidade é fundamental para o seu eficiente controle, a USEPA desenvolveu métodos para auxiliar na identificação de substâncias tóxicas em efluentes, sendo conhecidos como Avaliação e Identificação da Toxicidade (AIT). Os estudos de AIT têm sido desenvolvidos como parte integrante dos protocolos de Avaliação e Redução da Toxicidade (ART), que apresentam como objetivo a redução da toxicidade de efluentes ou sua manutenção em níveis aceitáveis (USEPA, 1989).

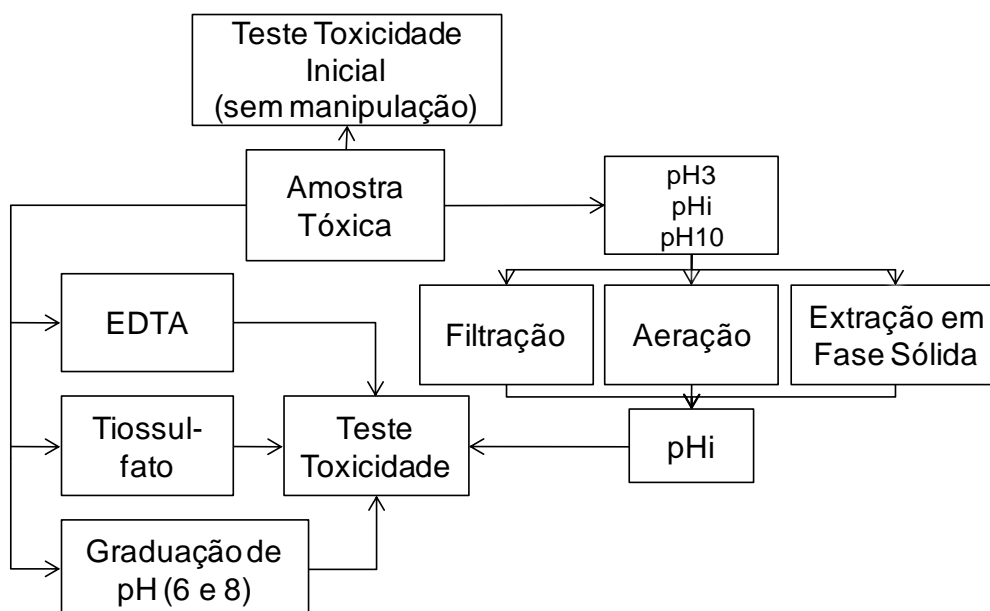
Além do método de AIT, o protocolo de ART conta ainda com outros componentes, como de Investigação das Fontes (IF) e Avaliação da Tratabilidade da Toxicidade (ATT), que objetivam a identificação da fonte da substância tóxica e a avaliação de métodos de tratamento para a remoção da toxicidade, respectivamente (BLAISE;

FÉRARD, 2005).

O princípio do método de AIT baseia-se no fracionamento das amostras por meio de uma série de processos físicos e químicos, objetivando eliminar ou separar grupos de compostos para verificação de seu potencial tóxico (PIRES, 2006). Esse método compreende três fases distintas, de caracterização (USEPA; 1991, 1992), identificação (USEPA, 1993a) e confirmação da toxicidade (USEPA, 1993b).

A fase I tem como objetivo caracterizar a natureza físico-química dos constituintes da amostra responsáveis pela sua toxicidade. Portanto, a amostra é dividida em alíquotas e cada uma dela é submetida a uma manipulação física ou química diferente, de modo a remover, alterar ou tornar biologicamente não disponível determinado grupo de agentes tóxicos. Como esquematizado na Figura 4, as manipulações convencionais realizadas nas alíquotas das amostras consistem de ajustes e graduação de pH, adição de agente quelante, adição de tiosulfato de sódio, extração em fase sólida com coluna C18, filtração e aeração (USEPA; 1991, 1992).

Figura 4 - Manipulações realizadas durante a fase I do método de avaliação e identificação da toxicidade



Fonte: USEPA; 1991, 1992

---

A toxicidade relacionada a metais catiônicos pode ser identificada pela adição de um agente quelante, como o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Esse agente quelante complexa muitos metais catiônicos, como alumínio, cádmio, bário, cobalto, cobre, ferro, chumbo, níquel, manganês, estrôncio, e zinco, reduzindo sua toxicidade. O EDTA não complexa metais aniônicos e complexa fracamente alguns metais catiônicos, como prata, cromo e tálio. Deve-se observar que o excesso de EDTA em solução pode levar a falsos resultados devido à sua toxicidade. Portanto, deve-se avaliar a sensibilidade dos organismos testados para confirmar se a alteração na toxicidade não se deve à toxicidade intrínseca do agente quelante (USEPA; 1991, 1992; LEUSCH; CHAPMAN, 2010).

A manipulação com adição de tiosulfato de sódio objetiva reduzir a toxicidade de compostos oxidantes, como cloro, ozônio, bromo e íons de manganês e também de certos metais catiônicos, como cádmio, cobre e mercúrio. Assim como o EDTA, o excesso desse reagente pode ser tóxico aos organismos-teste, devendo ser avaliada a sensibilidade dos mesmos para não gerar resultados errôneos (USEPA; 1991, 1992).

A filtração ou centrifugação da amostra pode separar compostos tóxicos associados com sólidos suspensos ou partículas removíveis. A remoção de compostos tóxicos orgânicos apolares ou moderadamente polares pode ser realizada pela manipulação de extração em fase sólida. Os produtos químicos retidos nos cartuchos de extração C18 também podem ser separados em diferentes frações pela eluição com solvente como, por exemplo, o metanol (BURKHARD; ANKLEY, 1989; LEUSCH; CHAPMAN; 2010, 2011).

A aeração da amostra pode remover substâncias oxidáveis ou voláteis, e ainda concentrar substâncias subláteis. Caso essa manipulação reduza a toxicidade, pode-se realizar o borbulhamento da amostra com gás nitrogênio para confirmar se a redução da toxicidade se deve ao mecanismo de oxidação ou volatilização. A toxicidade das substâncias subláteis, como os surfactantes, pode ser recuperada com a lavagem das paredes dos recipientes onde a manipulação foi realizada (USEPA; 1991, 1992).

No teste de graduação de pH, a amostra tem seu pH ajustado dentro de uma faixa fisiologicamente tolerável pelo organismo-teste (pH 6,0 e 8,0). Geralmente, a forma

---

não-ionizada de uma substância é capaz de atravessar membranas biológicas mais facilmente do que a sua forma ionizada e, portanto, pode apresentar maior toxicidade. Esse teste é projetado principalmente para detecção de amônia, substância comumente encontrada em efluentes e cuja toxicidade é extremamente dependente do pH. No entanto, a graduação de pH pode também afetar a toxicidade de pesticidas ionizáveis e alterar a biodisponibilidade de certos metais (BURKHARD; ANKLEY, 1989; USEPA; 1991, 1992).

Espécies ionizadas e não-ionizadas apresentam propriedades físicas, químicas e toxicológicas distintas. Por isso são realizados ajustes de pH (para faixas ácidas e básicas) antes de outras manipulações, como filtração, aeração e extração em fase sólida da amostra, visto que a combinação desses tratamentos poderá detectar alterações na solubilidade, volatilidade, especiação e estabilidade das substâncias. Antes da realização dos testes de toxicidade, o pH da amostra deve ser reajustado ao pH inicial (pH *i*). Como forma de controle, alíquotas de amostras têm seu pH ajustados às faixas ácidas (pH3) e básicas (pH10) e reajustadas ao pH *i* sem realizar qualquer manipulação, para investigar o efeito da adição do ácido e da base sobre a toxicidade (BURKHARD; ANKLEY, 1989; USEPA; 1991, 1992), assim como alterações na toxicidade devido a reações não reversíveis, como degradação e volatilização de compostos.

Com as alíquotas resultantes de cada manipulação realiza-se um teste de toxicidade para detectar ausência, redução ou continuidade dos efeitos, gerando informações sobre a natureza do agente tóxico. A natureza da toxicidade é então isolada por tipos ou classes de contaminantes, como por exemplo sólidos suspensos, metais, oxidantes, orgânicos, etc. (ONIKURA et al., 2008).

Após a conclusão da fase I, a ART pode ser continuada pela execução da ATT, para avaliar métodos de tratamento para a remoção da toxicidade, da IF, para identificar a fonte da substância tóxica, ou das fases II e III do protocolo de AIT, para identificar e confirmar a substância responsável pela toxicidade. Os métodos de ATT e IF podem ser conduzidos anteriormente à identificação e confirmação da toxicidade, mas serão mais eficazes se realizados após determinação de uma substância específica, alvo para o tratamento de redução da toxicidade. A identificação das fontes da toxicidade pode possibilitar a reciclagem de fluxos concentrados ou fortemente contaminados, com a recuperação e economia de

---

reagentes e redução da toxicidade. Caso a abordagem de AIT seja selecionada, o desempenho de diferentes tecnologias de tratamento de efluentes (para reduzir ou eliminar a toxicidade) é avaliado em escala de bancada ou diretamente na ETE (BLAISE; FÉRARD, 2005).

Se nos resultados obtidos na primeira fase do protocolo de AIT seja constatado que nenhuma das manipulações realizadas eliminaram a toxicidade, mas várias causaram sua redução ou ainda se diferentes manipulações reduziram ou eliminaram a toxicidade para diferentes espécies, deve ser considerado que várias substâncias podem ser responsáveis pela toxicidade. Nesses casos, combinações de manipulações eficazes podem ser realizados, em sequência, em uma única amostra. Se a toxicidade é eliminada após a combinação das manipulações (em comparação com uma manipulação individual), então é provável que múltiplas substâncias sejam responsáveis pela toxicidade. Se os resultados forem semelhantes, então é provável que todas as manipulações foram bem sucedidas na redução da mesma substância (BLAISE; FÉRARD, 2005).

Na fase II da AIT, os estudos são conduzidos com o objetivo de identificar uma ou mais substâncias específicas responsáveis pela toxicidade da amostra, sendo os mesmos norteados pelos resultados obtidos na fase I. Os testes de toxicidade são combinados com análises químicas para identificar e quantificar os compostos tóxicos suspeitos (USEPA, 1993a). Em alguns casos, porém, os resultados de técnicas analíticas aplicadas na amostra integral ou concentrada poderão apresentar-se inconclusivos e de difícil interpretação.

De acordo com Blaise e Férard (2005), dificuldades podem ser encontradas na identificação de algumas substâncias, como por exemplo, de compostos orgânicos polares (polímeros, surfactantes, produtos de degradação, etc.). Portanto, abordagens analíticas específicas e mais sofisticadas podem ser necessárias, exigindo procedimentos não padronizados. Foi observado por Hewitt e Marvin (2005), que a identificação da classe dos compostos responsáveis pela toxicidade da amostra é frequentemente alcançada, mas a confirmação de compostos individuais se mostra bem mais difícil. Porém, esses autores mencionam que essa confirmação nem sempre é necessária, visto que somente a classe dos compostos tóxicos pode fornecer informações suficientes para determinar o tratamento apropriado ou opções de controle da fonte da toxicidade.

---

Na fase III, as substâncias tóxicas caracterizadas na fase I e identificadas na fase II são confirmadas por meio de testes químicos e toxicológicos adicionais (USEPA, 1993b; BLAISE; FÉRARD, 2005; LEUSCH; CHAPMAN; 2010, 2011). Quatro métodos distintos são normalmente utilizados para a confirmação da toxicidade, quais sejam: análises de correlação, observação de sintomas, sensibilidade comparada de espécies e adição de contaminante (*spiking*). Na análise de correlação, resultados dos testes de toxicidade de diferentes amostras são correlacionados com a concentração medida do composto suspeito de conferir toxicidade às amostras. Se o composto for de fato responsável pela toxicidade, então essa comparação irá mostrar uma correlação significativa. O método de observação de sintomas consiste em testar a toxicidade do composto suspeito e avaliar se essa exposição resulta em sintomas semelhantes da exposição à amostra ambiental. Se o composto suspeito é de fato a fonte de toxicidade, os sintomas devem ser semelhantes.

O método de sensibilidade comparada de espécies se baseia no fato de que diferentes espécies e diferentes ensaios apresentam sensibilidades diferentes para a mesma substância tóxica. Finalmente, o método de adição de contaminantes (*spiking*) consiste em adicionar o composto tóxico suspeito à amostra em concentrações crescentes, e determinar se a toxicidade aumenta proporcionalmente à quantidade do composto adicionada (USEPA, 1993b; LEUSCH; CHAPMAN; 2010, 2011).

Deve-se notar que os procedimentos descritos nas fases I, II e III não precisam, necessariamente, seguir tal ordem especificada, podendo haver casos em que é apropriado sobrepor ou até alterar os processos definidos em cada uma das fases. Portanto, os guias de AIT da USEPA devem ser usados como orientação e não como normas absolutas para a identificação da toxicidade, considerando que modificações podem ser necessárias tanto para viabilização técnica quanto econômica dos estudos.

Desde a publicação das primeiras edições dos guias de AIT pela USEPA, diversos estudos já foram realizados objetivando a identificação da toxicidade de amostras de corpos-d'água, sedimentos, efluentes domésticos e industriais, dentre outras amostras. De acordo com Pires (2006) e Barbosa (2010), os EUA é o país que

---

apresenta maior volume de trabalhos científicos empregando a metodologia de AIT, seguido pela Inglaterra e Canadá. China, Espanha, Itália e Suécia também são países destacados. Como exemplos de trabalhos publicados nos últimos dez anos, citam-se os de Hongxia et al. (2003, 2004), que aplicaram os procedimentos de AIT em efluentes de uma fábrica de fertilizantes nitrogenados e em águas residuárias e no lodo de uma estação de tratamento de esgoto municipal na China. Leusch e Chapman (2010, 2011) realizaram a AIT em sistemas de água potável na Austrália. Onikura et al. (2008) e Reyes et al. (2009) aplicaram as técnicas de AIT em efluentes de indústrias de celulose e papel. A toxicidade de efluentes provenientes da limpeza de caminhões tanque, responsáveis pelo transporte de variada gama de cargas, como por exemplo alimentícia, petroquímica e produtos químicos perigosos, foi avaliada por Schepper e colaboradores, em 2010. O Departamento de Transporte da Califórnia solicitou um estudo empregando a técnica em amostras coletadas em sistemas de drenagem de águas pluviais de estradas (STRANSKY et al., 2005).

Apesar de ainda apresentar número modesto de trabalhos empregando o protocolo de AIT, pode-se citar estudos brasileiros com sedimentos contaminados (ARAÚJO et al., 2006), nascentes (BARBOSA, 2010) e efluentes industriais, como de refinaria (TORRES et al., 2005), fábricas de celulose e papel (FURLEY, 2009), de resinas de poliéster (CAFFARO FILHO, 2008) e de efluentes provenientes do pólo industrial de Belford Roxo (PIRES, 2006).

Entre os diversos estudos de AIT, não é de conhecimento, até a presente data, qualquer trabalho nacional ou internacional empregando tal metodologia a efluentes líquidos de indústrias de cosméticos. Tal fato justifica a importância desse trabalho, principalmente quando é observado o acelerado crescimento dessa tipologia industrial no panorama nacional e internacional.

---

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Caracterização da Indústria de Cosméticos Seleccionada

Para a efetivação deste projeto, foi realizado um levantamento de indústrias de cosméticos dispostas a fornecer efluente industrial para a pesquisa e, após confirmação da toxicidade dos efluentes líquidos gerados, foi selecionada uma indústria de cosméticos de pequeno porte localizada na região da Zona da Mata, no estado de Minas Gerais.

A empresa, que solicitou que seu nome fosse preservado no anonimato, tem sua produção focada no mercado de produtos capilares, entre os quais podem ser citados xampus, condicionadores, vitaminas e máscaras de hidratação. De acordo com o responsável técnico pela produção, todos os produtos fabricados na empresa obedecem, rigorosamente, a formulações regulamentadas, registradas ou notificadas, e aprovadas pela Vigilância Sanitária.

Os processos produtivos consistem basicamente da pesagem de cada matéria-prima separadamente, as quais são adicionadas no reator onde são mantidas sob agitação constante, com ou sem aquecimento, até completa emulsificação. Após resfriamento do reator, é realizada coleta de amostra para análises em laboratório. Em seguida, o produto acabado é liberado para ao setor de envase e encaminhado ao setor de codificação, onde é realizada a impressão da validade e lote. O produto é então direcionado para a quarentena de produtos acabados e, posteriormente à liberação, é encaminhado ao estoque de produto acabado e expedição.

Ao longo do processo há geração de efluentes líquidos nas operações de lavagens dos reatores, pisos, utensílios e equipamentos empregados. Esses efluentes líquidos são direcionados à ETE, que é composta por tanque de equalização, separador de água e óleo, tanques de coagulação, floculação, decantação e filtro de carvão ativado. Os insumos empregados no sistema de tratamento consistem em óxido de cálcio para ajuste de pH, coagulante sulfato de alumínio, polímero auxiliar de coagulação e antiespumante. Ao final do processo o lodo e o óleo gerados são destinados para um leito de secagem e o efluente tratado lançado em um córrego próximo à área industrial.

---

Ao longo do projeto observou-se falta de controle em relação ao funcionamento da estação de tratamento. Acredita-se que parâmetros fundamentais para um adequado tratamento dos efluentes, como pH, concentração e dose de coagulante e tempo de decantação não estejam de acordo com a vazão tratada. Foi informado que, devido a um aumento no volume da produção, a vazão de efluentes tem ultrapassado o limite máximo para o qual a estação foi projetada, de 0,5 m<sup>3</sup>/h.

