

ANDREIVA LAUREN VITAL DO CARMO

**COMBINAÇÃO DE ELETROCOAGULAÇÃO E PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE
PRODUTOS CAPILARES**

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
2018

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

T

C287c
2018

Carmo, Andreiva Lauren Vital do, 1992-

Combinação de eletrocoagulação e processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares / Andreiva Lauren Vital do Carmo. – Viçosa, MG, 2018.

xv, 107f. : il. ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Ann Honor Munteer.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 99-106.

1. Água - Purificação - Fotocatálise. 2. Águas residuais - Purificação - Oxidação. 3. Eletrocoagulação. 4. *Daphnia similis*. 5. Toxicologia. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. II. Título.

CDD 22. ed. 628.351

ANDREIVA LAUREN VITAL DO CARMO

**COMBINAÇÃO DE ELETROCOAGULAÇÃO E PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE
PRODUTOS CAPILARES**

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: 13 de julho de 2018.



Alisson Carraro Borges



Elisa Dias de Melo
(Coorientadora)



Ann Honor Mounteer
(Orientadora)

Dedico à minha família e ao Victor, por todo
suporte, incentivo e amor.

“Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande. Se não puder andar, rasteje, mas continue em frente de qualquer jeito”.

Martin Luther King Jr.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, acima de tudo, por todas as oportunidades e pessoas que tem colocado em minha vida, por todas as conquistas e vitórias alcançadas. Agradeço a Nossa Senhora, por interceder por mim nos momentos que necessito.

Agradeço aos meus pais, Ilton e Rosemary, por todos os ensinamentos, apoio e compreensão. Obrigada, pai, por me ajudar com o reator. Obrigada, mãe, por me acompanhar no laboratório. Ao meu irmão, Elberto, pela amizade, carinho e incentivo em todos os momentos da minha vida. À Normanda, irmã que a vida me deu, por desejar o meu sucesso e sempre estar presente na minha vida, mesmo morando longe.

Ao Victor, meu namorado, pela compreensão, apoio e companheirismo. Obrigada por estar em minha vida e me ajudar sempre que preciso, mesmo que isso signifique me acompanhar no laboratório por longas horas.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil pela oportunidade de cursar o mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Capes pela bolsa.

À Prof.^a Ann, que admiro como profissional e sinto honrada pela sua orientação neste trabalho. Obrigada pela confiança em mim depositada, por toda paciência, dedicação, ensinamentos e amizade.

À Prof.^a Elisa, por ter aceitado o convite de coorientação. Obrigada pela amizade, assistência e ensinamentos.

Aos que fizeram parte da família Aquatox durante o período que realizei o mestrado, por toda amizade e companheirismo.

À Anna Paula e Nirlane, que estiveram presentes desde o começo do mestrado, pela amizade, companheirismo e auxílio nas disciplinas e experimentos.

À Gemima e Natália Rezende, pela amizade e ensinamentos.

Ao Felix, Bárbara, Isabela e Vinícius, por me ajudarem com os experimentos e análises.

Aos funcionários e discentes do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental - Lesa, pela amizade, apoio e por fazerem do laboratório um local acolhedor.

À Priscila, pela amizade e todo suporte prestado no laboratório.

Ao Marcelo, por cuidar dos organismos do Laboratório de Ecotoxicologia Aquática, pelo carinho e prontidão em ajudar.

Ao Carlos, pelo companheirismo, ajuda e por me esperar diversas vezes em que precisei ficar no laboratório depois do horário administrativo.

Ao Capelão, pelo carinho, bolos e pipocas.

Ao Agostinho, pelo carinho e prontidão em ajudar.

À Prof.^a Regina, do Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela solicitude, e à sua orientada, Maria Paulina, por me emprestar materiais para a montagem do reator eletrolítico e compartilhar seus conhecimentos.

Ao Samuel, técnico do Departamento de Física, pela fonte de alimentação emprestada.

À Livia, Tamara, Bruna, Natalia Serantoni e Rafles, pela amizade e companheirismo durante o período em que residi em Viçosa.

Às minhas avós Sueli e Raimunda e aos meus tios e primos, pela compreensão nos momentos em que me ausentei e por estarem sempre torcendo por mim.

À minha tia e madrinha, Rosely, por todo amor e orações.

Aos meus amigos, por desejarem somente o melhor para mim.

Aos professores e colegas que conheci na minha vida acadêmica, por contribuírem com o meu aprendizado.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma com a realização desta pesquisa e torceram para a concretização desta etapa acadêmica.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 Panorama das indústrias de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos	4
3.1.1 Processo produtivo	5
3.1.2 Matérias-primas comumente empregadas na fabricação dos produtos capilares	6
3.1.2.1 Produto base	6
3.1.2.2 Agentes espessantes, engordurantes e condicionantes	7
3.1.2.3 Agentes espumantes e perolizantes/opacificadores	8
3.1.2.4 Agentes sequestrantes e conservantes	8
3.1.2.5 Fragrâncias e corantes	9
3.1.2.6 Aditivos especiais	9
3.1.2.7 Diluente	10
3.1.3 Características dos efluentes gerados	10
3.2 Tratamento dos efluentes gerados nas indústrias de HPPC	16
3.3 Eletrocoagulação	35
3.3.1 Configuração dos reatores eletrolíticos	38
3.3.2 Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação	40
3.4 Processos oxidativos avançados	41
3.4.1 Processo H ₂ O ₂ /UV	43
3.4.2 Fotocatálise heterogênea	44
4 MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1 Preparo do efluente sintético da indústria de produtos capilares	49
4.2 Tratamento dos efluentes	50
4.2.1 Eletrocoagulação	50

4.2.2 Processos oxidativos avançados.....	53
4.3 Caracterização físico-química.....	56
4.3.1 pH, condutividade elétrica e turbidez.....	57
4.3.2 DQOt e DQOs.....	58
4.3.3 DBO.....	58
4.3.4 COT e COD.....	59
4.3.5 Surfactantes aniônicos.....	59
4.3.6 Alumínio e alumínio dissolvido.....	59
4.4 Caracterização ecotoxicológica.....	59
4.5 Testes de biodegradabilidade aeróbia.....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1 Caracterização do efluente bruto.....	63
5.2 Eletrocoagulação.....	64
5.2.1 Estudo preliminar da faixa de pH e material dos eletrodos.....	64
5.2.2 Efeitos das variáveis pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente no tratamento por processo de eletrocoagulação e determinação das melhores condições de operação.....	67
5.2.3 Influência da temperatura do efluente bruto no processo.....	72
5.2.4 Eficiência do tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares por processo de eletrocoagulação.....	73
5.3 Processos oxidativos avançados.....	76
5.3.1 Processo H ₂ O ₂ /UV.....	76
5.3.2 Processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.....	82
5.3.3 Influência da radiação UV na biodegradabilidade e na toxicidade.....	88
5.3.4 Determinação das melhores condições de operação do processo oxidativo avançado aplicado ao tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação.....	90
5.3.5 Eficiência do processo H ₂ O ₂ /UV para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por processo de eletrocoagulação.....	91
5.4 Avaliação global do processo combinado de eletrocoagulação e processo oxidativo avançado para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares.....	93
6 CONCLUSÃO.....	96
7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	98
REFERÊNCIAS.....	99
APÊNDICE.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

•OH	Radical hidroxila
A/M	Relação alimento/microrganismo
Abihpec	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AnCSTR	Reator anaeróbio com agitação
Anova	Análise de variância
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	<i>American Public Health Association</i>
Aquatox	Laboratório de Ecotoxicologia Aquática
ARH	Reator anaeróbio híbrido
BC	Banda de condução vazia
BHT	Butilhidroxitolueno
BV	Banda de valência ocupada
CE50	Concentração efetiva a 50% dos organismos
CEO	Menor concentração de efeito observado
CERH-MG	Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais
Cetesb	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CI25	Concentração de inibição a 25% dos organismos
CI50	Concentração de inibição a 50% dos organismos
COD	Carbono orgânico dissolvido
Conama	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Copam	Conselho Estadual de Política Ambiental
COT	Carbono orgânico total
D _{9d}	Degradação do carbono orgânico dissolvido no período de 9 dias
D _{28d}	Degradação do carbono orgânico dissolvido no período de 28 dias
DAF	Flotação por ar dissolvido
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DOE	Delineamento experimental
DOF	Flotação por ozônio dissolvido
DQO	Demanda química de oxigênio

DQOs	Demanda química de oxigênio solúvel
DQOt	Demanda química de oxigênio total
EB	Efluente bruto
EC	Eletrocoagulação
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EEC	Efluente da eletrocoagulação
EPOA	Efluente do processo oxidativo avançado
HPPC	Higiene pessoal, perfumaria e cosméticos
HUASB	Reator anaeróbio híbrido de fluxo ascendente com manta de lodo
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISSO	<i>International Organization for Standardization</i>
LAS	Substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno
LesA	Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental
MBR	Biorreator a membranas
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
O&G	Óleos e graxas
OECD	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i>
PIB	Produto interno bruto
POA	Processo oxidativo avançado
R ²	Coefficiente de determinação
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TSK	<i>Trimmed Spearman-Kärber</i>
UFV	Universidade Federal de Viçosa
Usepa	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UT	Unidades de toxicidade
UV	Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um reator eletrolítico em escala de bancada.....	36
Figura 2 - Reator eletrolítico com (A) eletrodos monopolares conectados em paralelo e (B) eletrodos bipolares conectados em paralelo.	39
Figura 3 - Reator eletrolítico em escala em bancada com eletrodos monopolares conectados em série.	39
Figura 4 - Classificação dos processos oxidativos avançados.....	42
Figura 5 - Mecanismo simplificado para fotoativação do catalisador TiO ₂	45
Figura 6 - Resumo do delineamento experimental adotado para o estudo da combinação de eletrocoagulação e processo oxidativo avançado para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares.	49
Figura 7 - Ilustração esquemática do reator eletrolítico em escala de bancada.....	51
Figura 8 - Ilustração esquemática do reator em escala de bancada: (A) sistema utilizado para os ensaios experimentais e (B) detalhes do reator.	54
Figura 9 - Eletrodos de ferro após ensaio de eletrocoagulação.	65
Figura 10 - Eletrodos de alumínio após ensaio de EC.	65
Figura 11 - Eficiência de remoção da DQOt para os ensaios de eletrocoagulação, em diferentes condições de operação de pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente.	70
Figura 12 - Eficiência de remoção da turbidez para os ensaios de eletrocoagulação, em diferentes condições de operação de pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente.	70
Figura 13 - Influência da temperatura do efluente bruto na eficiência do processo de eletrocoagulação e na condutividade elétrica do efluente tratado.	72
Figura 14 - Efeito das variáveis (A) dose de H ₂ O ₂ e pH (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H ₂ O ₂ (pH = 5), na relação DBO/DQO dos efluentes tratados por processo H ₂ O ₂ /UV.....	79
Figura 15 - Efeito das variáveis (A) dose de H ₂ O ₂ e pH (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H ₂ O ₂ (pH = 5), na biodegradabilidade aeróbia dos efluentes tratados por processo H ₂ O ₂ /UV.....	79
Figura 16 - Efeito das variáveis tempo e pH para as doses de H ₂ O ₂ de (A) 3 mmol/L, (B) 16,5 mmol/L e (C) e 30 mmol/L, na relação DBO/DQO dos efluentes tratados por processo H ₂ O ₂ /UV.....	80
Figura 17 - Efeito das variáveis tempo e pH para as doses de H ₂ O ₂ de (A) 3 mmol/L, (B) 16,5 mmol/L e (C) e 30 mmol/L, na biodegradabilidade aeróbia dos efluentes tratados por processo H ₂ O ₂ /UV.....	80

Figura 18 - Efeito das variáveis (A) dose de H ₂ O ₂ e pH (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H ₂ O ₂ (pH = 5), na toxicidade aguda dos efluentes tratados por processo H ₂ O ₂ /UV.....	81
Figura 19 - Efeito das variáveis tempo e pH para as doses de H ₂ O ₂ de (A) 3 mmol/L, (B) 16,5 mmol/L e (C) e 30 mmol/L, na toxicidade aguda dos efluentes tratados por processo H ₂ O ₂ /UV.....	81
Figura 20 - Efeito das variáveis (A) dose de H ₂ O ₂ e TiO ₂ (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H ₂ O ₂ (TiO ₂ = 0,5 g/L), na relação DBO/DQO dos efluentes tratados por processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.....	85
Figura 21 - Efeito das variáveis (A) dose de H ₂ O ₂ e TiO ₂ (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H ₂ O ₂ (TiO ₂ = 0,5 g/L), na biodegradabilidade aeróbia dos efluentes tratados por processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.....	85
Figura 22 - Efeito das variáveis tempo e TiO ₂ para as doses de H ₂ O ₂ de (A) 2 mmol/L, (B) 11 mmol/L e (C) e 20 mmol/L, na relação DBO/DQO dos efluentes tratados por processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.....	86
Figura 23 - Efeito das variáveis tempo e TiO ₂ para as doses de H ₂ O ₂ de (A) 2 mmol/L, (B) 11 mmol/L e (C) e 20 mmol/L, na biodegradabilidade aeróbia dos efluentes tratados por processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.....	86
Figura 24 - Efeito das variáveis (A) dose de H ₂ O ₂ e TiO ₂ (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H ₂ O ₂ (TiO ₂ = 0,5 g/L), na toxicidade aguda dos efluentes tratados por processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.....	87
Figura 25 - Efeito das variáveis tempo e TiO ₂ para as doses de H ₂ O ₂ de (A) 2 mmol/L, (B) 11 mmol/L e (C) e 20 mmol/L, na toxicidade aguda dos efluentes tratados por processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.....	87
Figura 26 - Influência do tempo de irradiação na biodegradabilidade aeróbia e na remoção da toxicidade aguda.....	90
Figura 27 - Efluente da indústria de produtos capilares bruto e após os processos de tratamento.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação anual do crescimento econômico da indústria em geral e do setor de HPPC deflacionado, em %.....	5
Tabela 2 - Características físico-químicas e ecotoxicológicas de efluentes brutos das indústrias de HPPC apresentadas na literatura.....	12
Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC.....	22
Tabela 4 - Composição química dos eletrodos de alumínio.....	52
Tabela 5 - Composição química dos eletrodos de ferro, em %.....	52
Tabela 6 - Matriz de valores das variáveis pH, tempo de eletrólise (t) e densidade de corrente (j) para avaliação dos seus efeitos no tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares por eletrocoagulação.....	53
Tabela 7 - Matriz de valores das variáveis dose de H ₂ O ₂ , pH e tempo de irradiação para avaliação dos seus efeitos no processo H ₂ O ₂ /UV aplicado ao tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação.....	55
Tabela 8 - Matriz de valores das variáveis dose de H ₂ O ₂ , concentração de TiO ₂ e tempo de irradiação para avaliação dos seus efeitos no processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV aplicado ao tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação ..	55
Tabela 9 - Métodos e referências utilizadas para caracterização físico-química.....	57
Tabela 10 - Caracterização do efluente bruto sintético da indústria de produtos capilares.....	63
Tabela 11 - Resultados dos ensaios para determinação das melhores condições de operação do processo de eletrocoagulação.....	67
Tabela 12 - Anova dos efeitos lineares, quadráticos e de interação para o pH do efluente tratado por processo de eletrocoagulação, com nível de significância de 0,05.....	68
Tabela 13 - Anova dos efeitos lineares, quadráticos e de interação para a condutividade elétrica do efluente tratado por processo de eletrocoagulação, com nível de significância de 0,05.....	68
Tabela 14 - Anova dos efeitos lineares, quadráticos e de interação para a remoção da DQOt do efluente tratado por processo de eletrocoagulação, com nível de significância de 0,05.....	69
Tabela 15 - Anova dos efeitos lineares, quadráticos e de interação para a remoção da turbidez do efluente tratado por processo de eletrocoagulação, com nível de significância de 0,05.....	69
Tabela 16 - Caracterização do efluente da eletrocoagulação e as eficiências do processo.....	73
Tabela 17 - Resultados dos ensaios para avaliação dos efeitos das variáveis dose de H ₂ O ₂ , pH e tempo de irradiação no tratamento por processo H ₂ O ₂ /UV.....	76

Tabela 18 - Anova dos efeitos da dose de H ₂ O ₂ , pH e tempo de irradiação sobre a relação DBO/DQO do efluente tratado por processo H ₂ O ₂ /UV, com nível de significância de 0,05 ..	77
Tabela 19 - Anova dos efeitos da dose de H ₂ O ₂ , pH e tempo de irradiação sobre a biodegradabilidade aeróbia, em termos de D _{28d} , do efluente tratado por processo H ₂ O ₂ /UV, com nível de significância de 0,05	78
Tabela 20 - Anova dos efeitos da dose de H ₂ O ₂ , pH e tempo de irradiação sobre a toxicidade aguda a <i>D. similis</i> , em termos da CE50, do efluente tratado por processo H ₂ O ₂ /UV, com nível de significância de 0,05	78
Tabela 21 - Resultados dos ensaios para avaliação dos efeitos das variáveis dose de H ₂ O ₂ , TiO ₂ e tempo de irradiação no tratamento por processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	82
Tabela 22 - Anova dos efeitos da dose de H ₂ O ₂ , TiO ₂ e tempo de irradiação sobre a relação DBO/DQO do efluente tratado por processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV, com nível de significância de 0,05	83
Tabela 23 - Anova dos efeitos da dose de H ₂ O ₂ , TiO ₂ e tempo de irradiação sobre a biodegradabilidade aeróbia, em termos de D _{28d} , do efluente tratado por processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV, com nível de significância de 0,05	83
Tabela 24 - Anova dos efeitos da dose de H ₂ O ₂ , TiO ₂ e tempo de irradiação sobre a toxicidade aguda a <i>D. similis</i> , em termos da CE50, do efluente tratado por processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV, com nível de significância de 0,05	84
Tabela 25 - Resultados dos ensaios de fotólise	89
Tabela 26 - Caracterização do efluente do processo H ₂ O ₂ /UV e as eficiências do processo ..	92
Tabela 27 - Caracterização dos efluentes da indústria de produtos capilares e eficiências de tratamento do sistema combinado de eletrocoagulação e processo oxidativo avançado (H ₂ O ₂ /UV)	94

RESUMO

CARMO, Andreiva Lauren Vital do, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Combinação de eletrocoagulação e processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares.** Orientadora: Ann Honor Mounteer. Coorientadora: Elisa Dias de Melo.