#### **4.2 Amostragem e Preservação dos Efluentes Industriais**

A primeira coleta, realizada no mês de dezembro de 2010, objetivou confirmar a toxicidade do efluente industrial por meio de teste de toxicidade aguda com o microcrustáceo *D. similis*.

Após o teste de confirmação da toxicidade, foram realizadas três coletas de amostras simples, nos meses de fevereiro, abril e junho de 2011. As coletas foram realizadas nos pontos de entrada e saída do sistema de tratamento e armazenadas em frascos de polietileno devidamente identificados.

Após as coletas, as amostras foram imediatamente encaminhadas para o Laboratório de Controle de Qualidade da Água (LCQA) da Divisão de Água (DAG) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), e preservadas sob refrigeração em temperatura inferior a 10°C por até 48 horas, sem congelamento, ou congeladas e mantidas a temperaturas abaixo de -18°C por até 60 dias, de acordo com o preconizado nas normas para análises ecotoxicológicas. As análises físico-químicas foram conduzidas imediatamente após recebimento das amostras, não sendo necessária a preservação das mesmas para tal finalidade.

As amostras foram caracterizadas pela análise de parâmetros físico-químicos, quanto à toxicidade aguda por meio de ensaios de imobilidade com o microcrustáceo *D. similis* e de perda de bioluminescência com a bactéria *V. fischeri*, e toxicidade crônica mediante ensaios de inibição de crescimento da alga verde *P. subcapitata* e de sobrevivência e reprodução do microcrustáceo *C. dubia*, conforme detalhado nos tópicos a seguir.

### 4.3 Caracterização Físico-Química dos Efluentes

A caracterização físico-química foi realizada nas amostras de efluentes coletadas na entrada e na saída do sistema de tratamento. Foram analisados os parâmetros pH, condutividade elétrica, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos em suspensão totais (SST) e sólidos sedimentáveis (SSed). O efluente coletado no ponto de saída da ETE foi ainda caracterizado em relação aos teores de surfactantes.

Todas as análises foram realizadas no LCQA - DAG/UFV, de acordo com os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998) e detalhados na Tabela 2, com exceção das análises de surfactantes, que foram realizadas pelo Laboratório Analog, localizado no município de Viçosa/MG, de acordo com o procedimento 8028 - Cristal Violeta, da *Hach Company*. Esse procedimento baseia-se no método colorimétrico, e detecta surfactantes do tipo aniônico, que são os empregados em maior quantidade na indústria de cosméticos.

Tabela 2 - Parâmetros e respectivos métodos e equipamentos empregados para a caracterização físico-química dos efluentes

Parâmetro	Método	Equipamento empregado
pH	APHA 4500-H <sup>+</sup>	pHmetro Digimed DM-20
Condutividade elétrica	APHA 2510	Condutivímetro Digimed DM-3
DBO	APHA 5210 B	Incubadora B.O.D. MA 415 Marconi
DQO	APHA 5220 D	Termoreator Spectroquant TR420 Merck Espectrofotômetro Hach DR2800
Sólidos totais	APHA 2540 B	Banho-maria Cientec Estufa de secagem Quimis
Sólidos em suspensão totais	APHA 2540 D	Estufa de secagem Quimis
Sólidos sedimentáveis	APHA 2540 F	Cone Imhoff
Surfactantes	HACH 8028	-

Fonte: Autoria própria

Os resultados das análises físico-químicas foram comparados com os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos na legislação estadual (Deliberação

---

Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008).

#### 4.4 Caracterização Ecotoxicológica dos Efluentes

Os testes de toxicidade foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia localizado no LCQA/UFV, no qual foram padronizadas as condições de cultivo dos microcrustáceos *D. similis* e *C. dubia* e da alga verde *P. subcapitata*, como descrito por Martins (2008). O teste de toxicidade aguda Microtox®, com a bactéria *V. fischeri*, foi realizado no Laboratório de Celulose e Papel da UFV.

O efluente coletado na entrada da ETE foi caracterizado por meio de testes de toxicidade aguda com o microcrustáceo *D. similis*, para possibilitar o cálculo da eficiência de remoção em relação ao efluente tratado. Nas amostras coletadas na saída do sistema de tratamento, além da avaliação da toxicidade aguda ao microcrustáceo *D. similis*, também foi caracterizada a toxicidade frente aos organismos *V. fischeri*, *C. dubia* e *P. subcapitata*.

Nos itens a seguir estão resumidos os procedimentos metodológicos adotados para cada um dos testes de toxicidade realizados.

##### 4.4.1 Toxicidade Aguda – *D. similis*

Os testes de toxicidade aguda com o microcrustáceo *D. similis* foram realizados de acordo com a norma NBR 12713 (ABNT, 2009), expondo neonatos com idade entre 6 e 24 horas às diferentes diluições da amostra. Foram realizadas duas réplicas para cada uma das diluições e para o controle (água de cultivo), cada uma contendo cinco organismos.

Os testes foram estáticos e com duração de 48 horas, sendo os organismos mantidos a  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , com fotoperíodo de 12 horas e sem alimentação. Ao final do teste, o número de organismos imóveis nas várias diluições de amostras e no controle foi contabilizado, permitindo o cálculo da CE50 e respectivo intervalo de confiança pelos métodos estatísticos Probit, para dados paramétricos, e Trimmed Spearman-Kärber, para dados não paramétricos.

---

#### 4.4.2 Toxicidade Aguda – *V. fischeri*

Os testes de toxicidade aguda com a bactéria marinha luminescente *V. fischeri* foram realizados conforme especificado na norma L5.227 da CETESB (2001). O teste consiste em reidratar uma cultura de bactéria liofilizada (UMWELT Ltda.) e fazer a leitura da intensidade da sua luminescência inicial sem contato com a amostra, seguida de leituras da luminescência após a exposição das bactérias a uma série de concentrações da amostra com ajuste osmótico. As concentrações de exposição foram de 5, 11, 22 e 45%, além do controle, e os tempos de exposição foram de 5 e 15 minutos.

Os resultados obtidos foram calculados e reportados como CE50(%) com o auxílio do programa computacional *Microtox Omni Windows Software*, que também fornece o respectivo intervalo de confiança.

#### 4.4.3 Toxicidade Crônica – *C. dubia*

Para realização dos testes de toxicidade crônica com o microcrustáceo *C. dubia* foram seguidas as indicações especificadas na norma NBR 13373 (ABNT, 2010), sendo expostos organismos jovens, com 6 a 24 horas de idade, a várias diluições da amostra por um período de 8 dias. Para cada diluição e o controle foram realizadas cinco réplicas, dispondo um organismo em cada réplica.

Os testes de toxicidade crônica com a *C. dubia* foram semi-estáticos, com renovação das soluções-teste a cada 48 horas, sendo os organismos alimentados e mantidos a  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  com fotoperíodo de 12 horas. A cada renovação das soluções-teste foram registrados os números de fêmeas adultas sobreviventes e de filhotes, sendo os organismos adultos originais transferidos para as novas soluções-teste.

Ao final do teste foi quantificada a CENO e a CEO pelo método estatístico Dunnett. Não havendo diferença significativa em termos de sobrevivência, foi verificada a existência de diferença significativa na reprodução em relação ao controle.

#### 4.4.4 Toxicidade Crônica – *P. subcapitata*

Os testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. 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. O teste consiste em avaliar a inibição do crescimento algáceo das amostras ambientais comparado com o controle (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 manipulados em condições assépticas em cabine de fluxo laminar, com a finalidade de manter a cultura isenta de contaminação.

Os erlenmeyers foram dispostos aleatoriamente nas mesas agitadoras com temperatura mantida em torno de 25°C, intensidade luminosa de 4.500 lux e agitação constante de 100-175 rpm, como exemplificado na Figura 5.

Figura 5 - Representação de teste de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata*

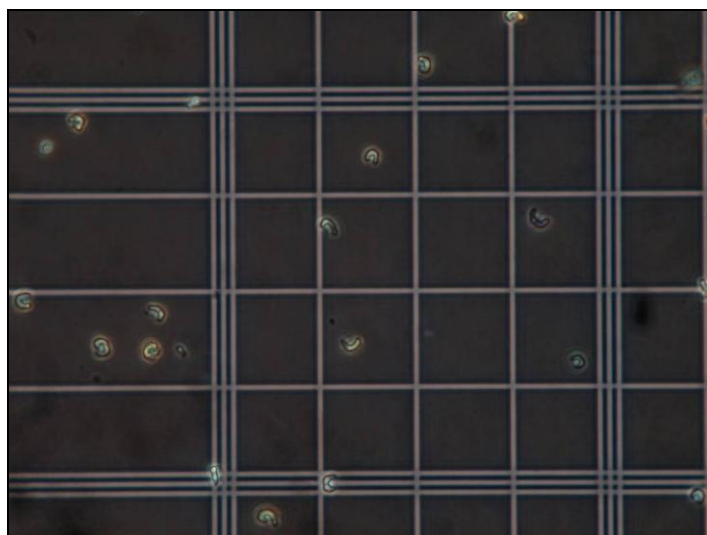


Fonte: Autoria própria

Após 72 horas de exposição, a quantidade de algas em células/mL, de cada replicata, foi determinada por contagem em câmara de Neubauer em microscópio óptico Olympus CX41-PH-III, como exemplificado na Figura 6.

Com o auxílio do programa ICp (USEPA, 2006) calculou-se a percentagem de redução do crescimento da biomassa em relação ao controle e os intervalos de confiança. Os resultados foram expressos como CI25 (concentração de inibição em 25%), ou seja, a redução do crescimento da biomassa algácea em 25% em relação ao controle, após 72 horas de exposição ao agente tóxico.

Figura 6 - Organismo-teste *P. subcapitata* visualizada em câmara de Neubauer, para realização da contagem de células



Fonte: Autoria própria

#### 4.4.5 Testes de Sensibilidade

Como recomendado nas normas, foram realizados testes de sensibilidade para avaliar as condições fisiológicas dos organismos-teste. Os testes de sensibilidade com os organismos *D. similis*, *P. subcapitata* e *V. fischeri* seguiram os mesmos procedimentos descritos acima, substituindo, porém, as amostras ambientais por substâncias de referência indicadas nas normas. O teste de sensibilidade com o microcrustáceo *C. dubia* avaliou a sua sobrevivência para um período de 48 horas em contato com a substância de referência. Na Tabela 3 estão detalhadas as substâncias de referência e respectivas concentrações empregadas nos testes de sensibilidade para os diferentes organismos-teste.

Tabela 3 - Substâncias de referência e respectivas concentrações empregadas nos testes de sensibilidade para os diferentes organismos-teste

Organismos-teste	Substância de referência	Concentrações empregadas
<i>D. similis</i>	NaCl	0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 g/L
<i>C. dubia</i>	NaCl	0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 g/L
<i>P. subcapitata</i>	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 mg/L
<i>V. fischeri</i>	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	5,0; 11,0; 22,0; 45,0 mg/L

Fonte: Autoria própria

Cartas controle foram elaboradas para verificar se os resultados dos testes de sensibilidade obtidos estavam compreendidos num intervalo de  $\pm 2$  desvios-padrão em relação aos valores médios obtidos nos testes de sensibilidade realizados anteriormente para a mesma espécie. Novas médias foram calculadas após cada cinco testes realizados.

#### 4.5 Avaliação e Identificação da Toxicidade

##### 4.5.1 Fase I: Procedimentos para Caracterização da Toxicidade

Os procedimentos previstos na fase I do AIT foram realizados para os efluentes coletados nos meses de fevereiro, abril e junho de 2011 na saída da ETE, e os resultados quantificados por meio de testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata*.

Os resultados dos testes de toxicidade obtidos após as manipulações foram convertidos para unidades tóxicas e comparados com os resultados do teste de toxicidade realizado com a amostra integral, ou seja, sem qualquer manipulação, para detectar ausência, redução ou continuidade dos efeitos, gerando informações sobre a natureza das substâncias tóxicas. Os resultados dos testes de toxicidade crônica sem manipulação do efluente referem-se à média de dois testes realizados com a amostra integral, realizados no início e também ao final da batelada de testes referentes à fase I, objetivando avaliar o efeito da preservação da amostra (congelamento) sobre a toxicidade do efluente.

Os procedimentos adotados para a realização de cada uma das manipulações estão resumidos nos itens a seguir.

---

#### 4.5.1.1 Graduação de pH

O pH das amostras foi ajustado à faixa fisiologicamente tolerável pelos organismos-teste (6,0 e 8,0) com os reagentes ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 0,01; 0,1 ou 1N. O ajuste foi realizado com o auxílio de pHmetro DM-20 Digimed devidamente calibrado.

#### 4.5.1.2 Adição de Agente Quelante - EDTA

Um volume de 20 mL de solução estoque de EDTA a 0,01M foi adicionado a alíquotas de 1.000 mL da amostra e deixados por 1 hora em agitação, para que pudessem ocorrer as reações entre o reagente quelante e o efluente. A determinação do volume e concentração de solução-estoque de EDTA empregados neste teste foi realizada após verificação da concentração tóxica do EDTA à alga verde *P. subcapitata*.

#### 4.5.1.3 Adição de Oxidante - Tiosulfato de Sódio

De forma similar ao procedimento detalhado anteriormente, após verificação da concentração tóxica do tiosulfato de sódio à alga verde *P. subcapitata*, um volume de 100 mL de solução estoque de tiosulfato de sódio a 20 g/L foi adicionado a alíquotas de 1.000 mL da amostra e deixados por 1 hora em agitação para possibilitar as reações entre o reagente oxidante e o efluente.

#### 4.5.1.4 Filtração

Alíquotas das amostras foram filtradas à vácuo com membranas Millipore HA com 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro. O filtrado foi coletado e empregado na realização de testes de toxicidade.

#### 4.5.1.5 Aeração

As amostras de efluentes foram dispostas em béquer de 500 mL e moderadamente aeradas por um período de 1 hora por meio de pedras porosas conectadas a uma bomba de aquário. Após o período de aeração, o efluente foi retirado

---

cuidadosamente com o auxílio de uma pipeta, para que não houvesse contato com os resíduos aderidos na parede do béquer.

Para a coleta realizada em junho de 2011, além da aeração, foi também realizado o borbulhamento da amostra utilizando o gás inerte nitrogênio, como forma de determinar se, caso observada redução da toxicidade, a mesma era devido à oxidação ou volatilização do agente tóxico.

#### *4.5.1.6 Extração em Fase Sólida*

Para a extração em fase sólida foram empregados cartuchos de fase-reversa C18 (500 mg x 3 mL) obtidos da Strata C-18E (Phenomenex, São Paulo) adaptados em sistema Manifold conectado a uma bomba de vácuo.

Os cartuchos empregados foram ativados passando-se 10 mL de metanol 100%, seguidos de 10 mL de água desmineralizada ("Mili Q"). O metanol e a água foram descartados e seguiu-se à extração de um volume de até 100 mL das amostras pela sua passagem através dos cartuchos por gotejamento contínuo e lento, para não provocar a perda de substâncias por carreamento. Para que não ocorresse sobrecarga dos cartuchos, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro (Millipore AP40) antes de passar pelo processo de extração.

#### *4.5.1.7 Ajuste de pH*

Alíquotas das amostras tiveram os seus valores de pH ajustados para 3,0 e 10,0, adicionando HCl ou NaOH em concentrações de 0,01; 0,1 ou 1N. Após um período de 1 hora em repouso, ou após realização de manipulações de filtração, aeração e extração em fase sólida, as amostras tiveram os valores de pH reajustados ao valor inicial e reservadas para realização de testes de toxicidade.

#### **4.5.2 Fases II e III: Procedimentos para Identificação e Confirmação da Toxicidade**

Os procedimentos relativos às fases II e III foram efetuados com a amostra de efluente coletado nos mês de junho de 2011 na saída da ETE.

---

Testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* foram realizados com amostras provenientes da eluição das colunas C18 empregadas no processo de extração em fase sólida, com o objetivo de concentrar e identificar os compostos potencialmente tóxicos retidos nas mesmas. A eluição das colunas foi realizada com volumes de 0,75 mL de soluções de metanol nas concentrações de 25, 50, 75, 90 e 100%, partindo das soluções menos para as mais concentradas. Após a injeção de cada uma das soluções de solvente, o eluato foi recolhido e diluído ao volume inicial da amostra (100 mL) com água desmineralizada.

Os resíduos retidos na membrana de filtração e na parede do béquer empregado para a aeração da amostra foram ressuspensos em 10 mL de solução de metanol (100%) e em seguida diluídos ao volume inicial da amostra com água desmineralizada, de forma a correlacionar a toxicidade removida nessas manipulações com a toxicidade inicial do efluente.

Além da correlação da toxicidade inicial com a toxicidade removida por meio das manipulações de extração em fase sólida, filtração e aeração, foram realizadas ainda análises de correlação de parâmetros físico-químicos e a toxicidade observada e a avaliação da sensibilidade comparada de espécies.

Também foram analisadas as toxicidades individuais e combinadas de matérias-primas empregadas no processo produtivo, que tiveram suas características relacionadas àquelas identificadas pelos procedimentos de AIT.

#### 4.5.3 Avaliação e Redução da Toxicidade

A partir da revisão bibliográfica realizada e dos resultados obtidos nas caracterizações físico-químicas e ecotoxicológicas, assim como dos resultados provenientes da aplicação da metodologia de AIT, foram propostas medidas de controle para a redução da toxicidade dos efluentes em estudo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização Físico-Química dos Efluentes

As características físico-químicas dos efluentes coletados na entrada e na saída da ETE nas três campanhas realizadas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados das análises físico-químicas para as três amostras coletadas nos pontos de entrada e saída da ETE de uma indústria de cosméticos

Variável	Coleta	Entrada	Saída	Média			Padrão de lançamento*
				Entrada	Saída	% Remoção	
pH	fev/11	5,6	6,9	5,5	6,9	-	6,0 a 9,0
	abr/11	5,6	6,3				
	jun/11	5,3	7,6				
C. Elétrica ( $\mu$ S/cm)	fev/11	409	679	468	729	-55,8	-
	abr/11	493	575				
	jun/11	503	932				
DBO (mg/L)	fev/11	1.740	1.770	1.541	1.497	2,8	60
	abr/11	1.408	980				
	jun/11	1.475	1.741				
DQO (mg/L)	fev/11	4.279	3.124	4.549	2.840	37,6	180
	abr/11	4.504	1.701				
	jun/11	4.864	3.695				
ST (mg/L)	fev/11	1.169	1.129	1.398	1.276	8,7	-
	abr/11	1.732	835				
	jun/11	1.293	1.864				
SST (mg/L)	fev/11	685	535	858	668	22,1	100
	abr/11	1.343	348				
	jun/11	547	1.122				
SSed (mL/L/h)	fev/11	NQ	NQ	-	-	-	-
	abr/11	NQ	NQ				
	jun/11	NQ	NQ				
Surfactantes (mg/L LAS)	fev/11	-	70,8	-	42,0	-	2,0
	abr/11	-	12,6				
	jun/11	-	43,0				

\* De acordo com a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008

NQ: Não Quantificável

Fonte: Autoria própria

---

Foram detectadas concentrações de matéria orgânica (DBO e DQO), sólidos em suspensão totais e surfactantes na saída da ETE em desconformidade com os padrões para lançamento de efluentes, de acordo com a legislação vigente no Estado de Minas Gerais.

Os valores de pH obtidos nas amostras coletadas na entrada da ETE se mostraram inferiores às faixas normalmente empregadas para o processo de coagulação com o coagulante sulfato de alumínio. Em estudo realizado por El-Gohary et al. (2010) em efluente de uma indústria de cosméticos, foi determinado o pH 6,9 como o valor ótimo para o processo de coagulação com o emprego desse coagulante. No procedimento operacional adotado pela indústria onde foram coletados os efluentes são indicados valores de pH entre 6,5 e 7,5.

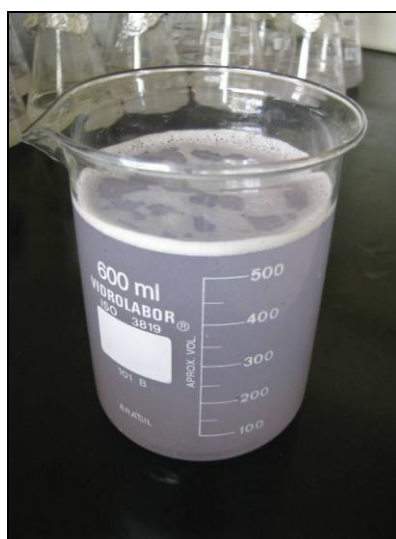
Pela análise de diagramas de coagulação para sulfato de alumínio, observa-se que em valores mais elevados de pH, normalmente entre 6,0 e 9,0, predomina o fenômeno de varredura. Apesar do controle operacional do processo de coagulação ser mais simples quando há predominância do fenômeno de varredura, em comparação ao processo de adsorção e neutralização de cargas, é ainda recomendado que sejam realizados novos testes de jarros para avaliar a faixa ótima de pH a ser empregada. A determinação do valor ótimo de pH pode levar a uma economia de insumos para ajuste de pH e melhorar a eficiência do processo como um todo. Para as amostras coletadas na saída da ETE os valores de pH apresentaram-se em conformidade com a legislação vigente.

Apesar de não possuir padrão legal, os valores para condutividade elétrica apresentaram-se elevados, o que indica altos teores de sólidos dissolvidos nas amostras. Cabe destacar que houve um acréscimo na concentração de condutividade elétrica medida do ponto de entrada para o ponto de saída do sistema de tratamento nas três campanhas realizadas. Esse fato provavelmente se deve à adição de insumos como óxido de cálcio, coagulantes e polímeros no sistema.

Em relação aos sólidos totais, médias superiores a 1.000 mg/L foram detectadas tanto no ponto de entrada quanto no de saída da ETE, com remoção média de apenas 8,7% ao longo do tratamento. Os sólidos em suspensão corresponderam a mais da metade da concentração média de sólidos totais quantificados em ambos

os pontos de coleta. A porcentagem média de remoção foi de 22,1% e tais resultados podem ser correlacionados com a elevada turbidez observada no efluente coletado na saída do tratamento. Não foi possível a quantificação dos sólidos sedimentáveis devido às características das amostras, principalmente pela sua turbidez. Na Figura 7 é apresentado o aspecto da amostra coletada em fevereiro de 2011 no ponto de coleta na saída do sistema de tratamento.

Figura 7 - Aspecto da amostra coletada na saída do sistema de tratamento da indústria de cosméticos selecionada, em fevereiro de 2011



Fonte: Aatoria própria

Quanto à quantificação da matéria orgânica presente nas amostras avaliadas, obteve-se uma razão média para DQO/DBO de 2,95, o que corresponde a uma fração biodegradável não muito elevada no efluente, tendendo ao limite considerável passível de tratamento biológico. Apesar de ser um tipo de tratamento ou pré-tratamento indicado para esse tipo de efluente, foram observadas baixas porcentagens de remoção ao longo do tratamento físico-químico, o que resultou no lançamento de efluentes com cargas orgânicas ainda muito elevadas, com potencial para a degradação da qualidade do corpo-d'água receptor.

As concentrações de surfactantes detectadas nos efluentes tratados e, portanto, lançadas no corpo-d'água receptor, ultrapassaram o limite legal imposto de 2,0 mg/L LAS nas três coletas realizadas. O lançamento em corpos-d'água de efluentes contendo surfactantes provoca a diminuição da tensão superficial do meio, prejudicando os organismos que dependem dessa propriedade para locomoção e reprodução, por exemplo, e também acarreta na geração de espumas,

---

inconveniente para o tratamento de efluentes. Os surfactantes também podem alterar quimicamente a estrutura das membranas de micro-organismos, como as bactérias, afetando o seu metabolismo e, conseqüentemente, os processos de biodegradação. As trocas gasosas realizadas entre a superfície da massa líquida e a atmosfera também podem sofrer alterações, levando à perda de oxigênio dissolvido no corpo-d'água (BRAGA et al., 2002). Em estudo realizado por Coelho (2008), indicou-se que concentrações de surfactantes entre 3 a 6 mg/L detectadas em esgotos sanitários tratados poderiam comprometer populações de invertebrados aquáticos.

A caracterização físico-química dos efluentes evidenciou que não houve melhoria na qualidade do efluente tratado em relação ao efluente bruto, indicando a ineficiente operação do sistema nas datas em que as amostras foram coletadas. Tais resultados alertam para a necessidade em se reavaliar as condições de operação da ETE. A ineficiência do tratamento deve-se, em parte, à sobrecarga da estação, devido a um elevado aumento da produção industrial. Porém, melhorias poderiam ser observadas caso a operação do sistema seguisse um controle mais rigoroso.

## **5.2 Caracterização Ecotoxicológica dos Efluentes**

No mês de dezembro de 2010 foram realizados testes de toxicidade com o intuito de confirmar o potencial tóxico dos efluentes líquidos da indústria de cosméticos selecionada. Foi avaliada a toxicidade aguda com o microcrustáceo *D. similis* nos pontos de entrada e saída da ETE, para os quais foram obtidos valores de CE50(48h) de 0,11% e <10%, respectivamente. Tais resultados demonstram que, de acordo com a classificação na Tabela 1 (BULICH, 1982), as amostras apresentaram-se muito tóxicas e que não houve eficiente remoção dos compostos responsáveis pela toxicidade ao longo do tratamento.

Sendo confirmada a toxicidade do efluente, três coletas foram realizadas nos meses de fevereiro, abril e junho de 2011. Testes de toxicidade preliminares foram realizados logo após a chegada de cada uma das amostras no laboratório e, após determinação das faixas de concentrações a serem avaliadas, obtiveram-se os resultados dos testes iniciais de toxicidade aguda e crônica. Os resultados dos testes iniciais de toxicidade aguda para as amostras coletadas no ponto de entrada

da ETE estão apresentados na Tabela 5 e, na Tabela 6, estão registrados os resultados dos testes iniciais de toxicidade aguda e crônica para as amostras coletadas no ponto de saída da ETE. As planilhas de registro dos dados brutos dos testes de toxicidade aguda e crônica são apresentadas no Apêndice A.

Tabela 5 - Toxicidade aguda inicial para as três amostras coletadas no ponto de entrada da ETE de uma indústria de cosméticos

Coleta	Tox. aguda ( <i>D. similis</i> )	
	CE50(48h) (%)	IC 95%
fev/11	0,17	0,15-0,18
abr/11	0,10	0,07-0,15
jun/11	0,32	0,24-0,43

Fonte: Autoria própria

Tabela 6 - Toxicidade aguda e crônica inicial para as três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos

Coleta	Tox. aguda ( <i>D. similis</i> )		Tox. aguda ( <i>V. fischeri</i> )		Tox. crônica ( <i>C. dubia</i> )	Tox. crônica ( <i>P. subcapitata</i> )	
	CE50(48h) (%)	IC 95%	CE50(15min) (%)	IC 95%	CENO/CEO (%)	CI25(72h) (%)	IC 95%
fev/11	0,15	0,11-0,20	0,1	0,0-2,0	0,05/0,10 <sup>R</sup>	0,0673	0,0559-0,1247
abr/11	0,41	0,24-0,70	2,0	0,0-42,0	0,12/0,25 <sup>S</sup>	0,3274	0,2738-0,4045
jun/11	0,37	0,31-0,44	1,0	0,0-3,0	0,06/0,12 <sup>S</sup>	0,0348	0,0192-0,0808

<sup>R</sup> Efeito na reprodução

<sup>S</sup> Efeito na sobrevivência

Fonte: Autoria própria

Todos os organismos testados, provenientes de três níveis tróficos distintos (produtores, consumidores primários e bactérias), apresentaram elevada sensibilidade às amostras coletadas na entrada e na saída da ETE, que apresentaram-se muito tóxicas em todos os testes realizados. Os resultados obtidos em avaliação ecotoxicológica realizada por Perdígón-Melón e colaboradores (2010) em efluente de uma indústria de cosméticos localizada em Madrid, Espanha, também revelaram elevada toxicidade, com valores de CI50=0,5% do efluente bruto para a bactéria *V. fischeri*.

Para os testes de toxicidade crônica com o microcrustáceo *C. dubia*, somente na primeira coleta foi possível avaliar os efeitos em relação à reprodução dos organismos, sendo nos demais testes os efeitos sobre a sobrevivência dos mesmos quantificados.

Apesar de observada alguma variação nos índices de toxicidade entre as diferentes coletas realizadas, considerando os mesmos organismos-teste, os resultados da caracterização ecotoxicológica dos efluentes indicaram que a toxicidade observada não era pontual, se mostrando persistente por pelo menos um semestre.

Na Tabela 7 estão indicadas as porcentagens de remoção da toxicidade aguda ao longo do tratamento. Na coleta realizada em fevereiro, observou-se um incremento da toxicidade e, para o mês de abril, apesar de apresentar porcentagem de remoção bem mais significativa, a mesma se refere ainda a valores muito elevados de toxicidade no ponto de saída do sistema, como pode ser confirmado na Tabela 6.

Tabela 7 - Eficiência de remoção da toxicidade aguda na ETE de uma indústria de cosméticos

Coleta	% Remoção tox. aguda ( <i>D. similis</i> )
fev/11	-13
abr/11	76
jun/11	14

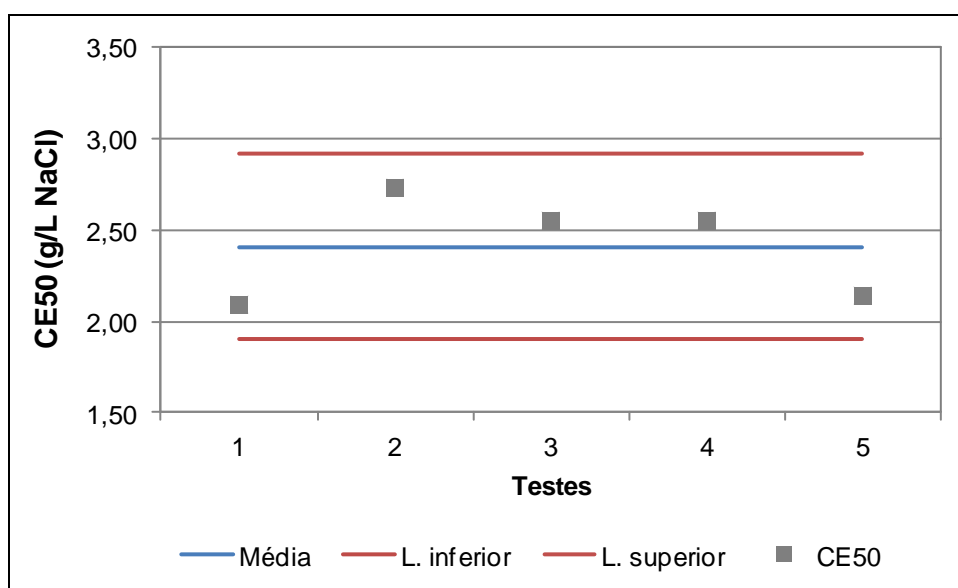
Fonte: Autoria própria

Tais resultados indicam a necessidade em se ajustar o sistema de tratamento tanto para adequação dos parâmetros físico-químicos quanto ecotoxicológicos. É alertado por Nieto (2000) que as consequências do lançamento de efluentes líquidos tóxicos não se restringem apenas aos desequilíbrios ecológicos provocados nos corpos-d'água. Devido à possibilidade de ocorrência dos fenômenos de persistência e bioacumulação de poluentes tóxicos ao longo da cadeia trófica, a saúde humana também pode ser afetada em longo prazo, reforçando a importância do monitoramento e efetiva redução da toxicidade dos efluentes líquidos.

### 5.2.1 Testes de Sensibilidade

As cartas-controles obtidas nos testes de sensibilidade com os microcrustáceos *D. similis* e *C. dubia* e com a alga verde *P. subcapitata* estão apresentadas nas Figuras 9, 10 e 11. Em todos os casos, os organismos-teste mantiveram a sensibilidade frente à substância de referência, uma vez que os valores de CE50 ou CI25 permaneceram entre  $\pm 2$  desvios-padrão da média e não foram observados mais de sete resultados consecutivos de um mesmo lado da linha de tendência central. Para a bactéria *V. fischeri* foi realizado um teste de sensibilidade empregando como substância de referência sulfato de zinco heptahidratado ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a 100mg/L. Para esse teste obteve-se resultado de  $\text{CE50}=7,0$  mg/L, que apresenta-se dentro da faixa aceitável (3,0 a 10,0 mg/L) descrita na norma.

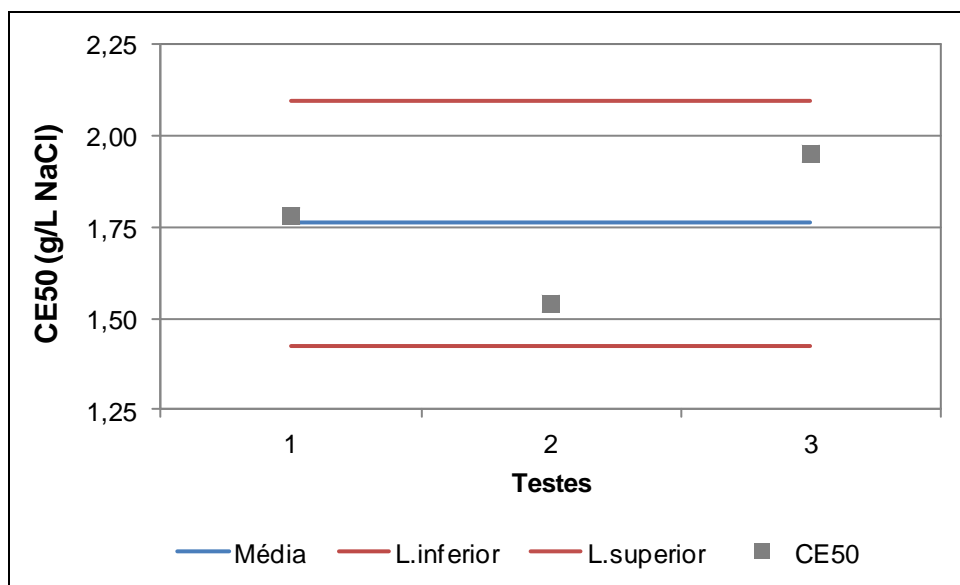
Figura 8 - Carta-controlre referente à sensibilidade do microcrustáceo *D. similis* à substância de referência cloreto de sódio (NaCl) em 48 horas de exposição



Fonte: Autoria própria

Para a *D. similis* foi obtida média acumulada de  $\text{CE50}=2,41$  g/L NaCl e limites superiores e inferiores de 2,91 e 1,91 g/L, respectivamente. Esses valores apresentam-se muito próximos aos resultados obtidos em outros trabalhos, como o de Ribeiro (2008), por exemplo, que obteve média acumulada de  $\text{CE50}=2,14$  g/L NaCl.