As indústrias de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos demonstram relevância no mercado consumidor mundial e no cenário econômico brasileiro, apresentando grande diversidade de produtos fabricados. Essas indústrias são responsáveis pela geração de efluentes potencialmente poluidores, com características que podem variar conforme as matérias-primas empregadas e a diversidade de produtos fabricados. Os efluentes das indústrias de produtos capilares, por exemplo, podem apresentar em sua composição poluentes que conferem elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade, o que dificulta seu tratamento por processos convencionais. O presente estudo teve como objetivo avaliar o desempenho de um sistema combinado de eletrocoagulação e processo oxidativo avançado como tratamento de efluentes gerados pela indústria de produtos capilares. O processo de eletrocoagulação foi investigado em diferentes condições de operação, para as variáveis pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente, com melhores resultados de remoção da DQO e da turbidez obtidos para o tratamento realizado em pH 2, 30 min e 50 A/m². A eletrocoagulação removeu eficientemente a DQO (88%), DBO (90%), COT (85,5%), O&G (>99,5%), surfactantes aniônicos (98,9%), turbidez (97,3%) e toxicidade aguda a *Daphnia similis* (99,9%) do efluente bruto. Os processos oxidativos avançados H₂O₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV foram investigados em diferentes condições de operação, para as variáveis dose de H₂O₂, pH, tempo de irradiação e dose de H₂O₂, concentração de TiO₂, tempo de irradiação, respectivamente. Os melhores resultados de remoção da toxicidade aguda foram obtidos para o processo H₂O₂/UV, realizado em pH aproximadamente 4, 30 min de irradiação e dose de 20 mmol/L de H₂O₂. O processo H₂O₂/UV possibilitou elevada remoção (88,4%) da toxicidade aguda remanescente no efluente previamente tratado por eletrocoagulação e moderada remoção da concentração de surfactantes aniônicos (59,5%). O sistema combinado de eletrocoagulação e processo H₂O₂/UV removeu eficientemente a matéria orgânica (remoção de 89,4% da DQO) e a toxicidade aguda (>99,99%), porém a CE50 quantificada no efluente tratado foi 44,8%, indicando toxicidade aguda a *Daphnia similis* remanescente. A geração de residuais de alumínio e peróxido de hidrogênio nos processos de eletrocoagulação e H₂O₂/UV, respectivamente, em concentrações que causam efeitos tóxicos, foi possivelmente responsável pela toxicidade aguda remanescente no efluente tratado.

ABSTRACT

CARMO, Andreiva Lauren Vital do, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Combination of electrocoagulation and advanced oxidative processes for hair care products industry wastewater treatment.** Adviser: Ann Honor Munteer. Co-adviser: Elisa Dias de Melo.

The various sectors of the personal care products industry are highly relevant in the global consumer market, including Brazil, offering a great diversity of manufactured products. This industry is responsible for generating potentially polluting effluents, with characteristics that vary depending on the raw materials used and the variety of products manufactured. For example, the hair care products sector generates effluents containing substances with high toxicity and low biodegradability, which hinders treatment by conventional processes. This study aimed to evaluate the performance of combined electrocoagulation and advanced oxidation process for hair care products manufacturing wastewater treatment. Electrocoagulation process variables investigated included pH, electrolysis time and current density (A/m^2), with better COD and turbidity removals obtained for treatment at pH 2, 30 min and 50 A/m^2 . Electrocoagulation efficiently removed COD (88%), BOD (90%), TOC (85.5%), oils and grease (>99.5%), anionic surfactants (98.9%), turbidity (97.3%) and acute toxicity to *Daphnia similis* (99.9%) from the raw effluent. The advanced oxidation processes H_2O_2/UV and $TiO_2/H_2O_2/UV$ variables investigated were H_2O_2 and TiO_2 doses, pH and irradiation time. Highest acute toxicity removal was obtained for the H_2O_2/UV process, carried out at pH approximately 4, 30 min irradiation and 20 mmol/L H_2O_2 . The H_2O_2/UV process achieved high removal (88.4%) of the acute toxicity remaining after electrocoagulation and moderate anionic surfactants removal (59.5%). The combined electrocoagulation and H_2O_2/UV process system efficiently removed organic matter (89.4% of COD removal) and acute toxicity (>99.99%), but the EC_{50} measured in the treated effluent was 44.8%, which indicates acute toxicity to *Daphnia similis* still remained. Generation of residual aluminum and hydrogen peroxide in the electrocoagulation and H_2O_2/UV process, respectively, at concentrations that cause toxic effects, was possibly responsible for the remaining acute toxicity in the treated effluent.

1 INTRODUÇÃO

O mercado consumidor de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC) demonstra-se representativo no cenário brasileiro, posicionando o país como o quarto maior consumidor mundial, com registro de vendas superior a US\$ 29 bilhões reportados para o ano de 2016 pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC, 2017). Mesmo com o desfavorável cenário político e econômico presenciado no país nos últimos anos, o índice de crescimento econômico do setor sobressaiu ao das indústrias em geral no período entre 2007 e 2016, com registro de crescimento do mercado consumidor, sendo notório o surgimento de novas indústrias de HPPC.

Concomitantemente ao crescimento das indústrias desse setor, é preciso atentar-se aos impactos ambientais intrínsecos dos processos produtivos, dentre eles, a geração de efluentes líquidos, que podem apresentar características nocivas ao meio ambiente e, ou ao ser humano, sendo necessária a realização de processos de tratamentos, sejam esses físicos, químicos ou biológicos, para remoção dos poluentes presentes nesses efluentes.

Os efluentes originados nessas indústrias são influenciados pelas matérias-primas empregadas no processo produtivo e a quantidade de água utilizada nas operações de limpeza, de modo que suas características variam significativamente conforme a diversidade de produtos fabricados e os procedimentos de limpeza adotados no local. Apesar disso, os efluentes gerados apresentam, comumente, elevada demanda química de oxigênio (DQO) e concentrações de óleos e graxas, surfactantes e sólidos suspensos, podendo apresentar em sua composição poluentes que conferem toxicidade e baixa biodegradabilidade, o que dificulta o tratamento por processos biológicos.

Em meio às tecnologias existentes, os processos oxidativos avançados (POAs) têm demonstrado eficiência no tratamento de efluentes com baixa biodegradabilidade, sendo capazes de mineralizar completamente poluentes em dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos ou degradá-los parcialmente em compostos menos nocivos, o que possibilita subsequente tratamento por processos biológicos. Apesar das potencialidades citadas, os custos desses processos podem ser elevados quando empregados como única etapa de tratamento, de modo que frequentemente são combinados a outros processos.

A fotocatalise homogênea com peróxido de hidrogênio (H_2O_2/UV), a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2/UV) e os processos que envolvem as reações de Fenton se encontram entre os POAs popularmente empregados para o tratamento de águas residuárias. Estudos que investigaram a aplicação dos processos que envolvem as reações de

Fenton como tratamento de efluentes de indústrias de HPPC, gerados por diferentes linhas de produção, constataram a capacidade desses processos em reduzir eficientemente a DQO, os surfactantes aniônicos e os óleos e graxas, bem como em eliminar poluentes presentes nos efluentes, como bases e fragrâncias, além do potencial desses processos em reduzir a toxicidade e aumentar a biodegradabilidade. Entretanto, os demais POAs citados ainda foram pouco investigados para o tratamento de efluentes gerados por esse setor industrial, existindo somente dados referentes à eficiência de remoção da matéria orgânica carbonácea pelos processos de fotocatalise investigados.

Outra tecnologia de tratamento que merece destaque é o processo de eletrocoagulação, que possibilita a remoção eficiente de óleos e graxas, corantes, partículas suspensas, dentre outros poluentes presentes em efluentes industriais, sem necessidade de adição de substâncias químicas, com menor geração de lodo, quando comparado ao processo convencional de coagulação/floculação. Embora esse processo não tenha sido amplamente empregado para o tratamento de efluentes de indústrias de HPPC, estudos demonstraram sua capacidade em remover eficientemente a DQO e os surfactantes aniônicos desses efluentes.

Considerando a escassez de informações acerca do tratamento de efluentes de indústrias de HPPC pelos processos oxidativos avançados de H_2O_2/UV e fotocatalise heterogênea com TiO_2 , a redução de custos ao empregar esses processos em combinação com outros tratamentos, e a possibilidade de remoção elevada de diferentes poluentes característicos desses efluentes pela eletrocoagulação e pelos POAs, propõe-se a avaliação de um sistema combinado desses processos no tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, para remoção de matéria orgânica e toxicidade.

As indústrias de produtos capilares têm sua importância para o setor industrial de HPPC no Brasil, haja vista que o país consiste no quarto maior consumidor mundial da categoria de produtos para cabelo (ABIHPEC, 2017). Além da configuração de sistema combinado de eletrocoagulação e POAs ainda não ter sido avaliada para o tratamento dos efluentes do setor de HPPC, quase não existem estudos anteriores sobre o tratamento de efluentes gerados por indústrias que fabricam somente produtos para cabelo, sendo que os que existem comprovaram que esses efluentes apresentam elevada toxicidade, porém sem sucesso de remoção pelos sistemas de tratamento que foram empregados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho de um sistema combinado de eletrocoagulação e processo oxidativo avançado como tratamento de efluentes gerados pela indústria de produtos capilares.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar os efeitos das variáveis pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente no tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares por processo de eletrocoagulação;
- Determinar as melhores condições de operação do processo de eletrocoagulação para o tratamento de efluente bruto de indústria de produtos capilares, em função da remoção da DQO e da turbidez;
- Avaliar os efeitos das variáveis dose de H_2O_2 , pH e tempo de irradiação no processo H_2O_2/UV aplicado ao tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação;
- Avaliar os efeitos das variáveis dose de H_2O_2 , concentração de TiO_2 e tempo de irradiação no processo $TiO_2/H_2O_2/UV$ aplicado ao tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação;
- Determinar as melhores condições de operação de processo oxidativo avançado para o tratamento de efluente de indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação, em função do aumento da biodegradabilidade e remoção da toxicidade;
- Avaliar a eficiência individual e global dos processos de tratamento investigados, realizados com as melhores condições de operação, em termos de redução de matéria orgânica e toxicidade.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Panorama das indústrias de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos

Os produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos são definidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005) como preparações compostas por substâncias sintéticas ou naturais, utilizadas externamente em diferentes partes do corpo humano, incluindo a pele, sistema capilar, unhas, lábios, dentre outros, com objetivos de limpar, perfumar, alterar a aparência, corrigir odores corporais e proteger ou manter essas partes do corpo em bom estado. Conforme o Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, elaborado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – Cetesb e Abihpec (2012), o setor de HPPC pode ser dividido em três segmentos básicos, dada sua diversidade de produtos:

- Segmento de higiene pessoal: compreende produtos para higiene oral, sabonetes, desodorantes, talcos, absorventes, papéis higiênicos, fraldas descartáveis, produtos para higiene capilar e produtos para barbear;
- Segmento de perfumaria: abrange produtos como águas de colônia, perfumes, extratos e loções pós-barba.
- Segmento de cosméticos: engloba produtos para coloração, tratamento, fixação e modelagem capilar, maquiagem, protetores solares, cremes, loções para a pele e depilatórios.

O Brasil é o quarto maior mercado mundial consumidor de produtos de HPPC (6,6%), posicionado atrás somente dos Estados Unidos (19,1%), China (11,3%) e Japão (8,3%). No mercado latino-americano, o país representa 49,1% do consumo. Além disso, no *ranking* mundial de consumo de produtos por categoria, o país ocupa o segundo lugar para as categorias de depilatórios, desodorantes, perfumes, produtos masculinos e de proteção solar; o terceiro lugar para a categoria de produtos infantis; e o quarto lugar para categoria de higiene oral, produtos para banho e produtos para cabelo (ABIHPEC, 2017).

Apesar do desfavorável cenário político e econômico brasileiro nos anos de 2015 e 2016, aliado ao aumento de carga tributária, no período entre 2006 e 2016, o mercado consumidor brasileiro de produtos de HPPC apresentou um crescimento composto de 10,5% e, em 2016, o setor obteve um crescimento de 4,8%, com registro de vendas acima de US\$ 29 bilhões (ABIHPEC, 2017). Quanto ao crescimento econômico, o setor exibe um índice de crescimento

médio superior ao da indústria brasileira em geral e ao produto interno bruto (PIB) brasileiro registrados entre 2007 e 2016, com crescimento econômico mais vigoroso que o reportado para a indústria em geral até 2014, o que demonstra a relevância desse setor no país (Tabela 1).

Tabela 1 - Variação anual do crescimento econômico da indústria em geral e do setor de HPPC deflacionado, em %

Ano	PIB	Indústria em geral	Setor de HPPC
2007	6,1	6,0	9,4
2008	5,2	3,1	5,5
2009	-0,3	-7,4	9,6
2010	7,5	10,5	10,5
2011	2,7	0,4	6,3
2012	0,9	-2,5	8,8
2013	2,3	1,2	5,3
2014	0,1	-1,2	7,0
2015	-3,8	-8,3	-9,3
2016	-3,6	-6,6	-6,3
Médio composto dos últimos 10 anos	1,6	-0,6	4,5

Fonte: Adaptado de Abihpec (2017).

Simultaneamente ao crescimento do setor no mercado, nos últimos doze anos houve aumento de 69,7% do número de empreendimentos industriais de HPPC no Brasil. Em 2005 existiam 1.562 indústrias em funcionamento e até em agosto de 2017 haviam 2.650 indústrias registradas pela Anvisa. Desse total de indústrias registradas, apenas 20 são empresas consideradas como de grande porte. A região sudeste brasileira concentra a maior quantidade de empresas, com o total de 1.614 indústrias, sendo que 237 delas estão localizadas no estado de Minas Gerais (ABIHPEC, 2015a, 2017).

3.1.1 Processo produtivo

Conforme informações apresentadas no Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (CETESB; ABIHPEC, 2012), o processo produtivo das indústrias de HPPC ocorre por regime de batelada, sendo que as matérias-primas são adicionadas em tanques de mistura e convertidas no produto desejado. Geralmente, os processos são realizados em temperatura ambiente e, quando o aquecimento é necessário, ocorre por curto

período e atinge no máximo a temperatura de 80 °C para que as matérias-primas não sejam degradadas, de modo que o processo produtivo apresenta baixo consumo de energia.

Ainda de acordo com esse guia técnico, comumente ocorrem as seguintes etapas no processo produtivo: 1) recebimento de matérias-primas, 2) armazenagem; 3) pesagem e separação de matérias-primas para produção do lote; 4) produção; 5) análises físico-químicas e microbiológicas para controle de qualidade; 6) envase/embalagem; 7) armazenamento de produtos acabados; e 8) expedição dos produtos. A etapa de produção depende das particularidades de cada produto. No caso de produtos capilares, por exemplo, geralmente baseia-se em operações unitárias de mistura, homogeneização, aquecimento e resfriamento.

O processo produtivo demanda elevado consumo de água, uma vez que esta consiste em uma das principais matérias-primas usadas, além de ser empregada em sistemas de resfriamento, na geração de vapor e em procedimentos de limpeza e sanitização de máquinas, equipamentos, tubulações de transferência e mangueiras (CETESB; ABIHPEC, 2012).

3.1.2 Matérias-primas comumente empregadas na fabricação dos produtos capilares

Diferentes matérias-primas são utilizadas no processo produtivo de produtos capilares, conforme as especificações e funcionalidades desejadas para cada produto. Geralmente são empregadas substâncias que podem ser categorizadas em produto base, agentes espessantes, engordurantes, condicionantes, espumantes, perolizantes/opacificantes, quelantes, conservantes, fragrâncias, corantes, aditivos especiais e diluente (DRAELOS, 2010; MOTTA, 2007).

3.1.2.1 Produto base

O produto base dos produtos capilares trata-se de compostos químicos orgânicos denominados como surfactantes ou tensoativos. Os surfactantes possuem capacidade de reduzir a tensão superficial ou interfaces de líquidos, sendo formados por moléculas constituídas por grupos polares, facilmente solvatados em água, e grupos apolares, dificilmente dissolvidos em água, de modo que esses compostos combinam propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas em uma molécula (REBELLO *et al.*, 2014; YING, 2006).

Com base na carga elétrica do grupo hidrofílico da molécula, os surfactantes são classificados como aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos. Os aniônicos são carregados negativamente e possuem característico poder detergente e espumante. Os catiônicos

apresentam carga positiva e características bactericidas e antissépticas. Os surfactantes anfóteros, por sua vez, formam íons positivos em meio ácido e íons carregados negativamente em meio alcalino, de modo que apresentam características tanto de surfactantes aniônicos, como de catiônicos. Além disso, os anfóteros apresentam características favoráveis à não irritação das mucosas. Os surfactantes não iônicos não possuem cargas e são considerados bons emulsionantes, umectantes ou solubilizantes. Cerca de 65% dos surfactantes utilizados no mundo são aniônicos, o quais são os mais utilizados como produto base na fabricação de produtos capilares (MOTTA, 2007; OLKOWSKA *et al.*, 2014).

Atualmente os tensoativos primários usados na composição de xampus são quase exclusivamente aniônicos, sendo que os demais tipos de surfactantes são utilizados como tensoativos secundários para complementar as propriedades dos surfactantes aniônicos (RIEGER; RHEIN, 2017). Outros produtos capilares, como condicionadores, cremes de tratamento e cremes sem enxague, geralmente empregam surfactantes catiônicos na forma de compostos quaternários de amônio como tensoativos primários (BAREL *et al.*, 2009).

3.1.2.2 Agentes espessantes, engordurantes e condicionantes

Os agentes espessantes são empregados na fabricação de produtos capilares com o intuito de modificar suas propriedades físicas, alterando a consistência e viscosidade dos produtos. Podem ser citados como agentes espessantes: sais, alcanolamidas e polímeros espessantes. As alcanolamidas de ácidos graxos destacam-se nesse grupo de matérias-primas, uma vez que podem atuar também como agente engordurante e condicionante, estabilizador de espuma e solubilizante de fragrâncias (DRAELOS, 2010; KLEIN; PALEFSKY, 2007; MOTTA, 2007).

Os agentes engordurantes são empregados no processo produtivo para evitar que ocorra excesso de retirada de gordura dos fios capilares, devido a presença de tensoativos na composição dos produtos. Os agentes engordurantes mais usados são as alcanolamidas, lanolina e derivados hidrossolúveis, além de derivados de lecitina (MOTTA, 2007).

Os agentes condicionantes, por sua vez, são empregados não somente na fabricação de produtos capilares como condicionadores, cremes de tratamento e cremes sem enxague, mas também na produção de xampus. Os surfactantes na forma de compostos quaternários de amônio, além de serem empregados como produto base, podem atuar como agentes condicionantes. Outras substâncias utilizadas como matérias-primas com poder condicionante

são algumas proteínas hidrolisadas, polímeros, silicones e lipídeos (BAREL *et al.*, 2009, DRAELOS, 2010).

3.1.2.3 Agentes espumantes e perolizantes/opacificadores

Os agentes espumantes atuam na regulação do poder de formação de espuma dos xampus, característica importante para aceitação do produto pelo consumidor, mesmo que a ocorrência de espuma não esteja relacionada com a capacidade de limpeza do produto. Substâncias como carboximetilcelulose, fosfatos e alcanolamidas podem ser empregados na composição de xampus para regular seu poder espumante. Os agentes perolizantes e opacificantes atuam na modificação do aspecto visual dos produtos capilares, tornando-os opacos ou com brilho perolado, sendo empregados, comumente, ésteres de ácidos graxos e certas alcanolamidas de ácidos graxos (MOTTA, 2010).

3.1.2.4 Agentes sequestrantes e conservantes

Os agentes sequestrantes ou quelantes são importantes na composição dos produtos capilares porque evitam a precipitação de surfactantes aniônicos com íons como os de cálcio, magnésio e ferro (DRAELOS, 2010). O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é o agente quelante mais comumente utilizado, sendo atuante na quelação de metais polivalentes e na melhoria do desempenho dos conservantes, pois tornam os microrganismos mais suscetíveis à ação do agente antimicrobiano (KLEIN; PALEFSKY, 2007).

Os conservantes, por sua vez, previnem a contaminação dos produtos capilares por microrganismos e fungos, dado que a combinação de água com componentes orgânicos utilizados como matérias-primas torna esses produtos suscetíveis à proliferação desses organismos, tornando-os impróprios para consumo (MOTTA, 2010).

Além dos conservantes, comumente são adicionados antioxidantes e bloqueadores de radiação ultravioleta (UV) para evitar a degradação dos compostos empregados na formulação dos produtos. Outro benefício da adição dessas substâncias é a proteção do cabelo contra danos decorrentes da exposição à radiação UV. Dentre os antioxidantes e bloqueadores UV empregados no processo produtivo, pode-se citar a vitamina E, butilhidroxitolueno (BHT), benzofenonas, derivados de cinamato e extratos botânicos (GALEMBECK; CSORDAS, 2009; KLEIN; PALEFSKY, 2007).

3.1.2.5 Fragrâncias e corantes

As fragrâncias e corantes são modificadores de caráter organoléptico, de modo que a escolha dessas substâncias utilizadas como matérias-primas de produtos capilares está relacionada com a aceitação do produto no mercado consumidor. As fragrâncias ou essências podem ser produzidas sinteticamente ou extraídas de fontes naturais como flores, frutas, sementes, folhas, madeira e cascas de árvores, bem como resinas vegetais e secreções de animais. Destacam-se os ésteres, terpenos, aldeídos e cetonas como grupos químicos responsáveis pelas essências na indústria de cosméticos (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

Os corantes ou pigmentos empregados na fabricação de produtos capilares, além de serem empregados para tornar os produtos com coloração mais atrativa aos consumidores, podem ser utilizados também com a funcionalidade de manter a coloração de cabelos grisalhos e descoloridos. Esses tipos de cabelo tendem a adquirir uma tonalidade amarela indesejável, de modo que corantes com coloração azul ou roxa podem ser adicionados aos produtos capilares para modificar a tonalidade desses cabelos. Outra funcionalidade dos corantes é atuar em produtos que tem o propósito de revitalizar e, ou estimular a cor de diferentes tonalidades de cabelo (HEFFORD, 2011).

Galembeck e Csordas (2009) citam o dióxido de titânio e o óxido de ferro como exemplos de corantes inorgânicos usados na indústria de cosméticos e o azul de metileno como exemplo de corante orgânico. Os corantes utilizados como matérias-primas podem ser obtidos de fontes naturais, tais como rochas, flores, folhas, cascas de árvores e sementes, bem como podem ser produzidos sinteticamente por meio de reações orgânicas.

3.1.2.6 Aditivos especiais

Os aditivos especiais são as matérias-primas adicionadas com o intuito de caracterizar o produto final, ou seja, são aqueles que diferenciam os produtos do mesmo tipo entre si (exemplo: xampu com óleo de argan e xampu com óleo de coco). Os aditivos podem ser empregados tanto para fornecer propriedades funcionais exclusivas para o produto, quanto ser adicionados somente como ingrediente de destaque do momento. Um exemplo consiste na adição de ácido glicólico em xampus na década de 1990, que apesar de ter sido a tendência da época, atuava apenas no ajuste do pH (DRAELOS, 2010). Proteínas e aminoácidos, silicões, ceramidas e vitaminas como o pantenol são exemplos de aditivos especiais que podem ser encontrados nos produtos disponíveis no mercado (BUTLER, 2000).

3.1.2.7 Diluente

Não existe uma definição ou especificação quanto a água utilizada como diluente na fabricação dos produtos capilares, porém tem-se o requisito mínimo de atendimento aos padrões físico-químicos e microbiológicos de potabilidade da água, estabelecidos no Anexo 1 da Portaria do Ministério da Saúde, n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011 (ABIHPEC, 2015b), recentemente incorporada pela Portaria de Consolidação n° 5, de 28 de setembro de 2017 (BRASIL, 2017).

Dependendo do tipo de produto a ser produzido, pode ser necessário que a água atenda algum requisito de qualidade em específico. Sistemas de troca iônica, de osmose reversa e de destilação são opções de purificação possíveis, partindo-se da água potável disponível. Indústrias de pequeno porte geralmente utilizam a desmineralização por troca iônica como processo de purificação da água para garantir atendimento das características demandadas para o processo de produção, dado seu menor custo de implantação e operação em relação aos demais sistemas (ABIHPEC, 2015b; ABDI *et al.*, 2015).

3.1.3 Características dos efluentes gerados

As características dos efluentes gerados nas indústrias de produtos de HPPC variam significativamente, conforme as matérias-primas empregadas, a quantidade de água utilizada nas operações de limpeza e a maneira como essas operações são realizadas (CETESB; ABIHPEC, 2012). Concomitantemente, Naumczyk *et al.* (2017) afirmam que podem ocorrer diferenças significativas em termos de concentração e composição dos contaminantes encontrados nos efluentes das indústrias de cosméticos, uma vez que esses dependem da quantidade e variedade de produtos fabricados.

Apesar da influência desses fatores nas características dos efluentes desse setor industrial, os efluentes gerados geralmente apresentam elevada DQO e concentrações de óleos e graxas, surfactantes e sólidos suspensos totais (FRIHA *et al.*, 2014; PUYOL *et al.*, 2011). Ademais, esses efluentes podem apresentar baixa biodegradabilidade e elevada toxicidade, devido à presença de compostos xenobióticos tóxicos e dificilmente biodegradáveis em sua composição, como alguns conservantes, surfactantes, corantes, fragrâncias e solventes (PERDIGÓN-MELON *et al.*, 2010; MELO *et al.*, 2013).

Dados disponíveis na literatura, referentes a caracterização de diferentes efluentes brutos oriundos da indústria de HPPC, demonstram a variabilidade de características físico-químicas e ecotoxicológicas dos efluentes gerados (Tabela 2).

A DQO trata-se do parâmetro mais usado para caracterização dos efluentes desse setor industrial, cujos valores foram reportados por todos os autores na literatura. A faixa de DQO apresentada na literatura corresponde a valores entre 285 e 36.000 mg/L, sendo que apenas 11,5% dos autores quantificaram DQO inferior a 1.000 mg/L para os efluentes e a maioria (53,8%) apresentou valores superiores a 5.000 mg/L.

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a concentração de carbono orgânico total (COT) foram outros parâmetros empregados por alguns autores para mensurar a matéria carbonácea do efluente. Os valores apresentados na literatura variam entre 12 e 7.200 mg/L de DBO e entre 377 e 2.011 mg/L de COT. Grande parte dos autores reportou valores de DBO (70,6%) e COT (75%) superiores a 1.000 mg/L para os efluentes gerados nas indústrias de HPPC.

A relação DBO/DQO foi empregada por alguns pesquisadores como um indicador de biodegradabilidade – aspecto importante para o tratamento desses efluentes – sendo reportados valores entre 0,003 e 0,46. Geralmente, quando a relação DBO/DQO de um efluente é igual ou superior a 0,5, considera-se facilmente tratável por processo biológico; entre 0,3 e 0,5 existe a demanda por processo primário de sedimentação; e por fim, caso essa relação seja inferior a 0,3, o efluente não pode ser imediatamente tratado por processo biológico, sendo necessária a utilização de outros processos de tratamento (METCALF & EDDY, 2003). Mais de 60% dos autores apresentaram valores inferiores a 0,30 para essa relação, o que demonstra que os efluentes desse segmento industrial tendem a ser pouco biodegradáveis.

Ressalta-se que, além da relação DBO/DQO, outros fatores devem ser considerados na avaliação da biodegradabilidade desses efluentes, tais como a concentração de surfactantes. Os surfactantes são substâncias tóxicas que ocasionam inibição de certos microrganismos, podendo tanto destruir a função e estrutura das membranas celulares, como também inibir a atividade de proteínas enzimáticas (ALLOUI *et al.*, 2013). Esse efeito não é desejável, haja vista que os microrganismos atuam no processo de degradação.

Tabela 2 - Características físico-químicas e ecotoxicológicas de efluentes brutos das indústrias de HPPC apresentadas na literatura

Descrição do efluente	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	DBO/ DQO	COT (mg/L)	O&G (mg/L)	SA (mg/L)	pH	Turb. (uT)	Cond. (mS/cm)	SST (mg/l)	Toxicidade	Referência
Efluente sintético da indústria de produtos de cuidados pessoais (linha de produção de xampu)	2.945	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	Ahammad <i>et al.</i> (2013)
Efluente da indústria de cosméticos	11.423	2.500	0,22	NI	600	3.148	6,8	NI	NI	250	NI	Aloui <i>et al.</i> (2013)
Efluente da indústria de cosméticos	7.000	NI	NI	NI	NI	NI	4,0	500	NI	NI	NI	Awad e Ghanyb (2013)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de creme, xampu, pó compacto e gel de banho)	2.888	NI	NI	NI	NI	150	6,3	1.200	1,5	964	NI	Bogacki <i>et al.</i> (2015)
Efluentes da indústria de cosméticos (linha de produção de pó compacto, sais de banho, sérum com antioxidantes, cremes com filtro UV, cremes corporais e xampus)	285-2.124	12-168	0,04-0,1	NI	NI	10-20	7,4-9,1	70-800	1,0-9,1	20-811	NI	Bogacki <i>et al.</i> (2017)
Efluente da indústria de cosméticos	18.250	1.211	0,07	NI	NI	3.900	5,6	NI	NI	2.230	NI	Bradai <i>et al.</i> (2012)
Efluente da indústria de cosméticos	9.825	3.150	0,32	NI	529	29	7,1	900	NI	1.310	NI	Comin (2017)
Efluente da indústria de cosméticos	420-2.800 ⁽¹⁾	140-933	NI	NI	NI	116-870	5,1-7,3	NI	0,9-2,4	0-760	NI	Dhouib <i>et al.</i> (2005)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de base líquida)	6.968	1.986	0,28	NI	75	NI	5,5	NI	4,0	38	NI	Ebrahiem <i>et al.</i> (2017)
Efluente da indústria de produtos de cuidados pessoais	2.276	1.056	0,46	NI	170	NI	7,5	NI	NI	406	NI	El-Gohary <i>et al.</i> (2010)
Efluente da indústria de cosméticos	9.340-16.660 ⁽¹⁾	1.000-1.700	NI	NI	NI	2.700-5.650	4,9-6,1	NI	2,4-2,9	600-3.740	NI	Friha <i>et al.</i> (2014)

Tabela 2 - Características físico-químicas e ecotoxicológicas de efluentes brutos das indústrias de HPPC apresentadas na literatura (continuação)

Descrição do efluente	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	DBO/ DQO	COT (mg/L)	O&G (mg/L)	SA (mg/L)	pH	Turb. (uT)	Cond. (mS/cm)	SST (mg/l)	Toxicidade	Referência
Efluente da indústria de cosméticos	1.042	NI	NI	NI	57	NI	5,4	800	2,9	22	NI	Giordanni (2017) e Reinehr (2017)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de base líquida)	15.339	5.760	0,38	NI	1.694	NI	7,2	NI	NI	650	NI	Marchetti (2014)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de batom, sérum, creme e filtro UV)	3.287	NI	NI	NI	NI	20	7,0	1.000	3,7	1.865	NI	Marcinowski <i>et al.</i> (2014)
Efluente da indústria de produtos capilares (linha de produção de xampus, condicionadores, óleos, loções, mousses e máscaras)	6.504-28.399	NI	NI	504-2.011 ⁽²⁾	622-6.235	NI	5,5-11,4	350-1.500	0,1-0,5	NI	CE50; 48 h <0,02-0,3% ou 333-5000 UT (Tox. aguda a <i>Daphnia similis</i>)	Melo (2016) e Melo <i>et al.</i> (2018)
Efluente da indústria de produtos capilares (linha de produção de xampus, condicionadores, máscaras hidratantes e vitaminas)	4.549	1.541	0,34	NI	NI	NI	5,5	NI	0,5	858	CE50; 48 h = 0,1-0,3% ou 313-1000 UT (Tox. aguda a <i>Daphnia similis</i>)	Melo <i>et al.</i> (2013)
Efluente da indústria de cosméticos	36.000	7.200	0,20	NI	1.700	NI	7,1	NI	0,9	8.000	NI	Monsalvo <i>et al.</i> (2014)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de filtro UV)	9.660	NI	NI	1.580	4.216	5	6,4	5.000	0,4	3.793	NI	Morais (2015)
Efluente sintético da indústria de cosméticos (produção de filtro UV)	5.123	NI	NI	377	310	5	5,7	5.000	0,4	675	NI	Morais (2015)

Tabela 2 - Características físico-químicas e ecotoxicológicas de efluentes brutos das indústrias de HPPC apresentadas na literatura (continuação)

Descrição do efluente	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	DBO/ DQO	COT (mg/L)	O&G (mg/L)	SA (mg/L)	pH	Turb. (UT)	Cond. (mS/cm)	SST (mg/l)	Toxicidade	Referência
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de batom, xampu, sérum, sabonete líquido e creme)	758-2.124	48-168	0,06-0,1	NI	58-258	15-20	7,4-9,1	70-800	1,0-2,6	129-811	NI	Naumczyk <i>et al.</i> (2013)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de sabonetes e xampus)	9.410-13.580	740-6.020	0,08-0,44	NI	520-800	3.000-4.500	5,1-6,3	3.000-3.500	1,2-1,5	4.490-5.370	NI	Naumczyk <i>et al.</i> (2017)
Efluente da indústria de produtos de cuidados pessoais (linha de produção de cremes dentais)	4.000–15.000	NI	NI	NI	NI	NI	6,0–8,0	NI	NI	80-160	NI	Oliveira <i>et al.</i> (2009)
Efluente da indústria de cosméticos	4.150	13	0,003	1.220	NI	NI	4,8	NI	0,9	NI	CI50 = 0,5% ou 200 equitox/m ³ (Toxicidade ao <i>Allivibrio fischeri</i>)	Perdigón-Melón <i>et al.</i> (2010)
Efluente da indústria de cosméticos	7.900-11.800	NI	NI	NI	1.420-2.000	NI	7,0-7,1	NI	NI	1.570-1.800	NI	Puyol <i>et al.</i> (2011)
Efluente da indústria de cosméticos	4.680	1.730	0,37	NI	41	NI	6,2	1.000	NI	200	NI	Silva (2016)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de batom, sérum, creme e filtro UV)	2.680	482	0,18	NI	97	260	NI	NI	NI	268	NI	Wiliński <i>et al.</i> (2017)
Efluente da indústria de cosméticos	2.180-2.810	1.550-1.740	NI	NI	NI	NI	7,9-8,4	NI	NI	108-141	NI	Zhang <i>et al.</i> (2015)
Faixa de valores	285-36.000	12-7.200	0,003-0,46	377-2.011	41-6.235	5-5.650	4,0-11,4	70-5.000	0,1-9,1	0-8.000		

Legenda: CE50 – Concentração efetiva a 50% dos organismos. CI50 – Concentração de inibição a 50% dos organismos. Cond. – Condutividade elétrica. COT – Carbono orgânico total. DBO – Demanda bioquímica de oxigênio. DQO – Demanda química de oxigênio. O&G – Óleos e graxas. SA – Surfactantes aniônicos. SST – Sólidos suspensos totais. Turb. – Turbidez. NI – Não informado. ⁽¹⁾ DQO solúvel. ⁽²⁾ Carbono orgânico dissolvido.

Em relação à concentração de óleos e graxas (O&G), sólidos suspensos totais (SST) e surfactantes (em termos de surfactantes aniônicos), foram apresentados na literatura valores máximos de 6.235 mg/L, 5.650 mg/L e 8.000 mg/L, respectivamente. Os valores de pH, turbidez e condutividade elétrica reportados para os efluentes da indústria de HPPC demonstram significativa variação, sendo a faixa de pH entre 4,0 e 11,4, de turbidez entre 50 e 5.000 uT e de condutividade elétrica entre 0,1 e 9,1 mS/cm.