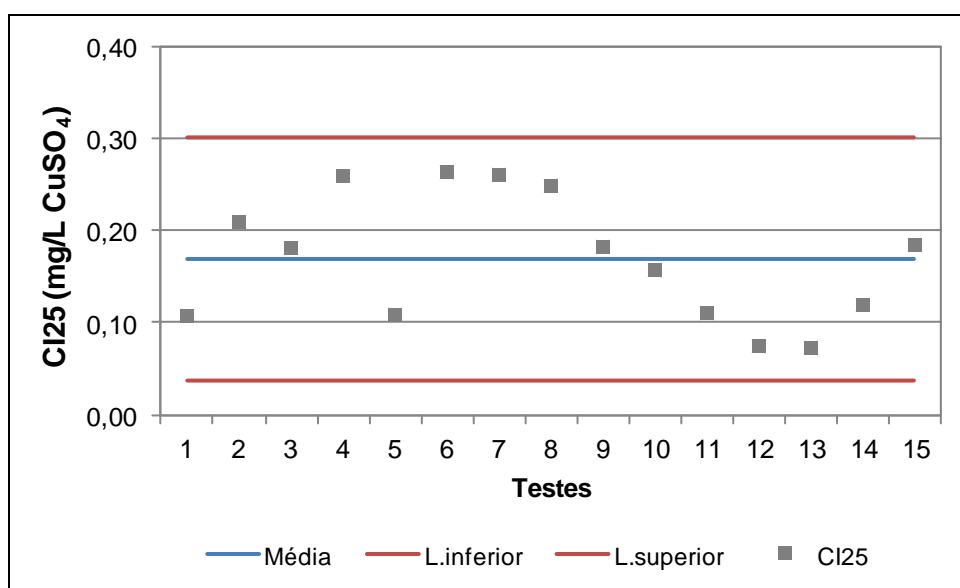
Figura 9 - Carta-controlre referente à sensibilidade do microcrustáceo *C. dubia* à substância de referência cloreto de sódio (NaCl) em 48 horas de exposição



Fonte: Autoria própria

A média acumulada para os três testes de sensibilidade realizados com o microcrustáceo *C. dubia* foi de CE50=1,76 g/L NaCl e limites superiores e inferiores de 2,10 e 1,42 g/L, respectivamente. Barbosa (2010) obteve resultados de CE50=1,52 g/L NaCl para a média acumulada referente a dezessete ensaios realizados, e os resultados apresentados por Coelho (2008) estiveram entre 1,13 e 1,93 g/L NaCl para esse mesmo organismo-teste.

Figura 10 - Carta-controlre referente à sensibilidade da alga verde *P. subcapitata* à substância de referência sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) em 72 horas de exposição



Fonte: Autoria própria

---

Para a alga verde *P. subcapitata*, a média acumulada dos testes de sensibilidade realizados com sulfato de cobre foi de  $CI_{25}=0,17$  mg/L  $CuSO_4$ , com limite superior de 0,30 mg/L e inferior de 0,04 mg/L. Tais resultados são semelhantes aos indicados por outros autores, considerando uma redução quando reportados por meio do índice CE50 em relação à  $CI_{25}$ . Valores médios para CE50 de 0,154 mg/L  $CuSO_4$  foram obtidos por Rodrigues (2002). No trabalho de Carvalho (2009) a CE50 foi de 0,054 mg/L. Porém, a autora reportou resultados de outros trabalhos que apresentaram valores de CE50 variando de 0,008 a 0,4 mg/L de cobre, sendo indicado que essa variação pode ter sido causada por diferenças no cultivo e na composição do meio de teste, que afetam o desenvolvimento das algas e a biodisponibilidade do metal.

As cartas-controle apresentadas acima indicam que os organismos-teste e os procedimentos empregados no presente estudo apresentaram-se em condições adequadas, validando os testes de toxicidade aguda e crônica realizados.

### **5.3 Avaliação e Identificação da Toxicidade**

Como recomendado pela USEPA (1989), foram levantadas informações sobre a estação de tratamento de efluentes da indústria selecionada, para determinar se a mesma estava operando de forma otimizada. De acordo com os resultados da caracterização físico-química e ecotoxicológica, observou-se que o efluente não estava sendo efetivamente tratado, visto que o efluente coletado na saída do sistema não apresentou grandes variações em relação às características do efluente bruto.

Não obstante, o procedimento de AIT foi aplicado para identificar os compostos ou classes de compostos tóxicos presentes no efluente, possibilitando a tomada de decisões conscientes em relação à implantação de novo sistema de tratamento ou à readequação do sistema implantado, objetivando a redução da toxicidade a níveis aceitáveis e a adequação dos demais parâmetros físico-químicos anteriormente ao lançamento em corpos-d'água receptores.

Durante a realização do procedimento de AIT foram realizados pelo menos vinte testes de toxicidade para cada uma das amostras coletadas, sendo os resultados

dos mesmos apresentados e discutidos a seguir.

### 5.3.1 Fase I: Procedimentos para Caracterização da Toxicidade

Testes de toxicidade com as amostras integrais, ou seja, sem qualquer manipulação, foram realizados no início e ao final da batelada de testes de toxicidade referentes à fase I do protocolo de AIT. Os valores reportados como 'teste inicial' correspondem à média aritmética dos resultados desses dois testes, objetivando avaliar o efeito da preservação da amostra ao longo do estudo. Os valores individuais, as médias e coeficientes de variação para tais testes estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* realizados sem manipulação (SM) dos efluentes

	Coleta		
	fev/11	abr/11	jun/11
<b>Teste inicial SM - CI25(72h) (%)</b>	0,0673	0,3274	0,0348
<b>Teste final SM - CI25(72h) (%)</b>	0,1748	0,1999	0,0656
<b>Média - CI25(72h) (%)</b>	0,1210	0,2636	0,0502
<b>Coeficiente de variação (%)</b>	62,8	34,2	43,4

Fonte: Autoria própria

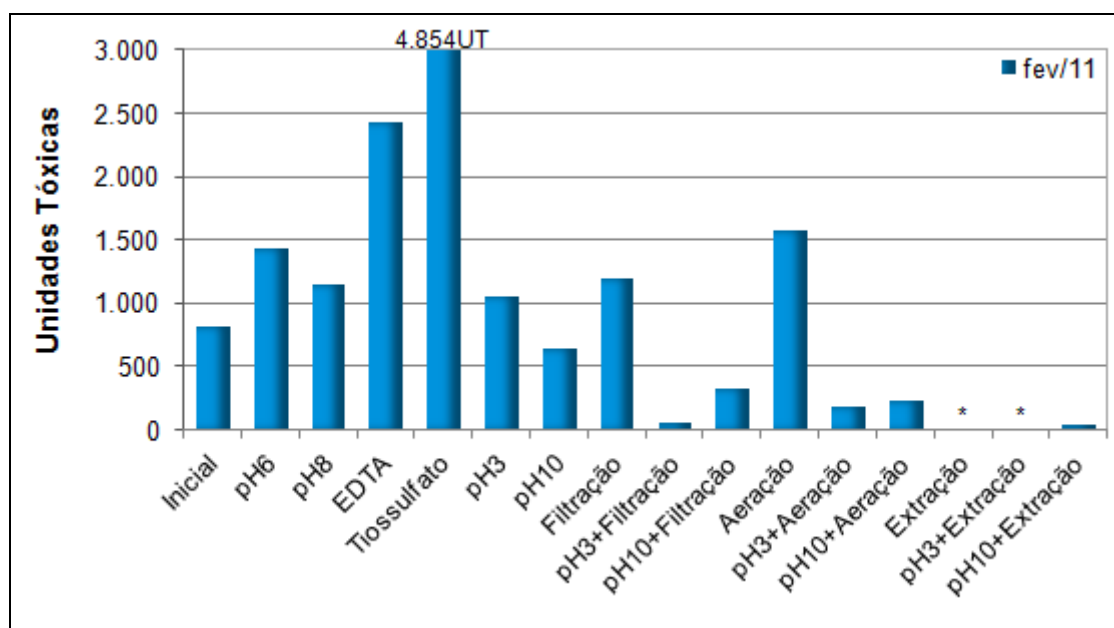
Nos meses de fevereiro e junho observou-se uma redução da toxicidade entre o teste inicial e final, mas em abril observou-se o seu incremento. Portanto, não se pôde concluir se a preservação da amostra contribuiu para a degradação de compostos tóxicos ou para a formação de subprodutos ainda mais tóxicos.

No mês de fevereiro foi observado o maior coeficiente de variação entre os dois testes de toxicidade realizados com a amostra integral. Tal variação pode estar relacionada ao efeito da preservação ou ainda a alguma variação na manipulação ou nas condições de cultivo durante os testes.

Os resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata*, realizados com os efluentes coletados na saída do sistema de tratamento nas três campanhas, antes (inicial) e após as manipulações estão apresentados nas Figuras

11, 12 e 13. Para facilitar a comparação entre os dados, os resultados foram expressos em unidades tóxicas (UT) que, como mencionado anteriormente, expressam uma relação direta com a toxicidade; isto é, quanto maior o seu valor maior a toxicidade. As planilhas de registro dos dados brutos desses testes de toxicidade estão apresentados no Apêndice B.

Figura 11 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* antes (inicial) e após manipulações da amostra coletada em fevereiro de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos



\* CI25(72h)>3,0%, UT<33

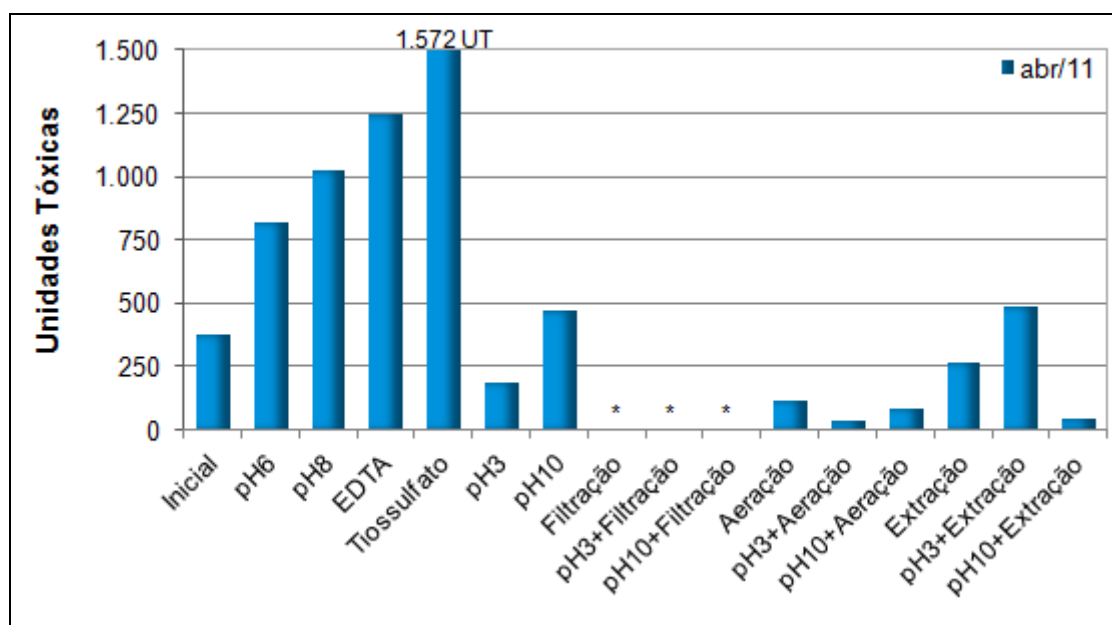
Fonte: Autoria própria

De acordo com os resultados obtidos no teste preliminar realizado, a toxicidade do efluente coletado em fevereiro de 2011 foi avaliada para as concentrações de 3,0; 1,0; 0,3; 0,1 e 0,03%. Dentre os resultados apresentados na Figura 11 destacam-se os elevados incrementos da toxicidade após manipulações com o agente quelante e com o tiosulfato de sódio. Aumento da toxicidade em comparação ao teste inicial também foram observados para as manipulações de graduação do pH, ajuste para pH ácido, filtração e aeração da amostra sem ajustes de pH. As elevações de toxicidade observadas nesses casos normalmente são associadas à excessiva força iônica resultante da adição de ácido ou base durante os ajustes de pH ou pela adição de reagentes, soluções de ácido ou base e de fontes de ar contaminados. Não são descartadas também as possíveis formações de subprodutos tóxicos ou contaminações provenientes das membranas de filtração.

Em testes de toxicidade realizados empregando os mesmos volumes das soluções-estoque de EDTA e tiosulfato de sódio, mas sem a adição de efluente, não foram observados efeitos adversos aos organismos-teste, sendo descartada a possibilidade de contaminação pelos reagentes adicionados. Como a combinação das manipulações de ajustes de pH seguidas de filtração, aeração e extração em fase sólida das amostras provocaram acentuada redução da toxicidade da amostra, foi descartada ainda a hipótese de contaminação da solução ácida empregada para ajuste de pH. Portanto, considerou-se a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos após tais manipulações e ainda eventuais contaminações provenientes de membrana de filtração e da fonte de ar empregada.

Portanto, os resultados obtidos para o efluente coletado em fevereiro de 2011 indicam que amônia, metais catiônicos ou compostos oxidantes provavelmente não são responsáveis pela toxicidade observada na amostra integral. As manipulações que promoveram redução de toxicidade sugerem a presença de compostos tóxicos associados a material particulado, compostos voláteis ou sublúteis e ainda a compostos orgânicos retidos na coluna de extração em fase sólida.

Figura 12 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* antes (inicial) e após manipulações da amostra coletada em abril de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos



\* CI25(72h)>3,0%, UT<33

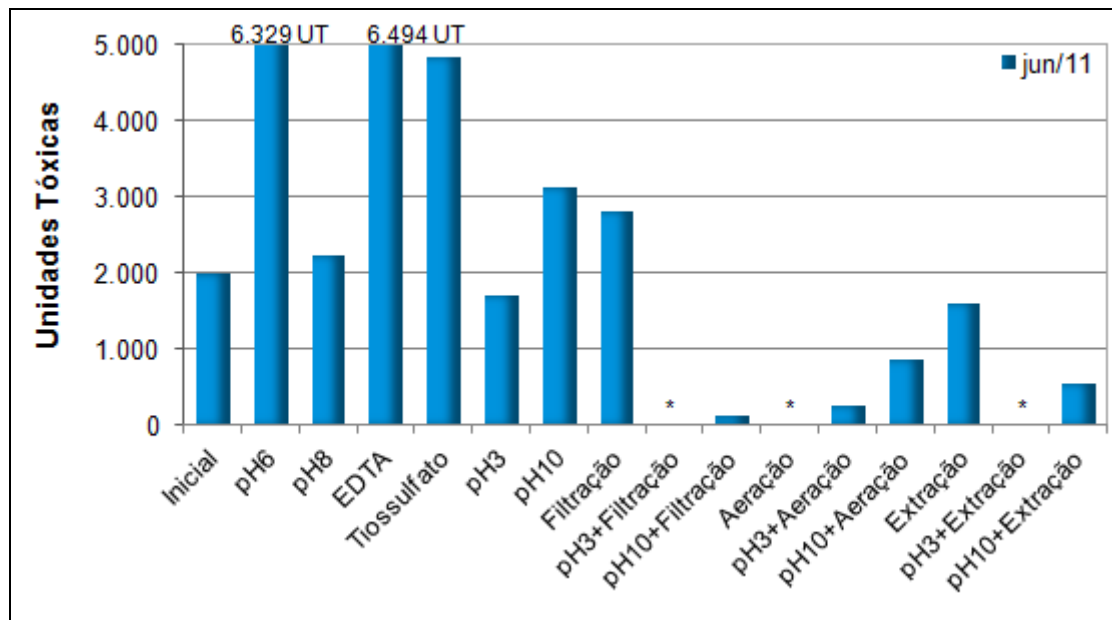
Fonte: Autoria própria

Após realização de teste preliminar com a amostra coletada em abril de 2011, as

concentrações selecionadas para avaliar a toxicidade da amostra integral e das amostras manipuladas foram de 3,0; 1,0; 0,3; 0,1 e 0,03%. Apesar de a amostra integral apresentar toxicidade menor em relação ao mês de fevereiro, os resultados obtidos após as manipulações foram bem semelhantes, com suspeita de formação de subprodutos tóxicos após as manipulações de graduação de pH, adição de agente quelante e de tiosulfato de sódio.

Porém, os resultados das manipulações com ajuste para pH ácido e básico apresentaram comportamento oposto ao da coleta de fevereiro, com redução da toxicidade para a amostra acidificada e aumento da toxicidade para a amostra onde houve a elevação do pH. Foi observada ainda redução mais acentuada da toxicidade para as manipulações de filtração, sem e com ajuste de pH e um incremento da toxicidade após a manipulação de extração em fase sólida com ajuste para pH ácido, excedendo a toxicidade inicial do efluente e a toxicidade da manipulação realizada somente com ajuste para pH ácido.