Apesar dos efluentes da indústria de HPPC apresentarem potencial em ter elevada toxicidade, ocasionada pelos contaminantes que podem estar presentes em sua composição, existem poucos dados na literatura referentes a caracterização ecotoxicológica. Mesmo com a escassez de dados exposta, os valores apresentados por alguns autores demonstram o quão tóxicos esses efluentes podem ser. Perdigón-Melón *et al.* (2010) quantificaram a toxicidade de um efluente da indústria de cosméticos ao *Allivibrio fischeri* correspondente a 200 equitox/m³, sendo que a legislação vigente local (Madri, Espanha) determina um limite máximo de 25 equitox/m³ para o lançamento de efluentes. Melo *et al.* (2013, 2018) e Melo (2016) reportaram valores de toxicidade aguda de efluentes da indústria de produtos capilares a *Daphnia similis* entre 313 e 5.000 UT.

Embora os dados de caracterização disponíveis na literatura comprovem que, geralmente, os efluentes desse setor industrial apresentam elevada DQO e concentração de determinados poluentes, como O&G, SST e surfactantes, podem-se observar alguns casos em que essa regra não se aplica. Morais (2015) caracterizou um efluente da linha de produção de filtro UV com elevada DQO (9.660 mg/L) e elevada concentração de O&G (4.216 mg/L) e SST (3.793 mg/L), porém com reduzida concentração de surfactantes aniônicos (5 mg/L). Ebrahiem *et al.* (2017) reportaram 6.968 mg/L de DQO e 75 mg/L de óleos e graxas para efluente da linha de produção de base líquida. Esses exemplos, juntamente com a ampla variação da faixa de valores dos parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela 2, dão ênfase à significativa variação das características dos efluentes gerados nas indústrias de HPPC.

Considerando o potencial poluidor desses efluentes, é imprescindível que sejam tratados antes de seu lançamento nos corpos hídricos receptores. Atualmente, não existe legislação no país que estabeleça padrões de lançamento específicos para os efluentes desse setor industrial, porém existe a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama) nº 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, que deve ser tomada como referência no âmbito Federal. No Estado de Minas Gerais, a Deliberação Normativa Conjunta do Conselho Estadual de Política Ambiental e do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais (Copam/CERH-MG) nº 01, de 05 de

maio de 2008 (MINAS GERAIS, 2008) estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes no estado.

3.2 Tratamento dos efluentes gerados nas indústrias de HPPC

As estações de tratamento de efluentes operadas por processos biológicos são empregadas há mais de cem anos como infraestrutura de proteção ambiental. Os processos biológicos de tratamento de efluentes são aqueles que envolvem a atuação dos microrganismos, e podem ser aeróbios e anaeróbios, conforme a presença ou ausência de oxigênio. Dentre os métodos de tratamento biológico existentes, os processos aeróbios são os mais utilizados, especialmente o processo por lodos ativados. No tratamento de efluentes, os processos biológicos têm como objetivo a remoção ou redução da concentração de compostos orgânicos e inorgânicos (METCALF & EDDY, 2003; XIAO *et al.*, 2015).

Os sistemas biológicos apresentam menores custos para o tratamento de efluentes industriais do que os processos físico-químicos, porém existe a necessidade de avaliar se a biodegradabilidade do efluente indica potencial aplicação do tratamento biológico (TOBAJAS *et al.*, 2014). Além disso, a atividade biológica pode ser afetada por efeitos debilitantes oriundos de compostos tóxicos presentes no efluente a ser tratado, o que ocasiona a interrupção da operação de estações de tratamento de efluentes (XIAO *et al.*, 2015). Os surfactantes, por exemplo, em elevadas concentrações, podem deteriorar o sistema de tratamento, pela produção de espumas indesejáveis em biorreatores aerados e a inibição da atividade de microrganismos atuantes nos processos, de modo que a concentração desses compostos não deve exceder a 1.000 mg/L no tratamento biológico (ALLOUI *et al.*, 2009; DHOUIB *et al.*, 2005). Em sistemas de lodos ativados, pode ocorrer a adsorção de óleos e graxas na superfície do lodo, que limitam a transferência de substratos solúveis e oxigênio para a biomassa, o que implica em uma redução na taxa de conversão de substrato (EL-GOHARY *et al.*, 2010).

Como pode ser observado, as características típicas dos efluentes gerados nas indústrias desse setor podem impossibilitar seu tratamento por processos biológicos. Apesar disso, alguns pesquisadores estudaram diferentes processos biológicos para o tratamento de efluentes das indústrias de HPPC.

Os processos de tratamento biológico por reator anaeróbio em batelada sequencial com biofilme, reator anaeróbio em batelada sequencial e reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo foram estudados por Oliveira *et al.* (2009), Oliveira *et al.* (2010) e Puyol *et al.* (2011), respectivamente. Elevada eficiência de remoção da DQO (>90%) foi obtida para uma

ampla faixa de carga orgânica (1,8-9,4 g DQO/L.d) pelos processos anaeróbios estudados por Oliveira *et al.* (2009) e Puyol *et al.* (2011). Por outro lado, o tratamento de efluentes da linha de produção de xampus por reator anaeróbio em batelada sequencial, estudado por Oliveira *et al.* (2010), apresentou remoção da DQO com eficiência máxima de 77% para uma menor faixa de carga orgânica aplicada (0,25-0,75 g DQO/L.d). Apesar das eficiências obtidas, esses estudos demonstraram a necessidade de suplementação de nutrientes para manter a eficiência do tratamento, bem como a inibição de algumas fases do processo ocasionada pelos constituintes do efluente. Destaca-se também a dificuldade encontrada por Oliveira *et al.* (2009) em manter eficiência de remoção para carga orgânica mais elevada (12,0 g DQO/L.d).

Tobajas *et al.* (2014), Zhang *et al.* (2015) e Ahammad *et al.* (2013) estudaram processos tanto aeróbios, quanto anaeróbios/anóxicos. Tobajas *et al.* (2014) avaliaram o desempenho de um reator em batelada sequencial, operado sob diferentes condições aeróbias e anóxicas, alimentado com efluente de uma indústria de cosméticos, pré-tratado por processo físico-químico. Eficiências de remoção de 67% de COT e 74% da DQO foram obtidas com alternância de condições anóxicas e aeróbias, além de remoções de N e P superiores a 97% e 70%, respectivamente. Zhang *et al.* (2015) avaliaram a operação de sistema de tratamento combinado de reator anaeróbio compartimentado e filtro biológico aerado de fluxo ascendente, com carvão coque em pó como meio suporte e obtiveram elevadas eficiências de remoção de DQO (94,6-97,9%), DBO (97,3-98,9%), SST (83,2-91,3%), N-NH₄⁺ (95,9-99,4%) e P (89,6-94,5%).

Ahammad *et al.* (2013) avaliaram o desempenho de sete sistemas de tratamento de efluentes da linha de produção de xampus, sendo um aeróbio (reator de mistura completa sem reciclo), três anaeróbios (reator anaeróbio híbrido de fluxo ascendente com manta de lodo - HUASB; reator anaeróbio híbrido - AHR; e reator anaeróbio com agitação - AnCSTR) e três combinados (HUASB+aeróbio, AHR+aeróbio, AnCSTR-aeróbio). Os sistemas combinados apresentaram melhor performance para remoção da DQO (76,2-87,9%), além de consumo de energia até 69% menor que os sistemas aeróbios.

Embora os resultados apresentados pelos pesquisadores citados tenham demonstrado o potencial emprego de sistemas biológicos em condições anaeróbias e combinadas para o tratamento de efluentes das indústrias de HPPC, o desempenho dos processos estudados foi analisado apenas em termos de remoção da matéria orgânica carbonácea. Por outro lado, Dhouib *et al.* (2005) e Friha *et al.* (2014) avaliaram tanto a remoção de matéria orgânica carbonácea, quanto de surfactantes aniônicos durante o tratamento de efluentes da indústria de cosméticos por processo biológico avançado. Esses pesquisadores avaliaram a performance de

biorreator a membranas (MBR), constituído por processo biológico aeróbio e por processo avançado de separação por membranas de ultrafiltração.

Dhouib *et al.* (2005) potencializaram o tratamento por MBR inoculando-o com a bactéria *Citrobacter braakii*, capaz de degradar surfactantes aniônicos, sendo que a remoção desses compostos variou de 57 a 100% (remoção média de 94%), enquanto a eficiência de remoção da DQO correspondeu a 81%. Friha *et al.* (2014), mesmo sem inocular o reator com *C. braakii*, conseguiram obter eficiências de remoção de 98,1% dos surfactantes aniônicos e 83,7% da DQO. Todavia, esses estudos demonstraram dificuldade em manter elevada eficiência de remoção de surfactantes aniônicos quando houve aumento da concentração afluente, bem como efeitos indesejáveis de entupimento das membranas para cargas orgânicas elevadas.

O sistema de biorreator a membranas também foi usado por Monsalvo *et al.* (2014) como etapa subsequente ao tratamento físico-químico de efluente da indústria de produtos de cuidados pessoais. Com o emprego desses processos, a eficiência de remoção da DQO, DBO, SST e O&G foi superior a 98%. Além disso, a maioria dos compostos orgânicos detectados no efluente industrial (álcoois e ácidos orgânicos) foram removidos pelo processo de tratamento, sendo quantificado no permeado apenas algumas fragrâncias em concentração traço.

Outros pesquisadores avaliaram o desempenho de processos físico-químicos para o tratamento de efluentes gerados nas indústrias de HPPC. O processo de coagulação foi estudado por Aloui *et al.* (2013), El-Gohary *et al.* (2010) e Naumczyk *et al.* (2013, 2017). Os melhores resultados foram obtidos por Naumczyk *et al.* (2017), que determinaram as melhores condições de coagulação para diferentes amostras de efluente da linha de produção de sabonetes e xampus, e obtiveram eficiência de remoção da DQO entre 82,6 e 91,6%. Por outro lado, Naumczyk *et al.* (2013) e Aloui *et al.* (2013) obtiveram, em seus respectivos estudos, baixa eficiência de remoção da DQO (<40%).

O processo de coagulação também foi avaliado em conjunto com subsequente etapa flotação por ar dissolvido (DAF) pelos pesquisadores Bogacki *et al.* (2017), El-Gohary *et al.* (2010), Marchetti (2014), Naumczyk *et al.* (2017) e Wiliński *et al.* (2017). O desempenho do sistema de coagulação seguida de DAF foi analisado por Bogacki *et al.* (2017) para o tratamento de amostras de efluentes oriundos de diferentes linhas de produção, sendo que a remoção da DQO variou significativamente (entre 11,1 e 77,7%) conforme o coagulante utilizado e a linha de produção geradora do efluente. Os demais pesquisadores avaliaram o sistema de coagulação seguida de DAF em termos de remoção da DQO e obtiveram eficiências superiores a 77%.

Wiliński *et al.* (2017) compararam o processo de coagulação seguida de DAF com o de coagulação seguida de flotação por ozônio dissolvido (DOF) para o tratamento de um efluente

de indústria de cosméticos. Os sistemas apresentaram remoção similar de DQO (cerca de 81%) e SST (96,3%), além de remoção aproximada de surfactantes aniônicos (97,3% e 95,8%) e O&G (89,7% e 92,8%). Entretanto, o sistema de coagulação seguida de DOF apresentou eficiência de remoção de micropoluentes (96,3%), incluindo desreguladores endócrinos, ligeiramente melhor do que o sistema com DAF (93,8%).

Em outros estudos, a coagulação foi empregada em conjunto com POAs. Bogacki *et al.* (2015) analisaram o tratamento de um efluente de indústria de cosméticos por coagulação e processo Fenton, obtendo remoção de 87,7% da DQO, sendo que a coagulação contribuiu com 71,3% dessa eficiência. Perdígón-Melón *et al.* (2010) quantificaram redução de 96,7% do COT empregando o mesmo sistema combinado de tratamento, além da remoção de fenóis totais superior a 99%, redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade do efluente.

Adicionalmente, os pesquisadores Marcinowski *et al.* (2014) e Naumczyk *et al.* (2013) compararam o tratamento por coagulação combinada com três POAs diferentes: Fenton, foto-Fenton e H₂O₂/UV. Em ambos estudos, o processo de coagulação combinada com foto-Fenton apresentou melhor desempenho para remoção da DQO. Marcinowski *et al.* (2014) demonstraram também a efetividade do processo foto-Fenton para eliminação de substâncias contaminantes remanescentes no efluente pré-tratado por coagulação. Complementarmente, Naumczyk *et al.* (2013) constataram desempenho superior do sistema combinado de coagulação e processo foto-Fenton do que sistemas com etapa única de coagulação ou processo Fenton para o tratamento de um mesmo efluente da indústria de cosméticos.

Destaca-se que os processos que envolvem reações de Fenton consistem nos POAs mais investigados para o tratamento de efluentes das indústrias de HPPC, havendo outros pesquisadores que também avaliaram a performance desses processos. Conforme Bogacki *et al.* (2016), os POAs são promissores como métodos não convencionais de tratamento de efluentes constituídos por compostos potencialmente tóxicos, difíceis de serem degradados por processos biológicos, evidenciando o interesse em avaliar esses processos.

Bautista *et al.* (2007, 2014) e Bogacki *et al.* (2016) empregaram o processo Fenton para o tratamento de efluente da indústria de cosméticos, pré-tratado por processo físico-químico, e obtiveram eficiência de remoção de COT superior a 60%, remoção entre 75 e 80% da DQO e remoção de 84% da DQO, em seus respectivos estudos. Bogacki *et al.* (2016) constataram ainda a eliminação de mais de 30 compostos presentes no efluente, como bases e fragrâncias, após 30 min de operação do sistema de tratamento.

Os pesquisadores Naumczyk *et al.* (2013, 2017) e Morais (2015) empregaram o processo Fenton como etapa única de tratamento e obtiveram eficiências de remoção da DQO

entre 44,7 e 82,6%. Além do processo Fenton, Morais (2015) avaliou o desempenho do processo foto-Fenton para o tratamento de efluente da linha de produção de filtros UV e reportou melhor eficiência de remoção de DQO (98,3%), COT (96,2%) e fenóis totais (81,8%) para o segundo processo e remoções parecidas de O&G (>99%) e surfactantes aniônicos (>73%) para ambos processos. Elevada redução da DQO (95,5%) também foi obtida por Ebrahiem *et al.* (2017) no tratamento de efluente da indústria de cosméticos por processo foto-Fenton.

Ademais, Aloui *et al.* (2013) avaliaram o desempenho de um processo que envolveu reação de Fenton como etapa preliminar ao tratamento biológico. Esses pesquisadores empregaram o processo eletro-Fenton, seguido de procedimento biológico aeróbio com *C. braakii*, para o tratamento de um efluente de indústria de cosméticos com elevada carga de matéria orgânica, elevada concentração de surfactantes aniônicos e baixa biodegradabilidade. O processo eletro-Fenton possibilitou remoção superior a 80% da matéria orgânica e superior a 98% dos surfactantes aniônicos e aumentou a biodegradabilidade, viabilizando subsequente etapa de tratamento biológico. Após o processo biológico, as eficiências de remoção da DQO e dos surfactantes aniônicos aumentaram para 96,2 e 100%, respectivamente.

Embora os processos com reação de Fenton demonstrem potencial aplicação no tratamento de efluentes de indústrias de HPPC, dadas as eficiências reportadas na literatura, bem como o potencial emprego desses processos para remoção de compostos recalcitrantes e aumento da biodegradabilidade, segundo Poyatos *et al.* (2010), a produção de lodo com concentração de ferro se apresenta como principal desvantagem desse processo.

Ainda que em menor abundância, outros POAs também foram avaliados para o tratamento dos efluentes gerados por esse setor industrial. Bautista *et al.* (2010) avaliaram o emprego de oxidação catalítica com H_2O_2 como tratamento de um efluente de indústria de cosméticos, pré-tratado por processo físico-químico, com elevada carga de matéria orgânica e baixa biodegradabilidade. O processo apresentou cerca de 85% de eficiência de remoção da DQO e aumentou a biodegradabilidade – a relação DBO/DQO aumentou de 0,22 para 0,53. Awad e Ghanyb (2013) reportaram redução de 98% da DQO e 85% da turbidez de um efluente da indústria de cosméticos, tratado por processo de oxidação eletroquímica utilizando eletrodo modificado de IrO_2/Ti como ânodo e eletrodo de grafite como cátodo.

Os pesquisadores Silva (2016) e Comin (2017) reportaram menor eficiência de remoção da DQO (50% e 65%), ao empregarem processos de ozonização e de ozonização seguida por adsorção em carvão ativado, respectivamente, para o tratamento de efluente de indústria de cosméticos, pré-tratado por processo físico-químico. Boroski *et al.* (2009), por sua vez,

avaliaram o desempenho de um sistema composto por processo eletroquímico e POA para o tratamento terciário de efluente da indústria de produtos farmacêuticos e cosméticos, tratado por sistema biológico. O sistema constituiu de processo de eletrocoagulação com eletrodos de ferro, seguido de fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), com eficiência de remoção de 91% da DQO após processo eletrolítico e 97% após o POA.

Além de Boroski *et al.* (2009), outros pesquisadores também empregaram processos eletrolíticos para o tratamento de efluentes de indústria de cosméticos. Giordanni (2017) e Reinehr (2017) avaliaram o processo de eletrofloculação com eletrodos de ferro e alumínio, respectivamente, para o tratamento do mesmo efluente, obtendo eficiências parecidas de remoção da DQO (>60%), turbidez (>90%) e cor aparente (>90%). Entretanto, a eletrofloculação com eletrodos de ferro demonstrou ser mais eficiente na redução da concentração de O&G (85%) em relação ao processo com eletrodos de alumínio (21%).

Aloui *et al.* (2013) avaliaram o processo de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e de ferro, para o tratamento de um efluente de indústria de cosméticos com elevada concentração de matéria orgânica e surfactantes aniônicos e baixa biodegradabilidade. Tanto os eletrodos de alumínio quanto os de ferro possibilitaram redução da DQO superior a 70% e elevada remoção de surfactantes aniônicos (>95%). Entretanto, o processo realizado com eletrodos de alumínio acarretou em redução da biodegradabilidade, enquanto que os eletrodos de ferro ocasionaram seu aumento.

Há ainda os resultados reportados por Zhang *et al.* (2016), que empregaram processo de oxidação eletroquímica com eletrodos de aço inoxidável como tratamento terciário de efluente tratado biologicamente, para remoção de siloxanos remanescentes. O tratamento possibilitou remoção da concentração de siloxanos entre 30,2% e 93,3%, além de redução superior à 65% da DQO.

O resumo dos dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes gerados nas indústrias de HPPC é apresentado na Tabela 3. Nota-se que, apesar de existir sistemas que demonstram potencial aplicação para o tratamento desses efluentes, dadas as elevadas eficiências obtidas por vários pesquisadores, há necessidade de elucidar o desempenho dos processos para outros parâmetros, uma vez que grande parte dos sistemas de tratamento apresentados foram avaliados apenas em termos de remoção da matéria orgânica carbonácea.

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente sintético da indústria de produtos de cuidados pessoais (linha de produção de xampus), com DQO = 2.945 mg/L.	Tratamento biológico com reatores de operação em processo aeróbio, anaeróbio e combinado (anaeróbio-aeróbio).	Reatores aeróbios (mistura completa sem reciclo) operados com TRH de 2, 4 e 8 dias. Reator anaeróbio híbrido de fluxo ascendente com manta de lodo (HUASB) e reator anaeróbio híbrido (AHR) operados com TRH de 2 dias, ambos com reciclo. Reator anaeróbio de tanque agitado contínuo (AnCSTR) operados com TRH de 8 dias, sem reciclo. Reatores combinados com TRH de 6 dias para as configurações HUASB+aeróbio (4 + 2 dias) e AHR+aeróbio (4 + 2 dias); e de 10 dias para a configuração AnCSTR-aeróbio (8 + 2 dias).	Redução da DQO nos reatores aeróbios influenciada pelo TRH, sendo as eficiências de remoção de 39,8%, 58,8% e 68,7% para os TRH de 2, 4 e 8 dias, respectivamente. Remoção de 50,1%, 44,1% e 32,0% da DQO para os tratamentos por HUASB, AHR e AnCSTR. Melhor eficiência de remoção da DQO obtida para os sistemas combinados, sendo 87,9% para o HUASB+aeróbio, 86,8% para o AHR+aeróbio e 76,2% para o AnCSTR+aeróbio. O consumo de energia dos reatores combinados foi até 69% menor que nos sistemas aeróbios.	Ahammad <i>et al.</i> (2013)
Efluente da indústria de cosméticos, com elevada carga de matéria orgânica (DQO = 11.423 mg/L), elevada concentração de surfactantes aniônicos (3.148 mg/L) e baixa biodegradabilidade (DBO/DQO = 0,22).	- Coagulação. - Eletrocoagulação. - Processo eletro-Fenton seguido de tratamento biológico.	- Coagulação com emprego de cal (1 g/L) e sulfato de alumínio (3 g/L), pH 7,0, mistura a 70 rpm (30 min), seguida de 4 h de sedimentação. - Eletrocoagulação com eletrodos de Al e com eletrodos de Fe, realizada em diferentes densidades de corrente (0,50 A/dm ² , 1,25 A/dm ² e 2,5 A/dm ²), durante 1 h de eletrólise, distância de 1,5 cm entre os eletrodos e área superficial de 0,2 dm ² , sem ajuste de pH. - Processo eletro-Fenton realizado em diferentes densidades de corrente (0,5 A/dm ² , 1,25 A/dm ² e 2,5 A/dm ²), durante 1 h de eletrólise, distância de 1,5 cm entre os eletrodos de Fe e área superficial de 0,2 dm ² e concentração ótima de H ₂ O ₂ de 1 g/L em pH 4. Tratamento biológico aeróbio durante 48 h a 30 °C, utilizando a bactéria <i>Citrobacter braakii</i> como inóculo, pH ajustado para 7 e relação DQO/N ajustada para 20.	- Remoção de 53,3% da concentração de surfactantes aniônicos e 37,3% da DQO com processo de coagulação. Não houve melhoria em relação a biodegradabilidade (DBO/DQO = 0,21). - Remoção de surfactantes aniônicos superior a 95% e remoção de DQO superior a 70% para eletrocoagulação com densidade de corrente de 2,5 A/dm ² . Houve redução da biodegradabilidade quando o processo foi realizado com eletrodos de alumínio. Ao empregar os eletrodos de ferro, a biodegradabilidade aumentou (DBO/DQO = 0,58). - Processo eletro-Fenton com a densidade de corrente de 2,5 A/dm ² possibilitou as melhores eficiências de remoção da DQO (>80%) e surfactantes aniônicos (>98%), além do aumento da biodegradabilidade (DBO/DQO = 0,79). Eficiência de remoção de 73% da DQO e 100% dos surfactantes aniônicos durante etapa subsequente de tratamento biológico. Eficiência de remoção global da DQO e dos surfactantes aniônicos correspondente a 96,2 e 100%, respectivamente.	Aloui <i>et al.</i> (2013)

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC (continuação)

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente da indústria de cosméticos (DQO = 7.000 mg/L e turbidez = 500 uT).	Oxidação eletroquímica avançada.	Tratamento realizado com eletrodo modificado de IrO ₂ /Ti (ânodo) e eletrodo de grafite (cátodo), com adição de sulfato ferroso e cloreto de sódio. Condição ótima de tratamento em pH 3, com adição de 1 g/L de Fe ²⁺ e 0,1 g/L de NaCl.	Redução da DQO para 150 mg/L (98% de remoção) e da turbidez para 75 uT (85% de remoção).	Awad e Ghanyb (2013)
Efluente da indústria de cosméticos, pré-tratado por processo fisico-químico (DQO média = 2.720 mg/L).	Processo Fenton.	Melhor condição de tratamento em pH 3, concentração de Fe ²⁺ = 200 mg/L e relação de massa de H ₂ O ₂ /DQO = 2,12.	Redução de COT superior a 45% para a temperatura de 25 °C e superior a 60% para a temperatura de 50 °C.	Bautista <i>et al.</i> (2007)
Efluente da indústria de cosméticos, pré-tratado por processo fisico-químico, com elevada carga de matéria orgânica (DQO = 2.300 mg/L) e baixa biodegradabilidade (DBO/DQO = 0,22).	Oxidação catalítica com H ₂ O ₂ .	Condição ótima de tratamento a 85 °C para o catalisador Fe/γ-Al ₂ O ₃ , calcinado a 300 °C e com 4% de Fe. Tratamento em pH 2, a 1 atm e 4.400 mg/L de H ₂ O ₂ .	Eficiência de remoção da DQO em cerca de 85% e aumento da biodegradabilidade (DBO/DQO = 0,53) ao empregar Fe/γ-Al ₂ O ₃ como catalisador.	Bautista <i>et al.</i> (2010)
Efluente da indústria de cosméticos, pré-tratado por processo fisico-químico, com elevada carga de matéria orgânica (DQO = 2.376 mg/L).	Processo Fenton.	Tratamento em pH 3, a 20°C, concentração de Fe ²⁺ = 200 mg/L e relação de massa de H ₂ O ₂ /DQO correspondente ao valor estequiométrico teórico.	Remoção da DQO em 55% após 2 h de operação em batelada e remoção entre 75-80% após 4 h de operação contínua. Ambos sistemas de operação diminuíram a DQO para valores menores que o máximo permitido pela legislação vigente local, após 30 min de operação.	Bautista <i>et al.</i> (2014)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de creme, xampu, pó compacto e gel de banho), com DQO = 2.888 mg/L.	- Coagulação. - Processo Fenton.	- Coagulação com dose ótima de FeCl ₃ = 900 mg/L. - Processo Fenton com dose ótima de H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 3.000/1.000 mg/L em pH 3.	- Remoção de 66,4% da DQO com processo de coagulação. - Remoção de 87,7% da DQO com processo Fenton, sendo que a coagulação contribuiu com 71,3% da eficiência do tratamento.	Bogacki <i>et al.</i> (2015)

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC (continuação)

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de batom, xampu, sérum, sabonete líquido e creme), pré-tratado por processo físico-químico (DQO = 796 mg/L).	Processo Fenton com emprego de ferro comercial zero-valente (ZVI/H ₂ O ₂).	Condição ótima de tratamento em pH 3, dose de ZVI/H ₂ O ₂ correspondente a 1.500/1.600 mg/L, relação de massa de H ₂ O ₂ /DQO corresponde a 2:1.	Remoção de 84% da DQO após 120 min de operação. Eliminação de mais de 30 compostos presentes no efluente, como bases e fragrâncias, após 30 min de operação.	Bogacki <i>et al.</i> (2016)
Efluentes da indústria de cosméticos, de diferentes linhas de produção: 1) pó compacto, 2) sais de banho, 3) sérum com antioxidantes, 4) cremes com filtro UV e 5) cremes corporais e xampus, com DQO entre 285 mg/L e 2.124 mg/L.	Flotação por ar dissolvido acompanhada de coagulação.	Processo de tratamento em pH 7, com adição de coagulante durante mistura rápida (5 min) e adição de 12 mg/L de floculante durante mistura lenta (30 s). Flotação por ar dissolvido realizada com pressão de 6 bars.	Remoção de DQO com variação entre 11,1 e 77,7%, de acordo com o coagulante utilizado e a linha de produção geradora do efluente. Melhores resultados obtidos ao empregar Al ₂ (SO ₄) ₃ como coagulante para o efluente da linha de produção de cremes corporais e xampus.	Bogacki <i>et al.</i> (2017)
Efluente da indústria de produtos farmacêuticos e cosméticos, tratado por processo biológico (DQO = 1.753 mg/L).	Processo combinado de eletrocoagulação e fotocatalise heterogênea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV).	Eletrocoagulação com eletrodos de Fe, com 763 A/m ² de densidade de corrente, distância de 2,0 cm entre os eletrodos e área superficial de 31,25 cm ² . Condições ótimas de tratamento em pH 6,0 e 90 min de eletrólise. Processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV com condições ótimas de tratamento em pH 3, 4 h de irradiação, 0,25 g/L de TiO ₂ e 10 mmol/L de H ₂ O ₂ .	Remoção de 91% da DQO com processo de eletrocoagulação (DQO = 160 mg/L). Essa eficiência aumentou para 97% após processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV, de modo que a DQO do efluente tratado foi 50 mg/L.	Boroski <i>et al.</i> (2009)
Efluente da indústria de cosméticos, tratado por processo físico-químico, com elevada carga de matéria orgânica (DQO = 3.030 mg/L).	Ozonização, seguida por processo de adsorção com carvão ativado.	Ozonização com condição ótima em pH 7, com vazão de gás correspondente a 1 L/min, durante 1 h 30 min. Adsorção com condição ótima em pH 7, 30 min de tratamento e concentração de carvão ativado de 15 mg/L.	Remoção de 65% da DQO após os processos de tratamento.	Comin (2017)

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC (continuação)

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente da indústria de cosméticos, com DQO solúvel entre 420 e 2.800 mg/L e surfactantes aniônicos entre 116 e 870 mg/L.	Tratamento biológico por biorreator a membranas (MBR).	MBR composto por reator de tanque agitado contínuo (CSTR), inoculado com <i>C. braakii</i> , conectado a uma unidade externa de membrana tubular de ultrafiltração de fluxo cruzado. CSTR operado com TRH de 43,3 h e ultrafiltração com pressão transmembrana de 3,6 bars. Operação do MBR durante 60 dias, com carga de DQO entre 600 e 1.500 mg/L.d.	Remoção de surfactantes aniônicos variou de 57 a 100% (remoção média de 94%), com concentração entre 0 e 40 mg/L após o tratamento. Eficiência de remoção da DQO pelo MBR de 81%.	Dhouib <i>et al.</i> (2005)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de base líquida), com DQO = 6.968 mg/L.	Processo foto-Fenton.	Condição ótima do processo: 40 min de irradiação, pH 3, dose de 1 mg/L de H ₂ O ₂ e 0,75 g/L de Fe(II) e Fe(III).	Eficiência de remoção de 95,5% da DQO.	Ebrahiem <i>et al.</i> (2017)
Efluente da indústria de produtos de cuidados pessoais, com: DQO = 2.276 mg/L, DBO = 1.056 mg/L, e O&G = 169,7 mg/L.	- Coagulação seguida de sedimentação (C/S). - Coagulação seguida de flotação por ar dissolvido (C/DAF).	- Processo C/S com adição de cal e diferentes coagulantes, sendo as condições ótimas para cada: 1) FeCl ₃ : dose de 600 mg/L em pH 8,23, 2) alume: dose de 700 mg/L em pH 6,9 e 3) FeSO ₄ : dose de 850 mg/L em pH 9,1. - Processo C/DAF realizado com adição de cal e diferentes coagulantes (FeCl ₃ , alume e FeSO ₄). Pressão de 10 bars.	- Na C/S, remoção máxima da DQO obtida com cloreto férrico, sulfato ferroso e alumínio corresponde a: 75,8%, 77,5% e 76,7%. Eficiência de remoção de DBO entre 74,1 e 78,7% e de O&G entre 75,8 e 76,4%. - Na C/DAF, remoção maior de DQO ao empregar alume (77,5%), seguida por FeCl ₃ (71,6%) e FeSO ₄ (67,7%). Eficiência de remoção de DBO entre 76,2 e 77,1% e de O&G entre 72,0 e 78,6%. Menor custo de implantação e operação em comparação com processo de C/S.	El-Gohary <i>et al.</i> (2010)

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC (continuação)

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente da indústria de cosméticos, com DQOs entre 9.340 e 16.660 mg/L e concentração de surfactantes aniônicos entre 2.700 e 5.650 mg/L.	Tratamento biológico por biorreator a membranas (MBR).	MBR com módulo submerso de membranas planas de ultrafiltração de fluxo cruzado, equipado com sistema de aeração para evitar entupimento das membranas. Pressão transmembrana de 70-350 mbar. Operação do MBR durante 205 dias, com variação da carga orgânica de 0,25 a 2 g DQO/L.d, sendo a carga de 1,52 g DQO/L.d a melhor condição de operação, com TRH de 27 h.	Remoção de 83,7% da DQO e 98,1% da concentração de surfactantes aniônicos (permeado com concentração de 30,72 mg/L de surfactantes aniônicos após período operacional) para as condições ótimas do processo. Carga orgânica elevada tem grande efeito na incrustação da membrana e, conseqüentemente, na eficiência do tratamento.	Friha <i>et al.</i> (2014)
Efluente da indústria de cosméticos (DQO = 1.042 mg/L, O&G = 57 mg/L, turbidez = 800 uT, cor aparente = 9000 uC, absorvância a 350 nm = 0,568).	Eletrofloculação.	Eletrofloculação com eletrodos de Fe, distância de 1,0 cm entre os eletrodos e área útil superficial de 25 cm ² . Condição ótima de operação: 996 A/m ² de densidade de corrente e 29,54 min de eletrólise.	Remoção de 61% da DQO, 85% da concentração de O&G, 92% da turbidez, 94% da cor aparente e 93% da absorvância (350 nm). Concentração de ferro residual (45,64 mg/L) acima do valor máximo permitido pela Resolução Conama nº 430/2011.	Giordanni (2017)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de base líquida), com DQO = 19.325 mg/L.	Flotação por ar dissolvido.	Processo realizado com 0,5 mL/L de biopolímero Ecofloc 50 MX e 150 mg/L de sulfato de alumínio (separados e misturados).	Melhor eficiência de remoção da DQO para o processo realizado somente com biopolímero (90,3%).	Marchetti (2014)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de batom, sérum, creme e filtro UV), com DQO = 3.287 mg/L e concentração de SST = 1.865 mg/L.	Coagulação seguida de diferentes POAs: - Processo H ₂ O ₂ /UV. - Processo Fenton. - Processo foto-Fenton.	Coagulação em pH 6, durante 15 min de mistura (5 min em mistura rápida e 10 min em mistura lenta), dose ótima de 200 mg/L FeCl ₃ . - Processo H ₂ O ₂ /UV realizado durante 120 min, com dose ótima de H ₂ O ₂ = 1.200 mg/L. - Processo Fenton realizado em pH 3, durante 120 min, com as condições ótimas: dose H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1.200/500 mg/L e relação de massa de H ₂ O ₂ /DQO = 1,5. - Processo foto-Fenton realizado em pH 3, durante 120 min, com as condições ótimas: dose H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1.000/100 mg/L e relação de massa de H ₂ O ₂ /DQO = 1,25.	Redução da DQO para 792 mg/L após coagulação (39,4% de remoção), sendo 31,5% de remoção de SST. - Eficiência de remoção de 47% da DQO após H ₂ O ₂ /UV. - Eficiência de remoção de 72% da DQO após processo Fenton. - Eficiência de remoção de 74% da DQO após processo foto-Fenton e remoção de 99% das substâncias contaminantes remanescentes no efluente pré-tratado por coagulação.	Marcinowski <i>et al.</i> (2014)

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC (continuação)

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente da indústria de produtos capilares (linha de produção de xampu, condicionador, máscara hidratante e vitaminas), com DQO média de 4.549 mg/L, DBO média de 1.541 mg/L e toxicidade aguda a <i>Daphnia similis</i> (313-1.000 UT).	Processos físico-químicos.	Tratamento composto por processos físico-químicos de equalização, separação de óleo-água, coagulação/floculação, sedimentação e filtração em carvão ativado/areia. Sistema projetado para vazão de 500 L/h, porém operado com vazão aproximadamente três vezes maior, devido aumento da demanda de produção.	Remoção média de 38% da DQO e 3% da DBO. Concentração média de 42 mg/L de surfactantes aniônicos após o tratamento. Toxicidade aguda a <i>Daphnia similis</i> (CE50; 48 h = 0,1-0,4% ou 244-667 UT) e toxicidade crônica a <i>Ceriodaphnia dubia</i> (CEO; 8 d = 0,1-0,3% ou 400-1.000 UT) e a <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (CI25; 72 h = 0,05-0,3% ou 379-1.992 UT) identificadas após o tratamento.	Melo <i>et al.</i> (2013)
Efluente de duas indústrias de produtos capilares, com elevada DQO (entre 6.500 e 28.400 mg/L), O&G, turbidez e toxicidade aguda a <i>Daphnia similis</i> (CE50; 48 h <0,02-0,3% ou 333-5.000 UT).	<p>- Processos de coagulação/floculação: coagulação/floculação/sedimentação (CFS) e coagulação/floculação/flotação por ar dissolvido (CFF).</p> <p>- Processos de separação por membranas.</p> <p>- Adsorção com carvão ativado em pó.</p>	<p>- Processos de coagulação/floculação realizados com sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio como coagulantes e polímeros catiônicos e aniônicos como aditivos de floculação. CFS com mistura por 60 s a 120 rpm, seguida de floculação por 15 min a 50 rpm e sedimentação por 45 min. CFF com saturação do líquido fixada a 5 bars por 15 min e condições de mistura e floculação similares as da CFS.</p> <p>- Processos de separação por membranas realizados por ultrafiltração (UF) em membranas de fibra oca em módulo submerso a 0,5 bar; UF em membranas tubulares a 10 bar; e nanofiltração (NF) em membranas tubulares a 10 bar.</p> <p>- Adsorção com carvão ativado em pó realizada com efluentes tratados por CFS, CFF e processos de separação por membranas. Concentração de carvão ativado em pó entre 50 e 300 g/L.</p>	<p>Processos de coagulação/floculação e separação por membranas com remoção eficiente de turbidez (>99%) e O&G (>99%), mas com pouco efeito na remoção de matéria orgânica dissolvida. Remoção da DQO entre 68 e 69% e redução de parte da toxicidade aguda (CE50; 48 h = 10-69%) após processos de coagulação/ floculação. Remoção da DQO entre 67 e 92% após separação por membranas. Eliminação da toxicidade aguda obtida apenas após UF com membranas de fibra oca em módulo submerso para os efluentes de uma das indústrias, porém com toxicidade crônica a <i>Ceriodaphnia dubia</i> (CI50; 168 h = 5,0%). UF com membranas tubulares e NF produziram filtrados com toxicidade aguda residual (CE50; 48 h = 2-21%) igual ou superior que os efluentes tratados por processos de coagulação. Adsorção com eficiência de remoção de até 90% da DQO solúvel remanescente dos processos de coagulação/floculação e separação por membranas, mas sem efeito de eliminação da toxicidade aguda, possivelmente devido a presença de carvão ativado ou substâncias lixiviadas nos efluentes tratados.</p>	Melo <i>et al.</i> (2018)