Figura 13 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* antes (inicial) e após manipulações da amostra coletada em junho de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos



\* CI25(72h)>1,0%, UT<100  
Fonte: Autoria própria

O efluente coletado em junho de 2011 foi o que apresentou maior efeito tóxico à alga verde *P. subcapitata*, sendo empregadas concentrações de 1,0; 0,2; 0,04; 0,02

e 0,01% para os testes de toxicidade inicial e para os testes realizados após as manipulações. Em comparação aos resultados obtidos nas duas outras coletas, não foi observado variação significativa da toxicidade após graduação para pH 8, o que reforça a hipótese de não se tratar de toxicidade devido à presença de amônia. As manipulações de graduação de pH 6, adição de EDTA e de tiosulfato de sódio apresentaram comportamento semelhante aos das amostras coletadas anteriormente, com o aumento da toxicidade em relação ao teste inicial.

Elevação da toxicidade foi ainda observada após manipulações de ajuste para pH básico e filtração sem ajuste de pH. As demais manipulações foram eficazes na redução da toxicidade.

Apesar de não terem sido observados indícios de toxicidade relacionada a compostos oxidáveis, visto os resultados obtidos após as manipulações com o tiosulfato de sódio, foi realizada a manipulação com ajuste de pH (3,0 e 10,0) seguida de borbulhamento do gás inerte nitrogênio (Figura 14) com a amostra coletada em junho de 2011, para confirmação e obtenção de maiores esclarecimentos em relação à origem da toxicidade.

Figura 14 - Manipulação da amostra coletada em junho de 2011 com ajuste de pH (pH 3, béquer à direita e pH 10, béquer à esquerda) seguida de borbulhamento com  $N_2$



Fonte: Autoria própria

Como pode ser observado pela Figura 14, a formação de espuma foi mais intensa para a amostra que teve seu pH ajustado para 10 (béquer à esquerda). Em meio

básico, os surfactantes (agentes tensoativos, responsáveis pela formação de espuma nos produtos cosméticos), principalmente os aniônicos que são empregados em maiores quantidades na produção de cosméticos, podem ter adquirido maior poder de promoção de espuma. Sob condições ácidas, pode ter havido a precipitação dos mesmos, como observado em estudo realizado por Strom et al. (2009).

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados obtidos nesse experimento, juntamente com os resultados dos testes de toxicidade inicial e após manipulação de aeração, para comparação. Tanto a manipulação com aeração quanto com o borbulhamento de N<sub>2</sub> causaram a redução da toxicidade em relação à amostra integral.

Tabela 9 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de aeração e borbulhamento com N<sub>2</sub>, para a amostra coleta em junho de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos

		CI25(72h) (%)	95% IC
<b>Inicial</b>		0,0348	0,0192-0,0808
<b>Aeração</b>	<b>pH 3</b>	0,4121	-
	<b>pH 10</b>	0,1194	0,0185-0,4447
<b>Borbulhamento N<sub>2</sub></b>	<b>pH 3</b>	0,0433	-
	<b>pH 10</b>	0,2965	0,0071-0,5613

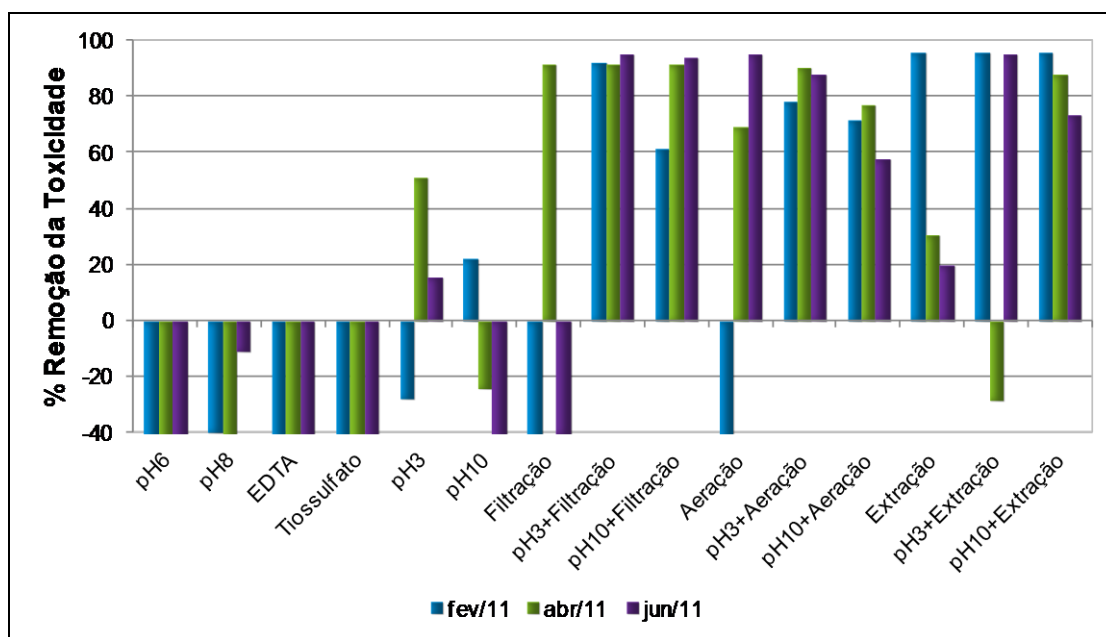
(-): Não foi possível o cálculo do intervalo de confiança

Fonte: Autoria própria

O teste de toxicidade realizado após manipulação da amostra com ajuste de pH básico seguido de borbulhamento com o gás inerte N<sub>2</sub> indicou que a toxicidade provavelmente não estava relacionada à oxidação da amostra, restando os processos de volatilização e sublação de compostos tóxicos. Esse último refere-se à separação de substâncias tensoativas da solução pela aeração da mesma. Nesse processo, as moléculas de surfactantes se ligam na interface entre a solução aquosa e o gás borbulhado na amostra, se aderindo à parede do recipiente, acima do nível da solução, quando as bolhas são estouradas (NORBERG-KING et al., 2001).

Na Figura 15 os resultados das manipulações de todas as coletas foram comparados aos valores dos testes de toxicidade iniciais e reportados em porcentagem de redução da toxicidade.

Figura 15 - Porcentagem de remoção da toxicidade após manipulações para as três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos, em comparação aos testes iniciais sem manipulação



Fonte: Autoria própria

Após a aplicação dos procedimentos previstos na fase I do protocolo de AIT para as três amostras coletadas, pôde-se confirmar um padrão nas respostas obtidas. Foram, portanto, descartadas as fontes de toxicidade por amônia, metais catiônicos e de compostos oxidantes.

Os resultados obtidos indicaram que a extração em fase sólida, a aeração e a filtração foram as manipulações mais efetivas na redução da toxicidade inicial, sendo que as manipulações com ajustes de pH apresentaram, na maioria dos casos, redução da toxicidade em comparação àquelas sem o ajuste. As mudanças no pH podem afetar a solubilidade, polaridade, volatilidade, estabilidade e especiação dos compostos e, portanto, sua toxicidade.

Consequentemente, pôde-se inferir que a toxicidade observada nas amostras estava associada a materiais particulados, a compostos voláteis ou sublúteis e a compostos orgânicos sensíveis a variações de pH. De acordo com os guias da

---

USEPA (1991, 1992), essas são indicações de que a toxicidade pode ser causada por surfactantes, os quais estão presentes em alta concentração nesse tipo de efluente. Tal conclusão pode ainda ser relacionada com os elevados valores de parâmetros físico-químicos em desconformidade legal (DBO, DQO, surfactantes e SST).

Perdigón-Melón e colaboradores (2010), em pesquisa realizada em uma indústria de cosméticos espanhola, relacionaram a toxicidade observada nos efluentes líquidos às substâncias tóxicas empregadas no processo produtivo, como surfactantes, corantes, conservantes, derivados de fenol, entre outros, e aos possíveis efeitos de mistura (sinérgico ou aditivo) entre eles, corroborando com os resultados aqui encontrados.

### 5.3.2 Fases II e III: Procedimentos para Identificação e Confirmação da Toxicidade

Uma vez que na fase I diferentes manipulações foram eficientes na redução da toxicidade, optou-se por verificar se a toxicidade removida era devida a uma ou mais substâncias tóxicas. Portanto, para uma única amostra coletada em junho foi realizada a combinação das manipulações mais eficientes em série: ajuste de pH (ácido e básico), aeração, filtração e extração em fase sólida. Nesses testes foram empregadas concentrações mais elevadas do que as empregadas na fase I, com variação de 1 a 50%. As combinações realizadas tanto com ajuste ácido quanto básico resultaram em  $CI_{25}(72h) > 50\%$  e, portanto,  $UT < 2$ . Como houve uma maior redução da toxicidade em relação às toxicidades individuais, deve-se considerar a possibilidade da toxicidade proveniente de diferentes substâncias presentes no efluente.

Os testes de toxicidade crônica com as amostras provenientes da eluição das colunas C18 (empregadas no processo de extração em fase sólida – fase I) com soluções de metanol demonstraram que esse procedimento não foi eficiente na recuperação da toxicidade, porque não foram observadas inibições ao crescimento dos organismos-teste, como indicado na Figura 16.

Em estudo realizado por Ankley e colaboradores (1990) foram abordadas as características de surfactantes no processo de AIT e foi verificado que a toxicidade

dos surfactantes podia ser removida pela aeração, provavelmente pelo processo de sublação, pela filtração das amostras e também pela extração em fase sólida. Porém, os autores reportaram que a recuperação de diferentes tipos de surfactantes por meio da eluição da coluna C18 com metanol e água foi bastante variável.

Figura 16 - Soluções-teste ao final de 72 horas de exposição às amostras provenientes da eluição com metanol das colunas C18 empregadas no processo de extração em fase sólida



Fonte: A autoria própria

Como mencionado anteriormente, compostos orgânicos, como os surfactantes, podem ser de difícil identificação por técnicas analíticas tradicionais. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, por exemplo, normalmente não fornece boa identificação de surfactantes devido aos segmentos polares dessas moléculas. De uma forma geral, os surfactantes são associados a uma classe de compostos que podem consistir de uma mistura extremamente complexa de vários isômeros e homólogos (NORBERG-KING et al., 2001). Portanto, optou-se por adotar as abordagens descritas a seguir, no intuito de confirmar a fonte da toxicidade detectada no efluente.

Como forma de correlacionar a toxicidade eliminada na fase I e a toxicidade da amostra integral, foram realizados testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* com os resíduos gerados nos processos de filtração e aeração (Figuras 17 e 18, respectivamente).

Figura 17 - Resíduo gerado após manipulação com ajuste de pH seguida de aeração para a amostra coleta em junho de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos



Fonte: Aatoria própria

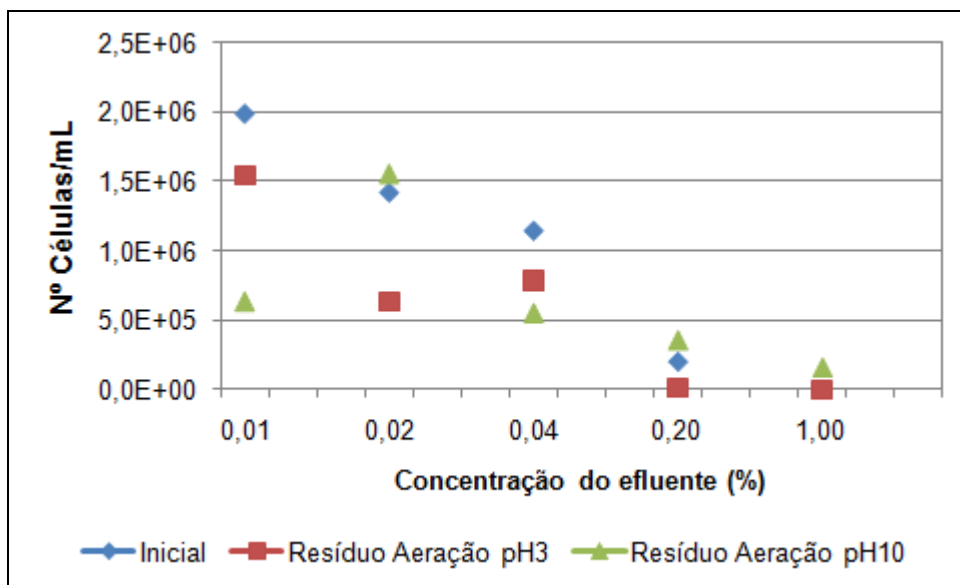
Figura 18 - Resíduo gerado após manipulação com ajuste de pH seguida de filtração para a amostra coleta em junho de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos



Fonte: Aatoria própria

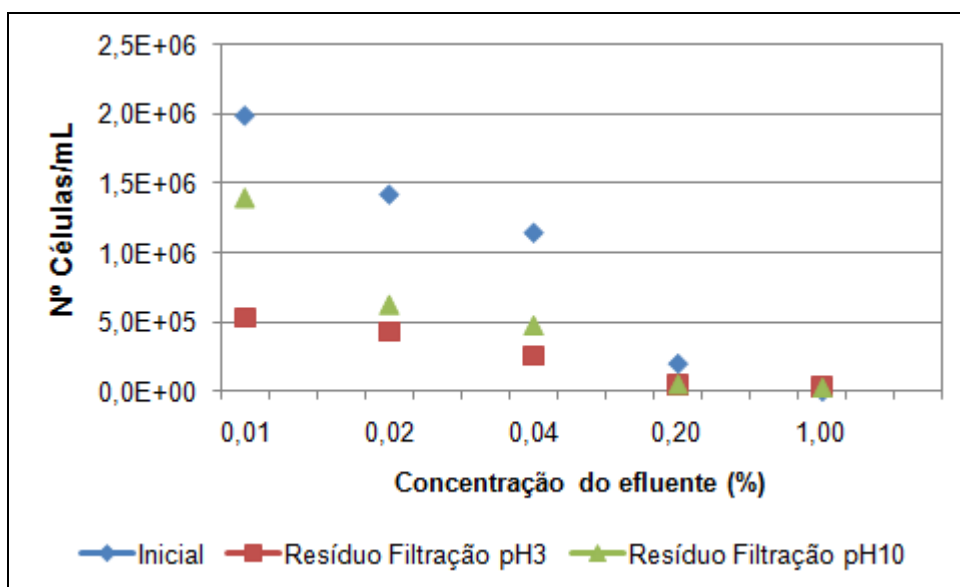
Nas Figuras 19 e 20 estão apresentadas as séries de dados (em N<sup>o</sup>células/mL) do teste inicial, sem manipulação da amostra, e dos testes de toxicidade crônica com os resíduos dos processos de aeração e filtração, respectivamente.

Figura 19 - Toxicidade crônica à alga verde *P. subcapitata* inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de aeração, para a amostra coletada em junho de 2011 na saída da ETE de uma indústria de cosméticos



Fonte: Autoria própria

Figura 20 - Toxicidade crônica à alga verde *P. subcapitata* inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de filtração, para a amostra coletada em junho de 2011 na saída da ETE de uma indústria de cosméticos



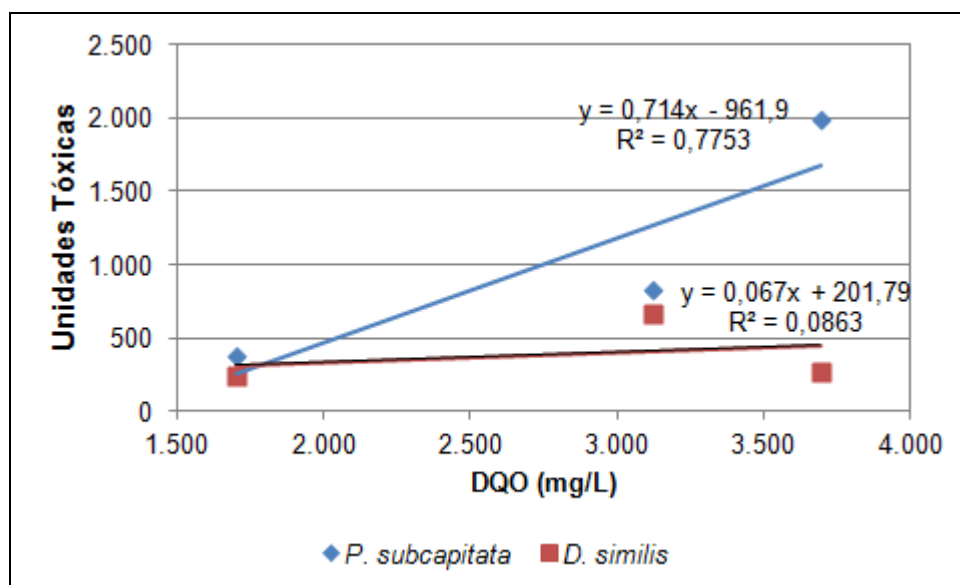
Fonte: Autoria própria

São observados perfis semelhantes quando comparados os números de células por mililitro das soluções-teste dos ensaios iniciais, sem manipulação, e daqueles com emprego dos resíduos provenientes das manipulações de aeração e filtração, indicando que a toxicidade pôde ser recuperada nos mesmos.

Foi ainda realizada uma correlação entre as unidades tóxicas (toxicidade aguda à *D. similis* e toxicidade crônica à *P. subcapitata*) dos testes de toxicidade iniciais e as concentrações obtidas para análise de DQO, sólidos em suspensão totais e surfactantes das três amostras coletadas (Figuras 21, 22 e 23, respectivamente). Apesar do reduzido número de resultados prejudicar a análise de correlação, objetivou-se com esta análise avaliar a tendência dos mesmos.