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC (continuação)

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente da indústria de cosméticos, com DQO = 36.000 mg/L, DQO solúvel = 23.600 mg/L, DBO = 7.200 mg/L, SST = 8.000 mg/L e O&G = 1.700 mg/L.	Pré-tratamento físico-químico (coagulação, neutralização, floculação e flotação) e tratamento biológico por biorreator a membranas (MBR).	Pré-tratamento com uso de cloreto de polialumínio, hidróxido de sódio e floculante catiônico. MBR com tanque biológico com TRH de 2,5 d, em regime intermitente. Operação com módulo de ultrafiltração com fluxo médio de permeado de 12 L/m ² .h e pressão transmembrana de cerca de 272 mbar.	Significante remoção de DQO (85%), sólidos suspensos (84%) e O&G (86%) com processo de pré-tratamento físico-químico. Remoção da DQO, DBO, sólidos suspensos e O&G superior a 98% após MBR, sendo que a maioria dos compostos orgânicos traços foram removidos.	Monsalvo <i>et al.</i> (2014)
Efluente sintético da linha de produção de filtro solar (DQO = 5.123 mg/L, COT = 377 mg/L, O&G = 310 mg/L, surfactantes = 5 mg/L, fenóis totais = 2,0 mg/L).	- Processo Fenton (efluente sintético).	- Processo Fenton realizado com as condições ótimas: 22,12 mg/L de Fe ²⁺ , 500 mg/L de H ₂ O ₂ e pH 4.	- Eficiências de remoção para o efluente sintético tratado por processo Fenton: 82,6% de DQO, 91,5% de COT, 99,7% de O&G, 73,1% de surfactantes e 64,7% de fenóis totais.	Morais (2015)
Efluente real da linha de produção de filtro solar (DQO = 9.660 mg/L, COT = 15.800 mg/L, O&G = 4.216 mg/L, surfactantes = 5 mg/L, fenóis totais = 5,4 mg/L).	- Processo foto-Fenton (efluente real).	- Processo foto-Fenton realizado com as condições ótimas: 110 mg/L de Fe ²⁺ , 700 mg/L de H ₂ O ₂ e pH 4,5.	- Eficiências de remoção para o efluente real tratado por processo foto-Fenton: 98,3% de DQO, 96,2% de COT, 99,3% de O&G, 73,1% de surfactantes e 81,9% de fenóis totais.	
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de sabonetes e xampus). Avaliou-se o tratamento de três amostras de efluentes, com elevada carga de matéria orgânica: 1) DQO = 13.160 mg/L; 2) DQO = 13.580 mg/L; e 3) DQO = 9.410 mg/L.	- Coagulação seguida de sedimentação (C/S). - Coagulação seguida de flotação por ar dissolvido (C/DAF). - Processo Fenton.	- Condição ótima de C/S para cada efluente: 1) 800 mg/L de FeCl ₃ , pH 6; 2) 6 mL/L de Al 1019, pH 7; e 3) 5 mL/L de Al 3010, pH 7. - C/DAF: Coagulação em pH 7, 5 min de mistura rápida, adição de 12 mg/L de floculante durante 30 s (mistura lenta). DAF realizada com 0,6 MPa. Condição ótima obtida com adição do coagulante Al 3010 e recirculação de efluente durante o processo. - Processo Fenton em pH 3, com condição de operação para cada efluente: 2) dose de H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 12,5/4 g/L e 3) dose de H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 13/5 e 10/4 g/L.	- Eficiência máxima de remoção da DQO dos efluentes após C/S: 1) 88,2%, 2) 91,6%; e 3) 82,6%. - Eficiência máxima de remoção da DQO dos efluentes após C/DAF: 1) 82,3%, 2) 87,3%; e 3) 78,8%. - Eficiência máxima de remoção da DQO dos efluentes após processo Fenton: 2) 64,0% e 3) 72,7%.	Naumczyk <i>et al.</i> (2017)

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC (continuação)

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de batom, xampu, sérum, sabonete líquido e creme), sendo três amostras com elevada carga de matéria orgânica e baixa biodegradabilidade: A) DQO = 1507 mg/L DBO/DQO = 0,1 B) DQO = 758 mg/L DBO/DQO = 0,06 C) DQO = 2124 mg/L DBO/DQO = 0,08.	- Coagulação.	- Condições ótimas de coagulação para os efluentes: A) 100 mg/L de FeCl ₃ em pH 9; B) 75 mg/L de FeCl ₃ em pH 9; e C) 1,0 mL/L de F3 em pH 6.	- Eficiência de remoção da DQO dos efluentes após coagulação: A) 74,0%, B) 32,2% e C) 72,0%.	Naumczyk <i>et al.</i> (2013)
	- Processo Fenton.	- Processo Fenton realizado em pH 3, durante 60 min, com as doses ótimas de H ₂ O ₂ /Fe(II) para os efluentes: A) 1.500/190 mg/L; B) 760/90 mg/L; e C) 2.125/265 mg/L.	- Eficiência de remoção da DQO dos efluentes após processo Fenton: A) 75,1%, B) 44,7% e C) 68,1%.	
	- Coagulação e processo Fenton.	- Coagulação realizada com 100 mg/L de FeCl ₃ em pH 6 e processo Fenton realizado em pH 3, durante 60 min, com as doses ótimas de H ₂ O ₂ /Fe(II) para os efluentes: A) 435/55 mg/L; 600/75 mg/L; e C) 640/105 mg/L.	- Eficiência de remoção da DQO dos efluentes após coagulação e processo Fenton: A) 74,9%, B) 50,1% e C) 84,8%.	
	- Coagulação e processo foto-Fenton.	- Coagulação realizada com 100 mg/L de FeCl ₃ em pH 6 e processo foto-Fenton realizado em pH 3, durante 60 min, com as doses ótimas de H ₂ O ₂ /Fe(II) para os efluentes: A) 435/45 mg/L; B) 600/60 mg/L; e C) 640/65 mg/L.	- Eficiência de remoção da DQO dos efluentes após coagulação e processo foto-Fenton: A) 92,4%, B) 62,8% e C) 90,2%.	
	- Coagulação e processo H ₂ O ₂ /UV.	- Coagulação realizada com 100 mg/L de FeCl ₃ em pH 6 e processo H ₂ O ₂ /UV realizado durante 60 min, com as doses ótimas de H ₂ O ₂ para os efluentes: A) 1.300 mg/L; B) 1.800 mg/L; e C) 1.900 mg/L.	- Eficiência de remoção da DQO dos efluentes após coagulação e H ₂ O ₂ /UV: A) 83,8%, B) 36,2% e C) 80,9%.	
Efluente da indústria de produtos de cuidados pessoais (linha de produção de cremes dentais), com DQO entre 4.000 e 15.000 mg/L.	Tratamento biológico por reator anaeróbio em batelada sequencial com biofilme (AnSBBR).	AnSBBR contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano e equipado com um tubo de sucção, operado em diferentes condições de carga orgânica (3,1-12 g DQO/L.d), suplementação de nutrientes (sacarose, ureia, metais traço) e alcalinidade, e diferentes estratégias de alimentação (variação do volume e tempo de alimentação).	Remoção estável e eficiente (>90%) para carga orgânica entre 3,1 e 9,4 g DQO/L.d, com reator suplementado com nutrientes e alcalinidade, em diferentes condições de alimentação. Dificuldade em manter eficiência de remoção para carga orgânica mais elevada (12,0 g DQO/L.d). Redução da eficiência, dependendo da estratégia de alimentação empregada, para carga orgânica de cerca de 9,0 g DQO/L.d, com suplementação de alcalinidade.	Oliveira <i>et al.</i> (2009)

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC (continuação)

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente sintético da indústria de produtos de cuidados pessoais (linha de produção de xampu).	Tratamento biológico por reator anaeróbio em batelada sequencial (ASBR).	ASBR contendo biomassa granular, operado em ciclos com duração de 8, 12 e 24 h, com cargas volumétricas orgânicas aplicadas (AVOL) de 0,75, 0,50 e 0,25 g DQO/L.d e tratamento de 2,0 L por ciclo.	Aumento da duração do ciclo resultou em melhoria da eficiência para AVOL constante, obtendo-se 77% para 24 h e 69% para 8 h. Diminuição da eficiência para menores AVOL, em função do aumento da duração do ciclo, devido à falta de substrato no meio.	Oliveira <i>et al.</i> (2010)
Efluente da indústria de cosméticos, com DQO = 4.150 mg/L, COT = 1.220 mg/L, toxicidade a <i>Allivibrio fischeri</i> (CE50 = 0,5% ou 200 equitox/m ³), DBO/DQO = 0,003 e fenóis totais = 20 mg/L.	Coagulação-processo Fenton.	Coagulação realizada com FeSO ₄ e cal em pH ≥ 8, sendo 5 min de mistura rápida, 30 min de mistura lenta e 10 min de sedimentação. Subsequente processo Fenton para aproveitamento da concentração de ferro dissolvido remanescente, em pH 2,7 e dose de 2 g/L de H ₂ O ₂ .	Redução da concentração de COT para 40 mg/L (96,7% de remoção) e de fenóis totais para 0,1 mg/L (99,5% de remoção), além da redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade (DBO/DQO = 0,37).	Perdigón-Melón <i>et al.</i> (2010)
Efluente da indústria de cosméticos, decantado por 24 h (DQO = 3.800-8.100 mg/L e SST = 510-1.070 mg/L).	Tratamento biológico por reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB).	UASB operado com TRH de 24 h, para diferentes cargas orgânicas, com suplementação de nutrientes e bicarbonato de sódio.	Elevadas eficiências de remoção de DQO e SST (até 95% e 85%, respectivamente) foram alcançadas em uma ampla faixa de carga orgânica (1,8 a 9,2 g DQO/L.d).	Puyol <i>et al.</i> (2011)
Efluente da indústria de cosméticos (DQO = 1.042 mg/L, O&G = 57 mg/L, turbidez = 800 uT, cor aparente = 9000 uC, absorvância a 350 nm = 0,568).	Eletrofloculação.	Eletrofloculação com eletrodos de Al, distância de 1,0 cm entre os eletrodos e área útil superficial de 25 cm ² . Condição ótima de operação: 1.672 A/m ² de densidade de corrente e 18,98 min de eletrólise.	Remoção de 66% da DQO e 21% da concentração de O&G; e remoção superior a 90% para a turbidez e 97% para os parâmetros cor aparente e absorvância (350 nm).	Reinehr (2017)
Efluente da indústria de cosméticos, tratado por processo físico-químico (DQO = 3.540 mg/L).	Ozonização.	Ozonização com condição ótima em pH 7, com vazão de gás correspondente a 1 L/min, durante 2 h.	Remoção de 50% da DQO com processo de ozonização.	Silva (2016)

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC (continuação)

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente da indústria de cosméticos, pré-tratado por processo físico-químico, com as características: DQO = 3.220 mg/L, COT = 825 mg/L, microtoxicidade aguda a <i>Allivibrio fischeri</i> = 18, 5 UT (5 min).	Tratamento biológico por reator em batelada sequencial (SBR).	SBR operado com ciclos de 8 h e diferentes TRH (2; 3,5; 5; 6,5; 8 e 9,5 d), com carga orgânica entre 0,2 e 0,9 kg DQO/kg SS.d. Suplementação de nitrogênio, fósforo e nutrientes. Avaliação de quatro sequências com diferentes condições aeróbias e anóxicas.	TRH de 5 d proporcionou maior remoção de COT e COD, independente da sequência usada. Alternância de condições anóxicas e aeróbias aumentaram significativamente a remoção de matéria orgânica e nutrientes. Eficiências de remoção de 67% do COT e 74% da DQO foram obtidas com sequência que inclui dois estágios anóxicos de 1 h no começo e no fim do ciclo. Remoção de N e P superior a 97% e 70%, respectivamente, com condições anóxicas inclusas no ciclo.	Tobajas <i>et al.</i> (2014)
Efluente da indústria de cosméticos (linha de produção de batom, sérum, creme e filtro UV), com DQO = 2.680 mg/L, SST = 268 mg/L, surfactantes aniônicos = 260 mg/L, O&G = 97 mg/L e presença de diferentes micropoluentes, incluindo desreguladores endócrinos.	Coagulação seguida de flotação por ar dissolvido (DAF) e de flotação por ozônio dissolvido (DOF)	Coagulação realizada com diferentes coagulantes (12 a base de alumínio e um a base de ferro) em pH 7, adicionados durante mistura rápida (5 min a 400 rpm) e posterior adição de floculante aniônico durante mistura lenta (30 s a 40 rpm). DAF realizada com saturação de ar em 4 bar e DOF realização com saturação de ozônio em 4 bar.	Melhor eficiência obtida ao empregar os coagulantes Al 3010 e Al 6010, sendo que o Al 3010 demonstrou ser um pouco melhor. DAF e DOF apresentaram remoção similar de DQO (81% e 81,3%, respectivamente) e SST (ambas com remoção de 96,3%), e remoção aproximada de surfactantes aniônicos (97,3% e 95,8%) e O&G (89,7% e 92,8%). DOF apresentou melhor eficiência de remoção de micropoluentes (96,3%), incluindo os desreguladores endócrinos, do que a DAF (93,8%).	Wiliński <i>et al.</i> (2017)
Efluente da indústria de cosméticos, com DQO = 2.180-2.810 mg/L, DBO = 1.550-1.740 mg/L, SST = 108-141 mg/L, N-NH ₄ ⁺ = 356-418 mg/L, P = 1,77-9,23 mg/L e elevada biodegradabilidade (DBO/DQO > 0,50).	Tratamento biológico combinado (anaeróbio/aeróbio).	Sistema combinado de reator anaeróbio compartimentado (ABR) e filtro biológico aerado de fluxo ascendente (UBAF), com carvão coque em pó como meio suporte.	ABR com eficiência de remoção da DQO superior a 90% para o TRH de 48 h e carga orgânica de 2,0 g DQO/L.d. Remoção da DQO entre 69,5 e 82,6% na unidade de UBAF, ao empregar carvão coque em pó com diâmetro de 0,5-1,0 mm e relação gás:água de 7:1. Eficiências de remoção para o sistema combinado (ABR + UBAF): DQO = 94,6-97,9%, DBO = 97,3-98,9%, SST = 83,2-91,3%, N-NH ₄ ⁺ = 95,9-99,4% e P = 89,6-94,5%.	Zhang <i>et al.</i> (2015)

Tabela 3 - Resumo de dados apresentados em pesquisas sobre tratamento de efluentes das indústrias de HPPC (continuação)

Efluente	Processo de tratamento	Especificações do processo	Eficiência do processo	Referência
Efluente da indústria de cosméticos, tratado por processo biológico (DQO = 33,7-114,5 mg/L e presença dos siloxanos D6, L14, L15 e L16).	Oxidação eletroquímica avançada.	Tratamento realizado com eletrodos de aço inoxidável, separados por 1 cm de distância. Condição ótima de tratamento: densidade de corrente = 20 mA/cm ² e tempo de oxidação = 20 min.	Remoção superior a 65% da DQO e remoção da concentração de siloxanos entre 30,2% e 93,3%.	Zhang et al. (2016)

Legenda: ABR – Reator anaeróbio compartimentado. AHR – Reator anaeróbio híbrido. AnCSTR – Reator anaeróbio de tanque agitado contínuo. AnSBBR – Reator anaeróbio em batelada sequencial com biofilme. ASBR – Reator anaeróbio em batelada sequencial. AVOL – Carga volumétrica orgânica aplicada. C/DAF – Coagulação seguida de flotação por ar dissolvido. C/S – Coagulação seguida de sedimentação. CE50 – Concentração efetiva a 50% dos organismos. CEO – Menor concentração de efeito observado. CFF – Coagulação/floculação/flotação por ar dissolvido. CFS – Coagulação/floculação/sedimentação. CI25 – Concentração de inibição a 25% dos organismos. CI50 – Concentração de inibição a 50% dos organismos. COT – Carbono orgânico total. CSTR – Reator de tanque agitado contínuo. DAF – Flotação por ar dissolvido. DBO – Demanda bioquímica de oxigênio. DOF – Flotação por ozônio dissolvido. DQO – Demanda química de oxigênio. DQOs – Demanda química de oxigênio solúvel. HUASB – Reator anaeróbio híbrido de fluxo ascendente com manta de lodo MBR – Biorreator a membranas. NF – Nanofiltração. O&G – Óleos e graxas. POAs – Processos oxidativos avançados. SBR – Reator em batelada sequencial. SST – Sólidos suspensos totais. TRH – Tempo de retenção hidráulica. UASB – Reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo. UBAF – Filtro biológico aerado de fluxo ascendente. UF – Ultrafiltração.