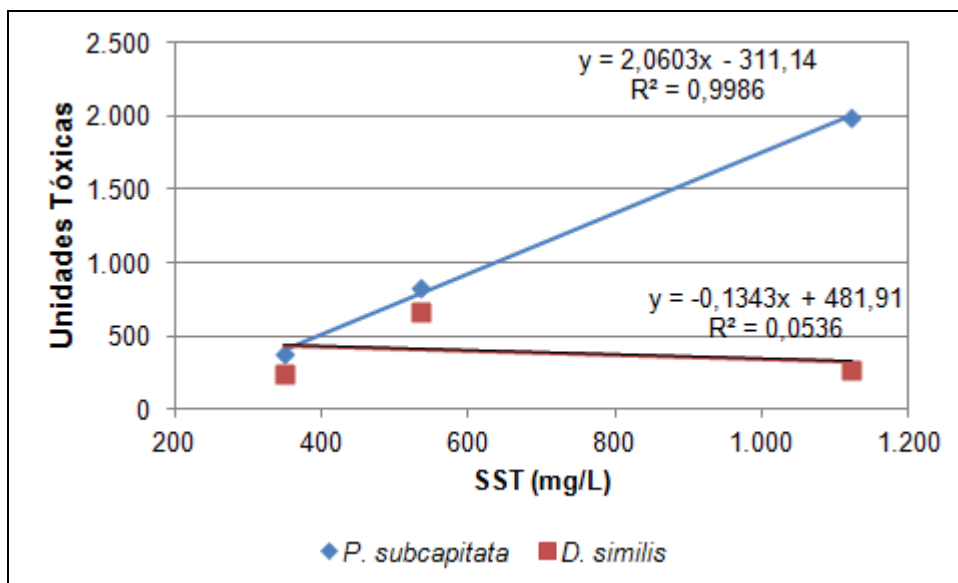
Os coeficientes de correlação demonstraram uma dependência linear entre as concentrações de DQO e de sólidos em suspensão totais e as unidades tóxicas crônicas obtidas para os testes de toxicidade iniciais para a alga verde *P. subcapitata* e as concentrações de surfactantes e as unidades tóxicas agudas para o microcrustáceo *D. similis*.

Figura 21 - Correlação dos resultados dos testes iniciais de toxicidade aguda (*D. similis*) e crônica (*P. subcapitata*) com as concentrações de demanda química de oxigênio obtidas nas três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos



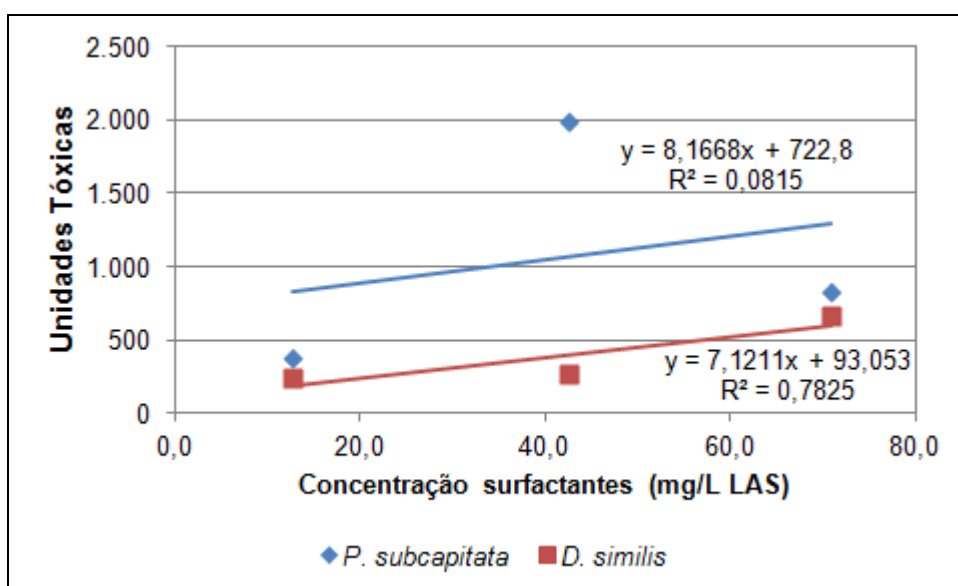
Fonte: Autoria própria

Figura 22 - Correlação dos resultados dos testes iniciais de toxicidade aguda (*D. similis*) e crônica (*P. subcapitata*) com as concentrações de sólidos em suspensão totais obtidas nas três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos



Fonte: Autoria própria

Figura 23 - Correlação dos resultados dos testes iniciais de toxicidade aguda (*D. similis*) e crônica (*P. subcapitata*) com as concentrações de surfactantes obtidas nas três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos



Fonte: Autoria própria

Em relação à sensibilidade comparada entre espécies, constatou-se que as

manipulações que resultaram em maiores reduções da toxicidade à alga verde (extração em fase sólida, aeração e filtração) também apresentaram os mesmos efeitos para o microcrustáceo *D. similis* (Tabela 10), indicando que ambos os organismos apresentaram sensibilidade aos mesmos grupos de compostos tóxicos.

Tabela 10 - Toxicidade aguda à *D. similis* inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de aeração, filtração ou extração em fase sólida, para as três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos

Coleta	CE50(48h) (%) (IC 95%)						
	Inicial	Após Aeração		Após Filtração		Após Extração	
		pH3	pH10	pH3	pH10	pH3	pH10
fev/2011	0,15 (0,11-0,21)	NR	NR	NR	NR	NT	NT
abr/2011	0,41 (0,24-0,70)	19,98 (14,61-27,31)	6,89 (5,64-8,43)	NT	NT	NT	NT
jun/2011	0,37 (0,31-0,44)	NT	3,37 (-)	36,78 (-)	40,61 (32,79-50,3)	NT	NT

NT: Não Tóxico

NR: Não Realizado

(-): Não foi possível o cálculo do intervalo de confiança.

Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos nos procedimentos descritos acima reafirmam a suspeita de surfactantes como principal causa da toxicidade, devendo ainda ser consideradas outras fontes secundárias. É reportado na literatura que as substâncias tensoativas podem interagir com superfícies biológicas, como as membranas celulares e causarem, por exemplo, a destruição da estrutura e da função de membranas de bactérias, aumentando a sua permeabilidade. Porém, sua toxicidade não se deve apenas à sua afinidade com as membranas celulares, mas também à sua capacidade de ser fixada em proteínas, causando a inibição da atividade de certas proteínas enzimáticas, dentre outros efeitos (TOLLS et al., 2009; ALOUI et al., 2009).

Pavlic et al. (2005) avaliaram a toxicidade de diferentes surfactantes comerciais, e obtiveram índices de redução do crescimento a 50% das algas verdes entre 0,32 a 4,4 mg/L. Os resultados obtidos pelos pesquisados sugerem que os surfactantes

testados podem ser classificados como tendo efeitos tóxicos sobre a alga verde *P. subcapitata*. Valores de toxicidade de tensoativos aniônicos relatados na literatura para diferentes microalgas de água doce variam de 1,4 a 116 mg/L (CE50, 96h) e de 0,1 a 100 mg/L (CE50, 72h). Também foram relatados efeitos tóxicos de surfactantes catiônicos para peixes, invertebrados e algas (CUMMING, 2008).

Coelho (2008) também realizou estudos de avaliação da toxicidade de surfactantes aniônicos aos cladóceros *D. similis*, *C. dubia* e *C. silvestrii*. Foram avaliados os surfactantes aniônicos dodecil benzeno sulfonato de sódio (LAS) e o dodecil sulfato de sódio (DSS), que correspondem ao grupo de tensoativos de maior consumo mundial. Os testes de toxicidade aguda indicaram CE50 de 14,17 mg/L para *D. similis*, 11,84 mg/L para *C. dubia* e 13,51 mg/L para *C. silvestrii*, para 48 horas de exposição ao LAS. Nos testes de toxicidade aguda com o DSS foram obtidos valores de CE50 de 12,82; 4,37 e 5,42 mg/L, para *D. similis*, *C. dubia* e *C. silvestrii*, respectivamente. Porém, de acordo com Eichhorn et al. (2002), concentrações de LAS acima de 0,155mg/L podem causar efeitos negativos à vida aquática.

É reportado na literatura ainda que o aumento do tamanho da cadeia do LAS provoca um aumento da toxicidade. Estudos ecotoxicológicos com o microcrustáceo *D. magna* indicaram que os homólogos de cadeias maiores têm maior potencial toxicológico. Valores de concentração letal para 50% dos indivíduos expostos iguais a 13,9 mg/L foram obtidos para o homólogo com dez átomos de carbono e de 1,22 mg/L para o homólogo com quatorze átomos de carbono (PENTEADO et al., 2006).

De acordo com Tolls e colaboradores (2009), considerando a sua toxicidade e as grandes quantidades empregadas, os surfactantes se enquadram na categoria de ingredientes mais relevante para o potencial impacto ambiental proveniente de produtos formulados. Porém, a toxicidade pode ser compensada pela alta taxa de biodegradabilidade de muitos desses ingredientes.

Uma vez que não foi possível recuperar a toxicidade pela eluição das colunas com metanol e realizar testes analíticos mais específicos para a identificação dos compostos tóxicos, foram selecionados os principais surfactantes empregados nas linhas de produção da indústria, objetivando correlacionar a toxicidade individual e combinada (de acordo com a proporção utilizada) desses surfactantes com a

toxicidade total do efluente. Maiores detalhes sobre os surfactantes selecionados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Informações sobre os principais surfactantes empregados no processo produtivo da indústria de cosméticos selecionada

Surfactante	Nº CAS	Tipo	Proporções empregadas (%)*	% Matéria ativa**
Álcool Cetoestearílico Etoxilado	68439-49-6	Não iônico	5 a 8	NI
Cloreto de Cetil Trimetil Amônio	112-02-7	Catiônico	4 a 6	28 a 31
Cocoamidopropil Betaina	61789-40-0	Anfótero	5	21 a 31
Cocoanfoacetato de Sódio	90387-76-1	Anfótero	1 a 3	30 a 34
Dietanolamida de Ácidos Graxo de Coco - Amida 90	68603-42-9	Não iônico	4	90
Lauril Éter Sulfato de Sódio	9004-82-4/1335-72-4	Aniônico	20 a 25	26 a 28
Laurion PK	9004-82-4/627-83-8/68140-00-1	Aniônico	1 a 3	NI
Sulfonato de Trietanolamina-dodecilbenzeno	31692-79-2/70131-67-8/27323-41-7	Aniônico	1 a 3	1 a 5

\* Em relação ao produto final

\*\* Dados fornecidos pela indústria de cosméticos

NI: Não Informado

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 12 estão listados os resultados dos testes de toxicidade crônica a alga verde *P subcapitata* realizados com os surfactantes selecionados.

Tabela 12 - Toxicidade crônica à alga verde *P. subcapitata* para os principais surfactantes empregados no processo produtivo de uma indústria de cosméticos

Surfactante	CI25(72h) (%)	95% IC
Cloreto de Cetil Trimetil Amônio	<0,002	(-)
Cocoamidopropil Betaina	0,0008	0,0007-0,0009
Cocoanfoacetato de Sódio	0,0041	0,0040-0,0041
Dietanolamida de Ácidos Graxo de Coco - Amida 90	0,0006	0,0005-0,0007
Lauril Éter Sulfato de Sódio	0,0035	0,0013-0,0040
Laurion PK	0,0014	0,0008-0,0179
Sulfonato de Trietanolamina-dodecilbenzeno	0,0058	0,0011-0,0233

(-): Não foi possível o cálculo do intervalo de confiança

Fonte: Autoria própria

Não foi possível quantificar a toxicidade do álcool cetoestearílico etoxilado, pois o mesmo é comercializado na forma sólida e não é solúvel no meio de cultivo L.C.Oligo. Os resultados apresentados na Tabela 12 indicam que esses ingredientes empregados no processo produtivo são altamente tóxicos para a alga verde.

Foi avaliada ainda a toxicidade da mistura desses surfactantes, sendo respeitadas as proporções utilizadas nos processos produtivos, como listado na Tabela 11. A solução-estoque com a mistura dos surfactantes foi diluída a 8% v/v, considerando o elevado volume de água empregado no processo produtivo e também na etapa de lavagem dos reatores. Na Figura 24 é apresentada imagem das soluções-teste e controles ao final de 72 horas de exposição à alga verde *P. subcapitata*.

Figura 24 - Soluções-teste e controles\* ao final de 72 horas de exposição a uma mistura 8% v/v dos principais surfactantes empregados no processo produtivo de uma indústria de cosméticos



\* Controles: Frascos à esquerda com tonalidade verde  
Fonte: Autoria própria

Pôde-se observar que não houve desenvolvimento da biomassa algácea para nenhuma das concentrações de solução-estoque testadas (2,0; 1,0; 0,04 e 0,01%) em comparação aos frascos da primeira a coluna à esquerda, dos controles do teste. A concentração de inibição a 25% dos organismos expostos calculada foi de 0,0028% para esse teste de toxicidade crônica, com intervalo de confiança a 95% de 0,0026-0,0033%.

A avaliação da toxicidade aguda dessa mesma solução-estoque (mistura dos surfactantes selecionados) ao microcrustáceo *D. similis* resultou em  $CE_{50}(48h) < 0,025\%$ . Tais resultados apresentaram-se ainda mais severos do que os obtidos para as amostras integrais dos efluentes coletados nos meses de fevereiro, abril e junho (Tabela 6). Foram levantadas as possibilidades de que o efluente analisado poderia estar ainda mais diluído do que a solução-estoque preparada, ou ainda que a mistura de substâncias no efluente provocou um efeito antagônico em relação à toxicidade dos surfactantes.

Os resultados obtidos alertam para a importância do controle dessas substâncias no meio ambiente. Além da toxicidade a organismos aquáticos, como apresentado acima, outros problemas ambientais são causados pelo uso indiscriminado dos surfactantes, como a formação de espumas, que além de causarem poluição visual, inibem processos de depuração dos corpos-d'água receptores e nas ETEs, e

---

concentram e disseminam impurezas, bactérias e vírus. São reconhecidos também como efeitos negativos dos surfactantes, a diminuição das trocas gasosas entre a atmosfera e a superfície da água e o aumento do conteúdo de fosfatos no meio aquático, pela utilização de polifosfatos em combinação com os surfactantes, favorecendo a eutrofização (ROMANELLI, 2004).

Apesar de serem empregados em concentrações relativamente baixas, as fragrâncias dos produtos cosméticos também podem ser fonte da toxicidade observada nos efluentes da indústria de cosméticos estudada. Essas matérias-primas geralmente representam uma mistura complexa de substâncias químicas estruturalmente diferentes e de solventes alcoólicos (TOLLS et al., 2009; CALIMAN; GAVRILESCU, 2009) e, de acordo com Zeng et al. (2007), as fragrâncias sintéticas têm atraído atenção devido ao seu potencial de persistência e de bioacumulação no ambiente.

Suárez e colaboradores (2008) relataram que as fragrâncias podem ser removidas dos efluentes por meio de três mecanismos distintos: a volatilização, a biodegradação e a sorção, devido ao seu forte caráter lipofílico. Essas informações podem ser relacionadas às manipulações que se mostraram mais eficientes na remoção da toxicidade durante a fase I do protocolo de AIT, uma vez que esses compostos (orgânicos semi-voláteis) também podem ser removidos das amostras por meio das manipulações de aeração, filtração e extração em fase sólida.

#### **5.4 Avaliação e Redução da Toxicidade**

A caracterização físico-química e ecotoxicológica dos efluentes revelou baixa eficiência de remoção de poluentes convencionais, como matéria orgânica e sólidos, assim como da toxicidade. Os resultados obtidos na aplicação da metodologia de AIT indicaram os surfactantes como uma fonte provável da toxicidade observada, devendo ainda ser consideradas as fragrâncias e demais substâncias orgânicas apolares ou moderadamente polares, voláteis e associadas a sólidos suspensos.

Uma primeira alternativa a ser considerada para a redução da toxicidade é a substituição de matérias-primas tóxicas por outras menos nocivas, devendo ser realizados testes para verificar possíveis alterações indesejadas nas características

---

dos produtos finais. Uma opção, por exemplo, seriam os biossurfactantes. Como relatado por Nitschke e Pastore (2004), esses compostos tensoativos naturais, derivados de micro-organismos, ganharam atenção nas últimas décadas por serem biodegradáveis, apresentarem baixa toxicidade e serem produzidos a partir de substratos renováveis e mais baratos.

Uma próxima abordagem para a redução da toxicidade seria a adequação do sistema de tratamento físico-químico instalado na indústria, observando um rigoroso controle em relação à vazão tratada e aos parâmetros fundamentais para o adequado funcionamento do processo de coagulação e floculação, como pH, dose e concentração de coagulantes e tempo de decantação.

Como relatado por diversos autores, como Chen et al. (2007), muitos dos componentes presentes nos efluentes de indústrias de cosméticos, devido às suas características físico-químicas, possuem tendência de se adsorverem nos lodos gerados durante o tratamento. Deve-se, portanto, atentar ao adequado tratamento dos mesmos, que são uma fonte potencial de contaminação para o ambiente.

Finalmente, se mesmo após a adequação do sistema de tratamento implantado na indústria ainda sejam observados níveis de toxicidade que possam causar efeitos adversos ao meio ambiente, deverão ser consideradas outras técnicas para remoção dos contaminantes.

De acordo com Suárez e colaboradores (2008) e pelos resultados obtidos após as manipulações referentes à fase I da AIT que se mostraram mais eficazes na remoção da toxicidade, os principais mecanismos de remoção a serem considerados são os de volatilização ou sublação, sorção e transformação química ou biológica. Portanto, as técnicas selecionadas deverão englobar tais processos.

Na revisão bibliográfica realizada foram relatados estudos de tratabilidade com efluentes líquidos de indústrias de cosméticos que poderão servir como orientação básica nessa empreitada. Destacam-se aqui os resultados reportados por Perdígón-Melón et al. (2010), que após tratamento de efluentes dessa tipologia industrial pelo processo de coagulação e Fenton, lograram reduzir a toxicidade à bactéria *V. fischeri* de 0,1% a 75,3% (Cl<sub>20</sub>; 15 min.)

---

Especificamente em relação à remoção ou degradação dos surfactantes, é estipulado legalmente pela Portaria Nº. 874, de 5 de novembro de 1998, do Ministério da Saúde, que as substâncias tensoativas aniônicas, tipo de surfactantes mais empregado na indústria de cosméticos, devem ser biodegradáveis. Portanto, tais substâncias devem ser passíveis de tratamento por processos biológicos.

Em um estudo de AIT realizado em uma estação de tratamento de esgotos que não recebe tratamento secundário, os surfactantes foram identificados como responsáveis por uma porção significativa da toxicidade do efluente. Nesse trabalho é mencionado que os processos de tratamento secundários degradam a maioria das classes de surfactantes de forma relativamente eficaz (ANKLEY; BURKHARD, 1992). Porém, Aloui et al. (2009) ressaltam que, para o tratamento biológico, a concentração de surfactantes não deve exceder 1.000 mg/L, devido à sua toxicidade para os micro-organismos e também pela formação de espuma em tratamento com aeração.

Penteado e colaboradores (2006) relataram que a presença de LAS nos processos de tratamento de efluentes por micro-organismos anaeróbios causou efeito inibidor na atividade acidogênica e metanogênica, devido à relação sintrófica existente entre as diferentes populações de micro-organismos. É observado ainda por esses autores que o reaproveitamento do lodo gerado exige critérios cuidadosos, pois o mesmo pode conter concentrações altas de surfactantes. Ainda em relação ao tratamento por processos biológicos anaeróbios, Delforno (2011) avaliou a eficiência de um reator anaeróbio de leito granular na remoção do surfactante LAS. Em seu experimento, 56,6% do total de surfactante adicionado ao reator foi removido, principalmente pela biodegradação, mas também devido à adsorção. Foi observado, porém, que a estrutura do grânulo foi comprometida pela adição do surfactante.

De forma geral, algumas regras podem ser observadas para a maioria dos tensoativos. A estrutura química do grupo hidrofóbico é o fator de maior importância na biodegradação da molécula, sendo que altos graus de ramificação, especialmente nos grupos alquilas terminais, inibem a mesma e quanto maior a distância entre o grupo hidrofílico e o grupo terminal da parte hidrofóbica, maior é a taxa de biodegradação primária (PEDRO, 2008).

---

Como pontuado por Braile e Cavalcanti (1993), o nível de controle necessário ou imposto em relação aos efluentes gerados é frequentemente definido de acordo com a melhor tecnologia disponível, cuja determinação depende da informação disponível e condições econômicas. No caso específico da indústria de cosméticos avaliada nesse projeto, por se tratar de uma empresa de pequeno porte, devem ser consideradas as suas restrições financeiras, inviabilizando a adoção de técnicas muito sofisticadas, tanto pelo aspecto técnico (mão de obra especializada) quanto econômico.

---

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse projeto puderam comprovar a hipótese de que o processo de tratamento de efluentes líquidos de uma indústria de cosméticos não cumpre o papel de reduzir a toxicidade dos efluentes a níveis aceitáveis para seu lançamento. As principais conclusões alcançadas foram:

- ✓ Os efluentes líquidos da indústria de cosméticos selecionada apresentaram-se altamente tóxicos a organismos-teste de três níveis tróficos distintos;
- ✓ A caracterização físico-química dos efluentes para as três campanhas realizadas revelou a ineficiência do sistema de tratamento implantado na indústria em reduzir as concentrações dos contaminantes avaliados a níveis aceitáveis para seu lançamento;
- ✓ Os resultados obtidos após as manipulações propostas na fase I da metodologia de avaliação e identificação da toxicidade indicaram os compostos orgânicos apolares ou moderadamente polares, voláteis ou subláteis e suspensos como principais responsáveis pela toxicidade do efluente, o que pôde ser correlacionado com os parâmetros físico-químicos em desconformidade legal (matéria orgânica, sólidos em suspensão totais e surfactantes). Foram ainda descartadas as possibilidades de toxicidade proveniente de amônia, metais catiônicos e compostos oxidantes.
- ✓ Os principais surfactantes empregados no processo produtivo da indústria apresentaram elevada toxicidade à alga verde *P. subcapitata*. Porém, não foram descartadas outras possíveis fontes da toxicidade, como as fragrâncias, por exemplo.
- ✓ Como opções para redução da toxicidade observada, foi proposta a substituição das matérias-primas identificadas como potencialmente tóxicas, a adequação do sistema de tratamento implantado na empresa ou a adoção de novas técnicas de tratamento que empreguem mecanismos de remoção por meio da volatilização ou sublação, sorção e transformação química ou biológica dos contaminantes.

---

## 7 REFERÊNCIAS

ALGAE RESOURCE DATABASE. Disponível em: <[www.shigen.nig.ac.jp/algae/top.jsp](http://www.shigen.nig.ac.jp/algae/top.jsp)>. Acesso em: 27 jan. 2011.

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**. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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

ANKLEY, G. T.; PETERSON, G. S.; LUKASEWYCZ, M. T.; JENSEN, D. A. Characteristics of Surfactants in Toxicity Identification Evaluations. **Chemosphere**, v. 21, n. 1-2, p. 3-12, 1990.

ANKLEY, G. T.; BURKHARD, L. P. Identification of surfactants as toxicants in a primary effluent. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 11, p. 1235-1248, 1992.

ARAÚJO, R.P.A.; BOTTA, C. M. R.; SILVÉRIO, P. F.; ALMEIDA, F. V.; RODRIGUES, P. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F.; MOZETO, A. A. Application of toxicity identification evaluation to sediment in a highly contaminated water reservoir in southeastern Brazil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 581–588, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **II Caderno de tendências 2010/2011**. Ano 2/n. 2, São Paulo, 2010a. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 05 set. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Anuário 2010**. São Paulo, 2010b. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 05 set. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12648**: Ecotoxicologia aquática: toxicidade crônica: método de ensaio com algas (*Chlorophyceae*). Rio de Janeiro, 2005.

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12648**: Ecotoxicologia aquática: toxicidade crônica: método de ensaio com algas (*Chlorophyceae*). Rio de

---

Janeiro, 2011.

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

BARBOSA, D.S. **Avaliação e Identificação de Toxicidade (Fase I) em uma nascente da bacia do rio Mogi Guaçu, município de Bom Repouso/MG**. 2010. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

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, 2008.

BLAISE, C.; FÉRARD, J. F (Ed.). **Small-scale Freshwater Toxicity Investigations**. Volume 2: Hazard Assessment Schemes. Dordrecht: Springer, 2005.

BOYD, G. R.; REEMTSMA, H.; GRIMM, D. A.; MITRA, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. **The Science of the Total Environment**, v. 311, p. 135–149, 2003.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, L. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO<sub>2</sub> photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 448–454, 2009.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL. **Portaria Nº. 874, de 5 de novembro de 1998**. Dispõe sobre a biodegradabilidade dos tensoativos aniônicos para produtos saneantes domissanitários. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 de novembro de 1998.

BRASIL. **Resolução ANVISA RDC Nº. 211, de 14 de julho de 2005**. Estabelece a definição e classificação de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes e outros com abrangência neste contexto. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 de julho de 2005.

BRASIL. **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.

BRASIL. **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.

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**. 2006. 174 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

BULICH, A. A. A practical and reliable method for monitoring the toxicity of aquatic samples. **Process Biochemistry**, Oxford, v.2, p. 45-47, 1982.

BURKHARD, L.P.; ANKLEY, G.T. Identifying toxicants: NETAC's toxicity-based approach. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 12, 1989.

CAFFARO FILHO, R. A. **Avaliação e identificação de toxicidade em efluente da fabricação de resinas de poliéster**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

CALIMAN, F. A.; GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. **Clean**, v. 37, n. 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, 2007, 26 p.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GÁRCIA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, v. 38, p. 2918–2926, 2004.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J.M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. **Water Research**, v. 39, p. 4790–4796, 2005.

CARVALHO, S. **Toxicidade do sulfato de cobre para a tilápia, *Oreochromis niloticus* e teste ecotoxicológico com *Ceriodaphnia dubia* e *Pseudokirchneriella subcapitata***. 2009. 114 f. Tese (Doutorado em Aquicultura) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2009.

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.

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.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **L5.227:** Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* (Método de Ensaio). São Paulo, 2001.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL; CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG Nº. 01, de 05 de maio de 2008.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Belo Horizonte, 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.

CUMMING, J. L. **Environmental Fate, Aquatic Toxicology and Risk Assessment of Polymeric Quaternary Ammonium Salts from Cosmetic Uses.** 2008. 278 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - Griffith School of Environment Science, Environment, Engineering and Technology Group, Griffith University, 2008.

DELFORNO, T. P. **Caracterização Microbiana e Remoção do Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator EGSB.** 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Hidráulica e Saneamento)- Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

ECKENFELDER, W.W. **Industrial Water Pollution Control.** 3ª ed. 400 p. Boston: McGraw Hill, 2000.

EICHHORN, P.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W.; KNEPPER, T. P. Incomplete degradation of linear alkylbenzene sulfonate surfactants in Brazilian surface water and pursuit of their polar metabolites in drinking waters. **Science of the Total Environment**, v. 284, p. 123-134, 2002.

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 (PCPs) wastewater. **Desalination**, v. 252, p. 106–112, 2010.

FURLEY, T. H. Identificação da causa da toxicidade de efluentes de fábricas de celulose e papel da América Latina. **O Papel**, p. 34-42, 2009.

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](http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_cosmeticos.pdf)>. Acesso em: 15 ago. 2011.

GEIS, S.W. 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. 2011.

HEEMANN, A. C. W.; GUARDA, C. C.; PAULA, D.; SIEBENROK, E. D.; BARETA, G. M. S.; JUSTI, J. S.; CHOCIAL, J. G.; SEMES, S.; REPLE, S. I. F. **Guia da Profissão Farmacêutica**. Indústria de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes. Comissão da Indústria Cosmética - CRF-PR. 1ª Edição, Março 2010. Disponível em: <[www.crf-pr.org.br/arquivopdf/guiacosmetico/guia.pdf](http://www.crf-pr.org.br/arquivopdf/guiacosmetico/guia.pdf)>. Acesso em: 05 set. 2011.

HEWITT, L. M.; MARVIN, C. H. Analytical methods in environmental effects-directed investigations of effluents. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 589, p. 208-232, 2005.

HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON JR, G. A.; CAIRNS JR., J. (Ed.). **Handbook of Ecotoxicology**. CRC Press. Lewis Publishers, 1995. 755 p.

HONGXIA, Y.; SHANG, H.; XU, T.; CUI, Y.; YANG, L.; JIN, H.; WANG, L. Application of toxicity identification evaluation procedures to an effluent from a nitrogenous fertilizer plant in China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Nova Iorque, v. 55, n. 2, p. 223-226, 2003.

HONGXIA, Y.; JING, C.; YUXIA, C.; HUIHUA, S.; ZHONGHAI, D.; HONGJUN, J. Application of toxicity identification evaluation procedures on wastewaters and sludge from a municipal sewage treatment works with industrial inputs. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Nova Iorque, v. 57, n. 3, p. 426-430, 2004.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Disponível em: <[www.ipen.br](http://www.ipen.br)>. Acesso em: 27 jan. 2011.

JENNINGS, V. L.; RAYNER-BRANDES, M. H.; BIRD, D. J. Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*Vibrio fischeri*): a comparison of three commercial systems. **Water Research**, v. 35, n. 14, p. 3448-3456, 2001.

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

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 ago. 2011.

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, 2011. Disponível em: <<http://www.dhhs.tas.gov.au>>. Acesso em: 31 ago. 2011.

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.

MARTINS, D. R. **Avaliação Ecotoxicológica de Efluentes de Celulose Branqueada de Eucalipto ao longo do Tratamento Biológico**. 2008. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

MICHALUN, M.V.; MICHALUN, N.; SILVA, M. **Dicionário de Ingredientes para Cosmética e Cuidados da Pele**. Tradução da 3ª edição americana. São Paulo: Editora Senac, 2010. 358 p.

MITSUMI, T. (Ed.). **New Cosmetic Science**. Ed. 1. Amsterdam: Elsevier, 1997.

MOUNT, D. R.; HOCKETT, J. R. Use of toxicity identification evaluation methods to characterize, identify, and confirm hexavalent chromium toxicity in an industrial effluent. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 4, p. 1379-1385, 2000.

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.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biosurfactant Production by *Bacillus subtilis* using Cassava-Processing Effluent. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 112, p. 163-172, 2004.

NORBERG-KING, T.; AUSLEY, L.; BURTON, D.; GOODFELLOW, W.; MILLER, J.; WALLER, W. T. Toxicity reduction and toxicity identification evaluations for effluents, ambient waters, and other aqueous media. In: Workshop on Toxicity Identification Evaluation: What works, what doesn't, and developments for effluents, ambient waters, and other aqueous media, 2001, Florida, EUA. **Anais...Florida**, 2001.

ONIKURA, N.; KISHI, K.; NAKAMURA, A.; TAKEUCHI, S. A screening method for toxicity identification evaluation on an industrial effluent using chelex -100 resin and chelators for specific metals. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Pensacola, v. 27, n. 2, p. 266-271, 2008.

PAVLIC, Z.; VIDA KOVIĆ-CIFREK, Z.; PUNTARIĆ, 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: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19., 1997, Foz do Iguaçu. **Anais...Paraná**, 1997.

PEDRO, R. **Tensoativos - Propriedades Biológicas**. Revista Household & Cosméticos, 2008. Disponível em: <[http://www.freedom.inf.br/artigos\\_tecnicos/hc52/ricardopedro.asp](http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/hc52/ricardopedro.asp)>. Acesso em: 05 set. 2011.

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.

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

PIRES, L. E. B. **Avaliação e Identificação da Toxicidade (Toxity Identification**

**Evaluation – TIE) do efluente líquido do pólo industrial de Belford Roxo, RJ, e sua contribuição na qualidade das águas do curso inferior do rio Sarapuí, sub-bacia do rio Iguaçu, bacia da baía da Guanabara, RJ, Brasil.** 2006. 172 f. Tese (Doutorado em ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PUYOLA, 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, 2004, 162 p.

REYES, F.; CHAMORRO, S.; YEBER, M. C.; VIDAL, G. Characterization of E1 Kraft Mill Effluent by Toxicity Identification Evaluation Methodology. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 199, n.1-4, p. 183-190, 2009.

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".** 2008. 162 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

RODRIGUES, L.H.R. **Avaliação da sensibilidade de *Raphidocelis subcapitata* (*Chlorococcales*, *Chlorophyta*) ao sulfato de cobre e sulfato de zinco através de testes de toxicidade crônica e determinação da densidade algal por espectrofotometria.** 2002. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

ROMANELLI, M.F. **Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixe de elétrons.** 2004. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **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](http://www.crq4.org.br/downloads/higiene.pdf)>. Acesso em: 31 ago. 2011.

SCHEPPER, W.; DRIES, J.; GEUENS, L.; BLUST, R. Wastewater treatment plant modeling supported toxicity identification and evaluation of a tank truck cleaning effluent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, p. 702–709, 2010.

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

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Cosméticos à base de produtos naturais.** Série Mercado. Estudo de mercado Sebrae/ESPM. Novembro de 2008.

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.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.;

HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 329, p. 99–113, 2004.

STRANSKY, C.; KAYHANIAN, M.; LAU, S.; STENSTROM, M. **Hydrographic Toxicity Evaluation of Highway Stormwater Runoff**. Final Draft Report Prepared for California Department of Transportation, Division of Environmental Analysis. California, 2005.

STROM, D.; RALPH, E. P. J.; STAUBER, E. J. L. Development of a Toxicity Identification Evaluation Protocol Using Chlorophyll-a Fluorescence in a Marine Microalga. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 56, p. 30–38, 2009.

SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 7, p.125–138, 2008.

THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA. Disponível em: <[http://wiki.ubc.ca/Course:EOSC\\_475/ResearchProject/VibrioFischeri](http://wiki.ubc.ca/Course:EOSC_475/ResearchProject/VibrioFischeri)>. Acesso em: 27 jan. 2011.

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.

TORRES, A. P. R. (Coord.); SANTIAGO, V.; SUHETT, R.; CAMPOS, F.; LIMA, H. **Redução da toxicidade crônica nos efluentes de refinaria**. Linha sistêmica 5 do PROAMB, Nº. 7, 2005.

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

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

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

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.

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.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Statistical Analysis for Biological Methods**, 2006. Disponível em:

---

<[www.epa.gov/nerleerd/stat2.htm#](http://www.epa.gov/nerleerd/stat2.htm#)>. Acesso em: 02 dez. 2010.

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.

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

ZENG, X.; SHENG, G.; GUI, H.; CHEN, D.; SHAO, W.; FU, J. Preliminary study on the occurrence and distribution of polycyclic musks in a wastewater treatment plant in Guandong, China. **Chemosphere**, v. 69, p. 1305–1311, 2007.

---

**APÊNDICE A – Planilhas de registro dos dados brutos dos testes  
iniciais de toxicidade aguda e crônica**

- Coleta Dezembro/2010**

---

Teste de toxicidade aguda – Confirmação da toxicidade

Organismo-teste: *Daphnia similis*

Ponto de coleta: Entrada ETE

Concentração (%efluente)	Número de organismos imóveis		
	1	2	Total
Controle	1	0	1
0,03	0	0	0
0,06	0	1	1
0,12	3	5	8
0,25	5	3	8
0,50	5	5	10
CE50(48h)=0,11%			

---



---

Teste de toxicidade aguda – Confirmação da toxicidade

Organismo-teste: *Daphnia similis*

Ponto de coleta: Saída ETE

Concentração (%efluente)	Número de organismos imóveis		
	1	2	Total
Controle	1	0	1
10	5	5	10
20	5	5	10
30	5	5	10
40	5	5	10
50	5	5	10
CE50(48h)<10%			

---

• **Coleta Fevereiro/2011**

Teste de toxicidade aguda – Toxicidade inicial

Organismo-teste: *Daphnia similis*

Ponto de coleta: Entrada ETE

Concentração (%efluente)	Número de organismos imóveis		
	1	2	Total
Controle	0	0	0
0,03	1	5	6
0,06	0	0	0
0,12	0	0	0
0,25	5	5	10
0,50	5	5	10

CE50(48h)=0,17%; IC(95%)=0,15-0,18%

Teste de toxicidade aguda – Toxicidade inicial

Organismo-teste: *Daphnia similis*

Ponto de coleta: Saída ETE

Concentração (%efluente)	Número de organismos imóveis		
	1	2	Total
Controle	0	0	0
0,025	0	0	0
0,05	0	0	0
0,1	3	0	3
0,2	5	1	6
0,4	5	5	10

CE50(48h)=0,15%; IC(95%)=0,11-0,20%

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade inicial

Organismo-teste: *Ceriodaphnia dubia*

Ponto de coleta: Saída ETE

Concentração (%efluente)	Número de filhotes/adulto				
	1	2	3	4	5
Controle	18	18	12	21	13
0,025	12	8	10	13	23
0,05	16	0	7		15
0,1	9	7	4	12	0
0,2	0	0	0	6	0
0,4	0	0	0	0	0

CENO=0,05%; CEO=0,10%

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade inicial  
 Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
 Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.966.667	2.275.000	1.125.000	358.333	33.333	50.000
CI25(72h)=0,0673%; IC(95%)=0,0559-0,1247%						

• **Coleta Abril/2011**

Teste de toxicidade aguda – Toxicidade inicial  
 Organismo-teste: *Daphnia similis*  
 Ponto de coleta: Entrada ETE

Concentração (%efluente)	Número de organismos imóveis		
	1	2	Total
Controle	0	1	1
0,03	1	2	3
0,06	2	1	3
0,12	2	4	6
0,25	5	5	10
0,50	5	5	10
CE50(48h)=0,10%; IC(95%)=0,07-0,15%			

Teste de toxicidade aguda – Toxicidade inicial  
 Organismo-teste: *Daphnia similis*  
 Ponto de coleta: Saída ETE

Concentração (%efluente)	Número de organismos imóveis		
	1	2	Total
Controle	0	1	1
0,03	0	0	0
0,06	0	0	0
0,12	2	1	3
0,25	2	1	3
0,50	3	3	6
CE50(48h)=0,41%; IC(95%)=0,24-0,70%			

---

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade inicial

Organismo-teste: *Ceriodaphnia dubia*

Ponto de coleta: Saída ETE

Concentração (%efluente)	Número de adultos/sobrevivência				
	1	2	3	4	5
Controle	1	1	1	1	1
0,03	1	1	1	1	1
0,06	1	1	1	1	1
0,12	1	1	1	1	1
0,25	0	0	0	1	0
0,50	0	0	0	0	0

CENO=0,12%; CEO=0,25%

---



---

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade inicial

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

Concentração (%efluente)	N°Cél/mL Inicial=100.000					
	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.375.000	1.716.667	1.733.333	1.250.000	133.333	50.000

CI25(72h)=0,3274%; IC(95%)=0,2738-0,4045%

---

- **Coleta Junho/2011**

---

Teste de toxicidade aguda – Toxicidade inicial

Organismo-teste: *Daphnia similis*

Ponto de coleta: Entrada ETE

Concentração (%efluente)	Número de organismos imóveis		
	1	2	Total
Controle	0	0	0
0,03	0	2	2
0,06	1	1	2
0,12	1	0	1
0,25	0	2	2
0,50	5	5	10

CE50(48h)=0,32%; IC(95%)=0,24-0,43%

---

Teste de toxicidade aguda – Toxicidade inicial

Organismo-teste: *Daphnia similis*

Ponto de coleta: Saída ETE

Concentração (%efluente)	Número de organismos imóveis		
	1	2	Total
Controle	0	0	0
0,03	1	0	1
0,06	2	0	2
0,12	2	0	2
0,25	0	0	0
0,50	4	4	8

CE50(48h)=0,37%; IC(95%)=0,31-0,44%

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade inicial

Organismo-teste: *Ceriodaphnia dubia*

Ponto de coleta: Saída ETE

Concentração (%efluente)	Número de adultos/sobrevivência				
	1	2	3	4	5
Controle	1	1	1	1	0
0,03	1	1	1	1	1
0,06	1	1	1	1	1
0,12	0	1	1	1	0
0,25	0	0	0	0	0
0,50	0	0	0	0	0

CENO=0,06%; CEO=0,12%

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade inicial

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

Concentração (%efluente)	N°Cél/mL Inicial=100.000					
	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.250.000	1.983.333	1.416.667	1.141.667	200.000	0

CI25(72h)=0,0348%; IC(95%)=0,0192-0,0808%

**APÊNDICE B – Planilhas de registro dos dados brutos dos testes de toxicidade crônica realizados antes e após manipulações referentes à fase I do procedimento de AIT**

• **Coleta Fevereiro/2011**

---

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade inicial SEM MANIPULAÇÃO  
Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
Ponto de coleta: Saída ETE

---

N°Cél/mL Inicial=100.000

Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.966.667	2.275.000	1.125.000	358.333	33.333	50.000

---

CI25(72h)=0,0673%; IC(95%)=0,0559-0,1247%

---



---

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade final SEM MANIPULAÇÃO  
Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
Ponto de coleta: Saída ETE

---

N°Cél/mL Inicial=100.000

Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.533.333	1.366.667	1.850.000	525.000	191.667	191.667

---

CI25(72h)=0,1748%; IC(95%)=0,1425-0,1831%

---



---

Teste de toxicidade crônica – pH 6  
Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
Ponto de coleta: Saída ETE

---

N°Cél/mL Inicial=100.000

Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.458.333	1.250.000	975.000	141.667	0	100.000

---

CI25(72h)=0,0698%; IC(95%)=0,0243-0,1424%; UT=1.433

---



---

Teste de toxicidade crônica – pH 8  
Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
Ponto de coleta: Saída ETE

---

N°Cél/mL Inicial=100.000

Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.458.333	1.583.333	1.050.000	241.667	0	0

---

CI25(72h)=0,0865%; IC(95%)=0,0531-0,1190%; UT=1.156

---

Teste de toxicidade crônica – EDTA

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.433.333	1.191.667	450.000	233.333	91.667	50.000
CI25(72h)=0,0410%; IC(95%)=0,0194-0,0624%; UT=2.439						

Teste de toxicidade crônica – Tiosulfato de sódio

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	2.108.333	1.341.667	875.000	291.667	87.500	58.333
CI25(72h)=0,0206%; IC(95%)=0,0143-0,0497%; UT=4.854						

Teste de toxicidade crônica – pH3

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.233.333	1.466.667	983.333	358.333	41.667	75.000
CI25(72h)=0,0944%; IC(95%)=0,0761-0,1333%; UT=1.059						

Teste de toxicidade crônica – pH10

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.233.333	1.541.667	1.475.000	150.000	12.500	25.000
CI25(72h)=0,1559%; IC(95%)=0,1236-0,1590%; UT=641						

Teste de toxicidade crônica – Filtração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	2.108.333	1.737.500	1.533.333	850.000	75.000	16.667
CI25(72h)=0,0836%; IC(95%)=0,0213-0,1471%; UT=1.196						

Teste de toxicidade crônica – pH3+Filtração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.708.333	1.325.000	1.866.667	1.425.000	1.591.667	583.333
CI25(72h)=1,4910%; IC(95%)=1,2699-1,5942%; UT=67						

Teste de toxicidade crônica – pH10+Filtração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.708.333	1.087.500	1.487.500	1.150.000	625.000	0
CI25(72h)=0,3109%; IC(95%)=0,0256-0,3667%; UT=322						

Teste de toxicidade crônica – Aeração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.433.333	1.500.000	700.000	216.667	50.000	50.000
CI25(72h)=0,0635%; IC(95%)=0,0294-0,0704%; UT=1.575						

Teste de toxicidade crônica – pH3+Aeração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.725.000	1.491.667	1.850.000	2.341.667	562.500	33.333
CI25(72h)=0,5506%; IC(95%)=0,4581-0,5616%; UT=182						

Teste de toxicidade crônica – pH10+Aeração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.725.000	1.983.333	2.587.500	1.850.000	237.500	50.000
CI25(72h)=0,4252%; IC(95%)=0,2556-0,5073%; UT=235						

Teste de toxicidade crônica – Extração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.300.000	1.241.667	1.191.667	1.350.000	1.200.000	1.966.667
CI25(72h)>3,0%; UT<33						

Teste de toxicidade crônica – pH3+Extração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.758.333	2.116.667	2.700.000	1.708.333	1.800.000	2.075.000
CI25(72h)>3,0%; UT<33						

Teste de toxicidade crônica – pH10+Extração  
 Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
 Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.758.333	3.291.667	2.566.667	2.350.000	2.150.000	1.866.667
CI25(72h)=2,7353%; UT=36						

- Coleta Abril/2011**

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade inicial SEM MANIPULAÇÃO  
 Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
 Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.375.000	1.716.667	1.733.333	1.250.000	133.333	50.000
CI25(72h)=0,3274%; IC(95%)=0,2738-0,4045%						

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade final SEM MANIPULAÇÃO  
 Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
 Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	975.000	1.287.500	1.458.333	616.667	100.000	50.000
CI25(72h)=0,1999%; IC(95%)=0,1729-0,2728%						

Teste de toxicidade crônica – pH 6  
 Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
 Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.750.000	1.766.667	1.450.000	183.333	8.333	0
CI25(72h)=0,1219%; IC(95%)=0,0582-0,1549%; UT=820						

Teste de toxicidade crônica – pH 8

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.750.000	1.825.000	1.325.000	100.000	100.000	8.333
CI25(72h)=0,0976%; IC(95%)=0,0575-0,1289%; UT=1.025						

Teste de toxicidade crônica – EDTA

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.425.000	1.625.000	991.667	333.333	66.667	0
CI25(72h)=0,0800%; IC(95%)=0,0582-0,1199%; UT=1.250						

Teste de toxicidade crônica – Tiosulfato de sódio

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.425.000	1.425.000	683.333	325.000	50.000	0
CI25(72h)=0,0636%; IC(95%)=0,0541-0,0810%; UT=1.572						

Teste de toxicidade crônica – pH3

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	633.333	616.667	712.500	1.458.333	233.333	0
CI25(72h)=0,5393%; IC(95%)=0,5180-0,5772%; UT=185						

Teste de toxicidade crônica – pH10

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	633.333	1.033.333	825.000	466.667	300.000	0
CI25(72h)=0,2116%; IC(95%)=0,0915-0,3208%; UT=473						

Teste de toxicidade crônica – Filtração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.375.000	1.891.667	1.741.667	1.641.667	1.812.500	1.608.333
CI25(72h)>3,0%; UT<33						

Teste de toxicidade crônica – pH3+Filtração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.391.667	1.225.000	1.216.667	1.558.333	1.441.667	1.716.667
CI25(72h)>3,0%; UT<33						

Teste de toxicidade crônica – pH10+Filtração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.391.667	1.683.333	1.358.333	1.733.333	975.000	1.566.667
CI25(72h)>3,0%; UT<33						

Teste de toxicidade crônica – Aeração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.075.000	966.667	725.000	1.341.667	750.000	0
CI25(72h)=0,8492%; IC(95%)=0,0215-1,4622%; UT=118						

Teste de toxicidade crônica – pH3+Aeração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.283.333	1.550.000	1.841.667	1.750.000	1.408.333	1.175.000
CI25(72h)=2,7127%; UT=37						

Teste de toxicidade crônica – pH10+Aeração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.283.333	1.850.000	1.425.000	1.516.667	1.262.500	100.000
CI25(72h)=1,1505%; UT=87						

Teste de toxicidade crônica – Extração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	1.075.000	1.283.333	1.583.333	1.091.667	141.667	0
CI25(72h)=0,3783%; IC(95%)=0,2174-0,4993%; UT=264						

Teste de toxicidade crônica – pH3+Extração  
 Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
 Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	816.667	691.667	658.333	541.667	600.000	12.500
CI25(72h)=0,2048%; IC(95%)=0,0253-1,1573%; UT=488						

Teste de toxicidade crônica – pH10+Extração  
 Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
 Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0
Média N°Cél/mL	816.667	783.333	791.667	750.000	737.500	537.500
CI25(72h)=2,1765%; IC(95%)=1,5606-2,5600%; UT=46						

- **Coleta Junho/2011**

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade inicial SEM MANIPULAÇÃO  
 Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
 Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.250.000	1.983.333	1.416.667	1.141.667	200.000	0
CI25(72h)=0,0348%; IC(95%)=0,0192-0,0808%						

Teste de toxicidade crônica – Toxicidade final SEM MANIPULAÇÃO  
 Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*  
 Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.516.667	1.350.000	1.250.000	1.358.333	262.500	58.333
CI25(72h)=0,0656%; IC(95%)=0,071-0,0894%						

Teste de toxicidade crônica – pH 6

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.400.000	1.958.333	841.667	1.066.667	91.667	16.667
CI25(72h)=0,0158%; IC(95%)=0,0140-0,0653%; UT=6.329						

Teste de toxicidade crônica – pH 8

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.400.000	1.675.000	1.350.000	1.183.333	250.000	0
CI25(72h)=0,0452%; IC(95%)=0,0217-0,0671%; UT=2.212						

Teste de toxicidade crônica – EDTA

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.766.667	1.775.000	875.000	1.012.500	200.000	0
CI25(72h)=0,0154%; IC(95%)=0,0125-0,0269%; UT=6.494						

Teste de toxicidade crônica – Tiosulfato de sódio

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.766.667	1.300.000	1.375.000	962.500	112.500	37.500
CI25(72h)=0,0207%; IC(95%)=0,0063-0,0582%; UT=4.831						

Teste de toxicidade crônica – pH3

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.791.667	1.408.333	1.433.333	1.625.000	291.667	16.667
CI25(72h)=0,0594%; IC(95%)=0,0097-0,0805%; UT=1.684						

Teste de toxicidade crônica – pH10

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.791.667	1.787.500	2.562.500	1.175.000	100.000	8.333
CI25(72h)=0,0320%; IC(95%)=0,0273-0,0595%; UT=3.125						

Teste de toxicidade crônica – Filtração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.250.000	1.758.333	1.558.333	1.033.333	812.500	850.000
CI25(72h)=0,0356%; IC(95%)=0,0227-0,1668%; UT=2.809						

Teste de toxicidade crônica – pH3+Filtração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.041.667	1.325.000	1.083.333	1.350.000	858.333	991.667
CI25(72h)>1,0%; UT<100						

Teste de toxicidade crônica – pH10+Filtração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.041.667	1.333.333	1.166.667	1.466.667	1.262.500	858.333
CI25(72h)=0,8343%; UT=120						

Teste de toxicidade crônica – Aeração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.975.000	1.358.333	1.516.667	1.975.000	1.450.000	1.550.000
CI25(72h)>1,0%; UT<100						

Teste de toxicidade crônica – pH3+Aeração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.683.333	1.858.333	1.766.667	1.300.000	1.575.000	1.025.000
CI25(72h)=0,4121%; UT=243						

Teste de toxicidade crônica – pH10+Aeração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.683.333	2.087.500	1.608.333	1.866.667	1.025.000	333.333
CI25(72h)=0,1194%; IC(95%)=0,0185-0,4447%; UT=836						

Teste de toxicidade crônica – Extração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.975.000	1.716.667	1.475.000	1.675.000	1.033.333	325.000
CI25(72h)=0,0626%; IC(95%)=0,0092-0,3164%; UT=1.597						

Teste de toxicidade crônica – pH3+Extração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	2.725.000	1.762.500	2.400.000	2.050.000	2.750.000	2.350.000
CI25(72h)>1,0%; UT<100						

Teste de toxicidade crônica – pH10+Extração

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	2.725.000	2.812.500	2.862.500	2.325.000	2.075.000	1.933.333
CI25(72h)=0,1891%; UT=529						

Teste de toxicidade crônica – pH3+Borbulhamento N<sub>2</sub>

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.750.000	1.733.333	1.558.333	1.316.667	850.000	1.375.000
CI25(72h)=0,0433%						

---

Teste de toxicidade crônica – pH10+Borbulhamento N<sub>2</sub>

Organismo-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*

Ponto de coleta: Saída ETE

---

N°Cél/mL Inicial=100.000						
Concentração (%efluente)	Controle	0,01	0,02	0,04	0,2	1,0
Média N°Cél/mL	1.750.000	1.150.000	1.591.667	1.391.667	1.525.000	641.667
CI25(72h)=0,2965%; IC(95%)=0,0071-0,5613%						

---