Adicionalmente, somente os pesquisadores Marcinowski *et al.* (2014), Monsalvo *et al.* (2014), Wiliński *et al.* (2017) e Bogacki *et al.* (2016) verificaram em seus processos de tratamento a remoção de compostos poluentes, tais como fragrâncias, e apenas Dhouib *et al.* (2005), Aloui *et al.* (2013), Friha *et al.* (2014), Morais (2015) e Wiliński *et al.* (2017) avaliaram a eficiência de remoção de surfactantes, dificultando a ponderação da efetividade dos processos de tratamento na remoção de compostos potencialmente tóxicos presentes nos efluentes.

Ao mesmo tempo, demanda-se a avaliação dos sistemas de tratamento em relação a redução da toxicidade dos efluentes gerados nessas indústrias a níveis aceitáveis, uma vez que a toxicidade remanescente pode impactar negativamente a qualidade da água dos corpos receptores, representando ameaça à biota aquática (MELO *et al.*, 2013). Complementarmente, a análise de compostos individuais não permite a interpretação adequada dos efeitos de toxicidade, que são influenciados por relações aditivas, sinérgicas e antagônicas entre os compostos em mistura (PERDIGÓN-MELÓN *et al.*, 2010).

Além disso, dados apresentados por Melo *et al.* (2018) demonstram que a elevada redução de parâmetros físico-químicos pelo processo de tratamento não implica em um efluente tratado isento de causar efeitos tóxicos ao ser lançado no ambiente aquático. Esses pesquisadores empregaram processos de coagulação/floculação e separação por membranas para tratar efluentes de duas indústrias de produtos capilares com elevada toxicidade aguda a *Daphnia similis* (CE50; 48 h <0,02-0,3%). Os processos removeram eficientemente a turbidez (>99%) e O&G (>99%) e os efluentes tratados exibiram teor de matéria orgânica dissolvida semelhante. Os processos de coagulação/floculação reduziram parte da toxicidade aguda (CE50; 48 h = 10-69%), enquanto que houve eliminação da toxicidade aguda do efluente de uma das indústrias após ultrafiltração com membranas de fibra oca em módulo submerso, porém com toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia* (CI50; 168 h = 5,0%). Entretanto, a ultrafiltração com membranas tubulares e a nanofiltração produziram filtrados com toxicidade aguda residual (CE50; 48 h = 2-21%) igual ou superior à dos efluentes tratados por processos de coagulação/floculação. Subsequentemente, realizou-se tratamento por adsorção em carvão ativado em pó, que possibilitou remoção de até 90% da DQOs remanescente dos processos de coagulação/floculação e separação por membranas, porém sem efeito de eliminação da toxicidade aguda, possivelmente devido a presença de carvão ativado ou substâncias lixiviadas nos efluentes tratados.

O mesmo demonstra os dados apresentados por Perdigón-Melón *et al.* (2010), que avaliaram o tratamento combinado de coagulação e processo Fenton para efluente de indústria

de cosméticos, com toxicidade a *Allivibrio fischeri* (CI50 = 0,5%). Posteriormente à etapa de coagulação, quantificou-se toxicidade remanescente (CI50 = 53,6%), a qual foi reduzida para uma CI50 desprezível, não passível de ser quantificada, somente após o processo Fenton.

Não obstante, Melo *et al.* (2013) evidenciaram a importância do controle do sistema de tratamento de efluentes gerados nas indústrias de HPPC para que não ocorra o lançamento de efluentes extremamente tóxicos no ambiente aquático. Os pesquisadores avaliaram a eficiência de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de produtos capilares de pequeno porte, composta por operações físico-químicas. Constatou-se que o efluente tratado apresentava concentrações de matéria orgânica, sólidos suspensos e surfactantes acima dos limites de lançamento exigidos pela legislação vigente, além de elevada toxicidade aguda a *Daphnia similis* (CE50; 48 h = 0,1-0,4%) e toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia* (CEO; 8 d = 0,1-0,3%) e *Pseudokirchneriella subcapitata* (CI25; 72 h = 0,05-0,3%), indicando necessidade de otimização e controle do processo de tratamento.

Outro aspecto que pode ser evidenciado pelos dados apresentados na Tabela 3 consiste na discrepância entre as eficiências de remoção obtidas para um mesmo processo de tratamento, como no caso dos processos de coagulação, por exemplo, com eficiências de remoção da DQO entre 32,2 e 91,6%. Ressalta-se ainda a ausência de informação detalhada quanto a procedência do efluente tratado em grande parte das pesquisas realizadas. Tal informação demonstrou ser importante, dada a diversidade de produtos que podem ser produzidos pelas indústrias de HPPC.

O estudo de Bogacki *et al.* (2017) comprova como a efetividade de um processo de tratamento pode variar conforme a linha de produção geradora do efluente. Esses pesquisadores trataram efluentes gerados em diferentes linhas de produção da indústria de cosméticos (pó compacto; sais de banho; sérum com antioxidantes; cremes com filtro UV; e cremes corporais e xampus) por processo de coagulação e flotação por ar dissolvido, obtendo as melhores remoções da DQO para cada efluente entre 24,4 e 77,5%, sendo a menor eficiência obtida para o efluente da linha de produção de cremes com filtro UV e a maior para linha de produção de creme corporais e xampus. Nota-se assim a complexidade em comparar e elucidar a efetividade dos processos de tratamento para determinados efluentes gerados nas indústrias de HPPC.

3.3 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação (EC) é uma tecnologia de tratamento de água e águas residuárias em que as reações de coagulação ocorrem em um reator eletrolítico, no qual o coagulante é gerado *in situ* a partir da dissolução elétrica de íons metálicos. Nesse processo ocorre a “formação de coagulantes por oxidação eletrolítica dos eletrodos de sacrifício; desestabilização dos contaminantes, da suspensão particulada e quebra de emulsões; e agregação de fases desestabilizadas para formação de flocos” (MOLLAH *et al.*, 2001, 2004).

Os reatores eletrolíticos são construídos com pares de placas metálicas, usadas como eletrodos de sacrifício, que podem ser de um mesmo material ou de materiais diferentes, conectadas a uma fonte externa de corrente elétrica. As reações que ocorrem no reator eletrolítico dependem da diferença de potencial aplicada, sendo que a geração do agente coagulante em solução pode ser controlada pela corrente elétrica. A lei de Faraday pode ser usada para descrever a massa do metal gerada pelo sistema eletrolítico em relação a corrente elétrica empregada e o tempo de aplicação da corrente (CRESPILHO; REZENDE, 2004):

$$m_{el} = \frac{i \times t \times M}{F \times n} \quad (1)$$

onde,

m_{el} = massa do eletrodo consumida (g);

i = Corrente (A);

t = Tempo de aplicação da corrente (s);

M = Massa molar do elemento predominante do eletrodo (g/mol);

n = Número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo;

F = Constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ C/mol).

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos imersos em uma solução, o ânodo sofre corrosão devido sua oxidação, liberando íons metálicos, e o cátodo sofre redução, gerando hidrogênio gasoso e íons hidroxila (Figura 1).

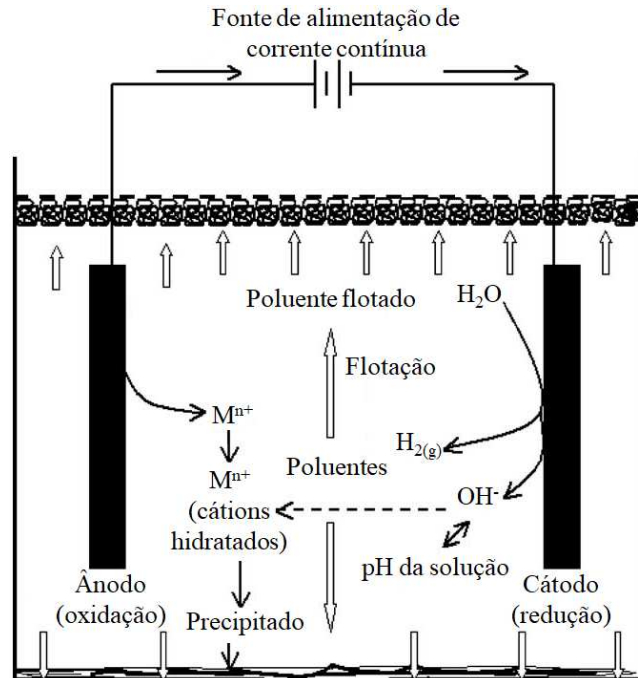
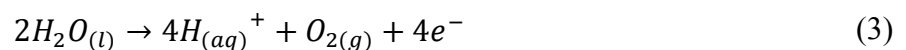


Figura 1 - Representação esquemática de um reator eletrolítico em escala de bancada.

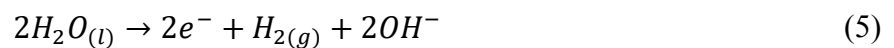
Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* (2004).

As reações eletroquímicas com os eletrodos metálicos são apresentadas resumidamente por Mollah *et al.* (2004):

Reações no ânodo:



Reações no cátodo:



Os eletrodos metálicos geralmente empregados na eletrocoagulação são placas de ferro ou de alumínio, geradoras de íons metálicos que sofrem reações espontâneas, produzindo hidróxidos e polihidróxidos, que variam conforme o pH do meio aquoso. Esses compostos possuem elevada afinidade com partículas dispersas, de modo que reagem com as substâncias presentes no efluente, ocorrendo a coagulação química. Os gases liberados pelas reações nos eletrodos causam a flotação dessas partículas coaguladas, sendo que os flocos podem ser

separados por meio de processos como eletroflotação, sedimentação e filtração (MOLLAH *et al.*, 2004).

A eletrocoagulação depende tanto das características do efluente, tais como a composição e concentração de poluentes, a condutividade elétrica e o pH, quanto das características do reator eletrolítico, como a área superficial dos eletrodos, a distância entre os eletrodos, o tempo de eletrólise, a densidade de corrente e o material dos eletrodos (BOROSKI *et al.*, 2009).

Esse processo de tratamento tem sido empregado para remoção de óleos e graxas, corantes, partículas suspensas, dentre outros poluentes presentes em diferentes tipos de efluentes. Valente *et al.* (2012) trataram efluentes da indústria de laticínios por eletrocoagulação com emprego de eletrodos de ferro, pH em meio neutro, densidade de corrente de 50 A/m² e 15 min de eletrólise e removeram 58% da DQO e cerca de 95% da turbidez, SST e sólidos suspensos voláteis (SSV). Combatt *et al.* (2017) trataram efluentes de abatedouro de aves com emprego de eletrodos de alumínio em pH 4, densidade de corrente de 30 A/m² e 40 min de eletrólise e obtiveram elevada remoção da DQO (86%). Xu e Zhu (2004) trataram efluentes de refeitórios com eletrodos de ferro em ampla faixa de pH (3-10), com densidade de corrente entre 10 e 14 A/m² e 30 min de eletrólise, sendo obtidas eficiências de remoção de O&G e DQO superiores a 95% e 75%, respectivamente. Phalakornkule *et al.* (2010), por sua vez, empregaram a eletrocoagulação com eletrodos de ferro para remoção de diferentes corantes usados em indústria têxtil e obtiveram eficiências de remoção de cor superiores a 95% para a densidade de corrente de 30 A/m² e 5 min de eletrólise.

Quanto aos efluentes das indústrias de HPPC, a eletrocoagulação ainda não é amplamente usada como processo de tratamento. Contudo, Boroski *et al.* (2009) empregaram esse processo como etapa de tratamento terciário de efluentes da indústria de produtos farmacêuticos e cosméticos, tratado por processo biológico, obtendo elevada remoção da DQO, e Aloui *et al.* (2013) trataram um efluente de indústria de cosméticos, obtendo elevada remoção da concentração de surfactantes aniônicos (Tabela 3).

No estudo de Boroski *et al.* (2009), a DQO do efluente foi reduzida de 1.753 mg/L a 160 mg/L (91% de remoção) após 90 min de eletrólise com pH ajustado a 6. Para obter essa elevada remoção, os pesquisadores utilizaram um reator eletrolítico em escala de bancada construído com um par de eletrodos de ferro, com área superficial de 31,25 cm², 2 cm de distância entre os eletrodos e densidade de corrente de 762 A/m².

Aloui *et al.* (2013) avaliaram o tratamento utilizando tanto um reator em escala de bancada construído com um par de placas de ferro, quanto um reator em escala de bancada construído com um par de placas de alumínio, distanciadas em 1,5 cm e com área superficial de 20 cm². As melhores remoções da DQO e surfactantes aniônicos foram obtidas após 60 min de eletrólise, para o pH original do efluente (6,8) e densidade de corrente de 250 A/m². No tratamento com os eletrodos de alumínio, a concentração de surfactantes aniônicos foi reduzida de 3.148 mg/L para 140 mg/L (95,6% de remoção), enquanto que a DQO inicial (11.423 mg/L) foi reduzida em mais de 70%. Com os eletrodos de ferro, a remoção de surfactantes aniônicos chegou a 98,5%, sendo a concentração final correspondente a 46 mg/L, e a remoção de DQO chegou a 78%, sendo o valor final cerca de 2.500 mg/L.

Em comparação com os estudos em que a eletrocoagulação foi utilizada para o tratamento de outras tipologias de efluentes, citados anteriormente, as densidades de corrente usadas por Boroski *et al.* (2009) e Aloui *et al.* (2009) foram elevadas, possivelmente devido à configuração escolhida para os reatores eletrolíticos. Adicionalmente, Chen (2004) afirma que a densidade de corrente sugerida para que o reator eletrolítico opere por um longo período sem manutenção corresponde a faixa entre 20 e 25 A/m².

3.3.1 Configuração dos reatores eletrolíticos

Os reatores eletrolíticos podem ser encontrados em diferentes configurações, conforme as demandas de tratamento. Dependendo da orientação dos eletrodos, o reator pode ser horizontal ou vertical; o fluxo de efluente entre os eletrodos pode ser em múltiplos canais ou canal único; a operação do reator pode ser em sistema contínuo ou em batelada (CHEN, 2004). Além disso, existem reatores de placas, reatores de placas perfuradas, reatores de tubos concêntricos, reatores de tubos perfurados, dentre outros, e a conexão dos eletrodos pode ser monopolar ou bipolar, bem como em série ou paralelo (MOLLAH *et al.*, 2004).

Em escala de bancada, os reatores eletrolíticos podem ser construídos com um ânodo e um cátodo, conectados a uma fonte de energia, porém esse arranjo simples não é apropriado para o tratamento de águas residuárias devido à elevada taxa de dissolução de metais necessária, demandando grande área superficial de eletrodos. Assim, o tratamento de águas residuárias por eletrocoagulação pode ser realizado em escala de bancada utilizando-se reatores com eletrodos conectados em série ou paralelo (MOLLAH *et al.*, 2001).

Os reatores com conexão em paralelo (Figura 2) são aqueles construídos com placas metálicas alocadas entre dois eletrodos em paralelo e conectadas a uma fonte de energia, sendo que na configuração monopolar os pares de eletrodos são conectados entre si, sem conexões com os demais eletrodos. Na configuração bipolar, os eletrodos de sacrifício são alocados entre dois eletrodos em paralelo, sem nenhuma conexão, de modo que apenas os eletrodos monopolares são conectados a fonte de energia.

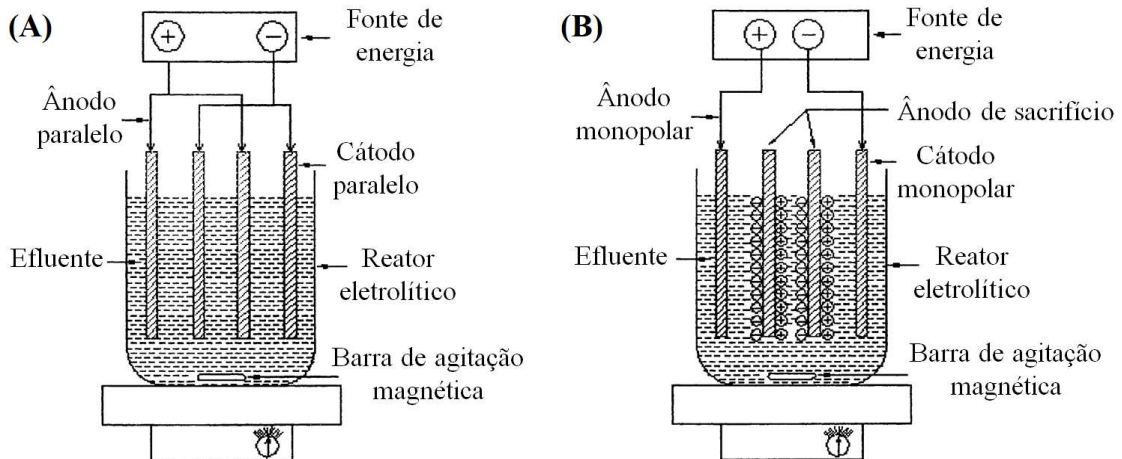


Figura 2 - Reator eletrolítico com (A) eletrodos monopolares conectados em paralelo e (B) eletrodos bipolares conectados em paralelo.

Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* (2001).

Os reatores com conexão em série (Figura 3) são eletricamente similares aos reatores com apenas um par de eletrodos, porém nessa configuração os eletrodos monopolares são conectados a fonte de energia e entre eles são alocados pares de eletrodos de sacrifício conectados entre si.

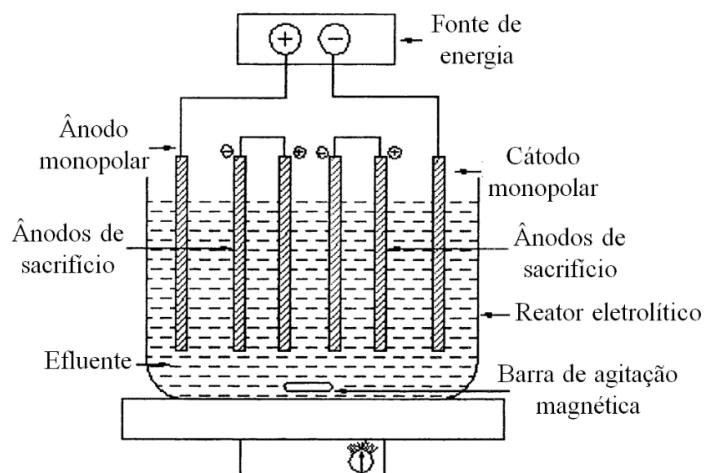


Figura 3 - Reator eletrolítico em escala em bancada com eletrodos monopolares conectados em série.

Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* (2001).

Nos reatores eletrolíticos com conexão em série, a mesma corrente flui através de todos os eletrodos, sendo necessário aplicar uma diferença de potencial maior, uma vez que os eletrodos em série apresentam maior resistência à passagem da corrente elétrica. Por outro lado, nos reatores com conexão em paralelo, a corrente é dividida entre todos eletrodos, conforme a resistência de cada placa metálica (MOLLAH *et al.*, 2001).

3.3.2 Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação

Algumas vantagens do emprego da eletrocoagulação no tratamento de água e águas residuárias incluem a elevada remoção de particulados, unidade compacta de operação e possibilidade de completa automatização do processo (CHEN, 2004). Pode-se citar ainda a formação de flocos estáveis, a baixa produção de lodo, comparada com a coagulação-floculação convencional e a possibilidade de empregar fontes de energias renováveis (MOLLAH *et al.*, 2001).

Mollah *et al.* (2004) acrescentam que os sistemas baseados em processos eletroquímicos possibilitam reações rápidas e controladas, que tornam sistemas menores viáveis, além de empregarem elétrons ao invés de produtos químicos e microrganismos no processo de tratamento.

Apesar dessas vantagens apresentadas, Mollah *et al.* (2001) e Crespilho e Rezende (2004) listam como desvantagens da eletrocoagulação: a necessidade de troca dos eletrodos metálicos ocasionada pela dissolução, o requerimento de elevada condutividade do efluente, os custos elevados de energia elétrica em algumas localidades e a possibilidade de formação de um filme impermeável de óxidos no cátodo.

A formação de uma camada de óxidos na superfície do eletrodo impede que sua corrosão ocorra, limitando a dissolução dos íons metálicos em função da sua passivação. Com o tempo essa passivação se eleva, proporciona o aumento da resistividade do eletrodo e, conseqüentemente, do potencial aplicado, o que diminui a eficiência do processo de eletrocoagulação. Entretanto, a formação do filme passivo pode ser retardada invertendo a polaridade do sistema periodicamente (WIMMER, 2008).

3.4 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados são empregados no tratamento de águas e águas residuárias para oxidação de substâncias complexas, difíceis de serem biodegradadas, em produtos finais mais simples. Os POAs baseiam-se na geração *in situ* de radicais livres, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), por exemplo, que consiste em uma espécie extremamente reativa, com elevado poder oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) e reduzida seletividade, capaz de atuar no tratamento de águas altamente contaminadas (METCALF & EDDY, 2003; PETROVIC *et al.*, 2011).

Segundo Poyatos *et al.* (2010), esses processos são recomendados como tratamento quando os poluentes possuem alta estabilidade química e, ou baixa biodegradabilidade. Além disso, o tratamento químico de águas residuárias por POAs pode proporcionar completa mineralização dos poluentes em dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos; ou a degradação parcial dos poluentes em compostos menos nocivos ao tratamento biológico. Complementarmente, Chong *et al.* (2010) afirmam que os POAs apresentam vantagens em relação a outras técnicas de tratamento, como o processo de adsorção em carvão ativado e a coagulação. Isto porque, ao contrário de técnicas que apenas transferem os contaminantes de uma fase para outra, os POAs degradam completamente os compostos orgânicos e inorgânicos ou os transformam em substâncias menos nocivas.

Apesar das vantagens dos POAs, quando utilizados como processo único de tratamento, os custos podem se tornar elevados, de modo que os POAs frequentemente são combinados a outros processos de tratamento. Os processos oxidativos avançados podem ser instalados tanto como tratamento terciário, após o tratamento biológico das águas residuárias para remoção de poluentes remanescentes, quanto como etapa de pré-tratamento, com o intuito de aumentar a biodegradabilidade dos contaminantes (PETROVIC *et al.*, 2011).

Os POAs podem ser classificados em processos homogêneos, com uso de energia e sem energia, e em processos heterogêneos, conforme apresentado na Figura 4. Grande parte dos processos oxidativos avançados baseiam-se na combinação de agentes oxidantes fortes (ex.: H_2O_2 e O_3) com catálise (ex.: íons metálicos de transição) e irradiação (ex.: ultravioleta e visível), sendo que, entre as diferentes tecnologias de POAs existentes, os processos de fotocatalise homogênea com H_2O_2 , fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio e aqueles que envolvem as reações de Fenton se encontram entre as mais popularmente empregadas para o tratamento de águas residuárias (STASINAKIS, 2008).

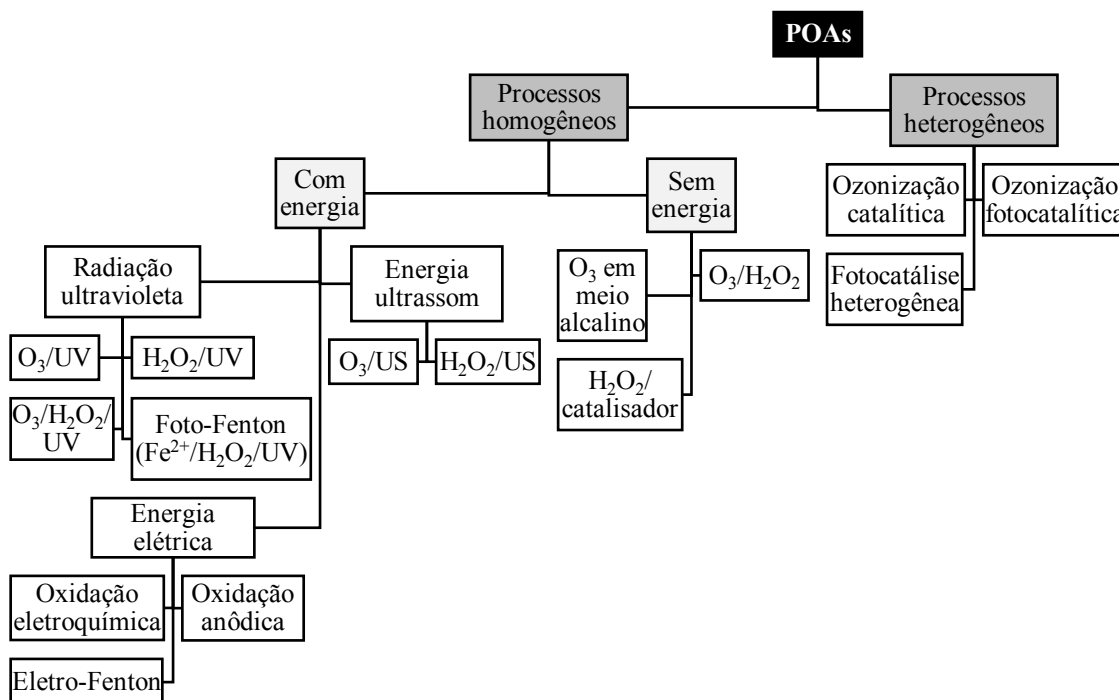


Figura 4 - Classificação dos processos oxidativos avançados.

Legenda: UV – Radiação ultravioleta. US – Energia ultrassom. O₃ – Ozônio. H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio. Fe²⁺ – Íon ferroso. Fonte: Adaptado de Poyatos *et al.* (2010).

Como citado anteriormente (item 3.2), dentre os POAs empregados para o tratamento de efluentes de indústrias de HPPC, os que envolvem as reações de Fenton (processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton) têm sido os mais investigados, sendo avaliados como processo único de tratamento, etapa subsequente ao tratamento por processos físico-químicos, e etapa de pré-tratamento de sistema biológico por diferentes pesquisadores (Tabela 3).

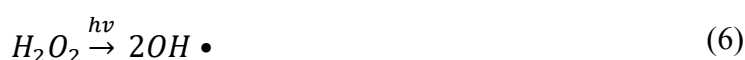
Os processos que envolvem as reações de Fenton demonstram capacidade em reduzir eficientemente a DQO, com remoções superiores a 90% reportadas por Morais (2015) e Ebrahiem *et al.* (2017), e compostos como surfactantes aniônicos e O&G, com remoções superiores a 98% apresentadas por Aloui *et al.* (2013) e Morais (2015). Marcinowski *et al.* (2014) e Bogacki *et al.* (2016) constataram a capacidade de eliminação de contaminantes presentes em alguns efluentes do setor de HPPC, como bases e fragrâncias, por esses processos. Além disso, o potencial de redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade dos efluentes tratados por esses processos foi constatada pelos pesquisadores Perdigón-Melón *et al.* (2010) e Aloui *et al.* (2013).

Ao contrário dos processos que envolvem as reações de Fenton, os processos H₂O₂/UV e fotocatalise heterogênea com TiO₂ foram pouco empregados para o tratamento de efluentes de indústrias de HPPC, havendo aspectos que precisam ser elucidados acerca da aplicabilidade

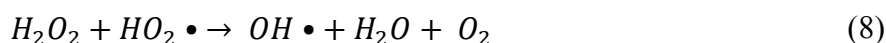
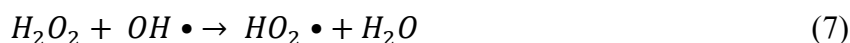
desses processos para o tratamento dos efluentes desse setor industrial, tais como a eficiência na remoção da toxicidade, surfactantes aniônicos, óleos e graxas e contaminantes caracteristicamente presentes desses efluentes.

3.4.1 Processo H_2O_2/UV

Dentre os processos oxidativos avançados existentes, o baseado na geração de radicais hidroxila pela fotocatalise homogênea com peróxido de hidrogênio é um dos mais antigos, podendo ser empregado para remoção de contaminantes no tratamento de efluentes industriais (LITTER, 2005). O processo ocorre quando uma radiação ultravioleta é aplicada em uma faixa de comprimento de onda entre 200 e 300 nm, de modo que ocorre a clivagem da ligação O–O e dois radicais hidroxila são gerados (LITTER, 2005; POYATOS *et al.*, 2010):



Infere-se que uma elevada concentração inicial de H_2O_2 seja capaz de gerar elevadas concentrações de $\bullet OH$, possibilitando maior degradação de poluentes. Entretanto, Stasinakis (2008) explica que a superdose desse oxidante pode ocasionar reações entre o peróxido de hidrogênio e o radical hidroxila:



Dessa forma, é importante empregar uma concentração ótima de H_2O_2 para que o processo de tratamento ocorra satisfatoriamente. O mesmo autor acrescenta que, além da concentração de peróxido de hidrogênio, os principais fatores que afetam o processo H_2O_2/UV são: pH do efluente, presença de bicarbonato e tempo de reação.

A acessibilidade comercial do oxidante, a estabilidade térmica e a facilidade de armazenamento são algumas vantagens desse processo de tratamento. Além disso, pode-se citar também como vantagens desse processo a possibilidade de completa mineralização dos compostos orgânicos, bem como ausência de problemas de transferência de massa associados

a gases, os reduzidos custos iniciais de investimento e a facilidade operacional (LITTER, 2005). Entretanto, o processo H_2O_2/UV tem como principal desvantagem a impossibilidade de utilizar radiação solar, haja vista que a energia UV requerida para que ocorra a oxidação não se encontra disponível no espectro solar, sendo necessária a utilização de lâmpadas que sejam capazes de fornecer o comprimento de onda demandado pelo processo (STASINAKIS, 2008).

O processo H_2O_2/UV foi empregado por Naumczyk *et al.* (2013) e Marcinowski *et al.* (2014) em conjunto com a coagulação para o tratamento de efluentes de indústria de cosméticos (Tabela 3). No estudo de Naumczyk *et al.* (2013), três efluentes com características diferentes foram tratados em escala de bancada por processo de coagulação com $FeCl_3$ e submetidos ao processo H_2O_2/UV , durante 60 min, com doses ótimas de H_2O_2 correspondentes a 1.300 mg/L, 1.800 mg/L e 1.900 mg/L, sendo quantificadas eficiências de remoção da DQO de 83,8%, 36,2% e 80,9% para cada um dos efluentes. Marcinowski *et al.* (2014) trataram seu efluente por processo H_2O_2/UV em um reator fotocatalítico em escala de bancada durante 120 min e dose ótima de H_2O_2 correspondente a 1.200 mg/L, e obtiveram baixa eficiência de remoção da DQO (47%). Ressalta-se a variação das características dos efluentes, a variação das eficiências obtidas por esses pesquisadores e a ausência de outros dados para avaliação da performance do tratamento desses efluentes pelo processo H_2O_2/UV .

3.4.2 Fotocatálise heterogênea

Em meio aos processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea tem demonstrado sua eficiência em degradar compostos orgânicos refratários em produtos prontamente biodegradáveis ou, até mesmo, a mineralização desses compostos (CHONG *et al.*, 2010). Na fotocatalise heterogênea ocorre a irradiação de um semicondutor por radiação ultravioleta, sendo que esse semicondutor atua como fotocatalisador. Alguns semicondutores que podem ser empregados na fotocatalise são os óxidos TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 e WO_3 e os sulfetos CdS e ZnS . O semicondutor dióxido de titânio consiste no mais utilizado na fotocatalise devido a sua eficiência catalítica, disponibilidade, baixo custo, natureza não tóxica, insolubilidade em água, elevado poder de oxidação, estabilidade química em ampla faixa de pH e possibilidade de imobilização sobre sólidos (FERREIRA, 2005; PETROVIC *et al.*, 2011).

Um semicondutor compreende uma banda de valência ocupada (BV) e uma banda de condução vazia (BC), que são separadas por uma região denominada *band gap*. No processo de fotocatalise (Figura 5), quando o semicondutor irradiado absorve energia do fóton igual ou

superior à sua energia de *band gap*, que corresponde a energia mínima necessária para excitar o elétron (geralmente 3,2 eV no caso do TiO₂), ocorre a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Com isso, são formados sítios de oxidantes e redutores que catalisam reações químicas e possibilitam a oxidação de compostos orgânicos em dióxido de carbono e água e a redução de metais dissolvidos e outras substâncias presentes em solução. O comprimento de onda necessário para excitar o elétron geralmente é inferior a 400 nm (FERREIRA *et al.*, 2005; CHONG *et al.*, 2010).

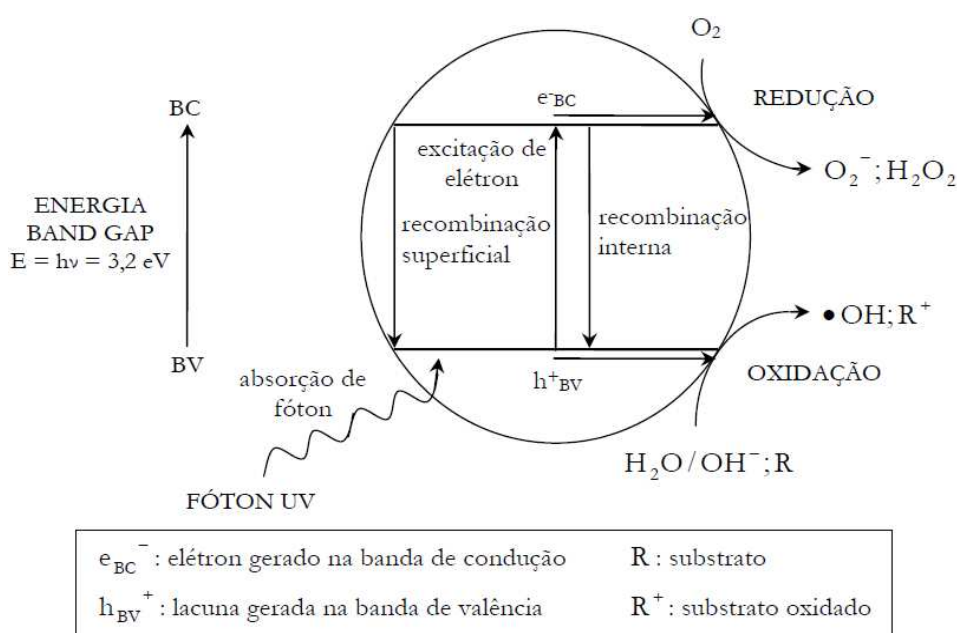


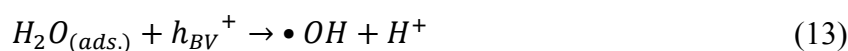
Figura 5 - Mecanismo simplificado para fotoativação do catalisador TiO₂.
Fonte: Ferreira (2005).

Ferreira (2005) apresenta resumidamente as reações de oxidação e redução que ocorrem quando o semicondutor TiO₂ é irradiado:

Fotoativação da partícula do semicondutor:



Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna fotoegerada e os grupos OH^- na superfície da partícula do TiO_2 :



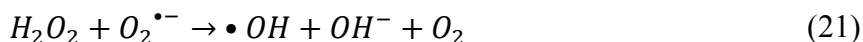
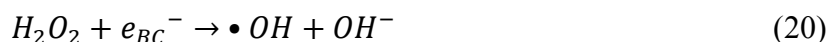
Formação de íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação com produção de radicais hidroxila:



Segundo Chong *et al.* (2010) e Petrovic *et al.* (2011), dentre as vantagens da fotocatalise podem-se citar operação em temperatura e pressão ambientes, degradação dos compostos da solução sem ocasionar poluição secundária e a possibilidade de utilização de luz solar para irradiar o semicondutor, reduzindo os custos do processo. No entanto, Chong *et al.* (2010) afirmam que a separação do semicondutor após o tratamento da água consiste no maior obstáculo para a prática da fotocatalise como processo industrial.

A eficiência da fotocatalise é influenciada por fatores como: concentração do semicondutor, concentração inicial de contaminante, pH da solução, temperatura, intensidade de luz, comprimento de onda de irradiação, oxigênio dissolvido, aceptores de elétrons, uso de oxidantes como peróxido de hidrogênio para acelerar as reações de fotocatalise e a presença de substâncias que prejudicam o desempenho do catalisador (FERREIRA, 2005; CHONG *et al.*, 2010).

No tratamento de efluentes gerados pelas indústrias de HPPC, cita-se o emprego desse processo oxidativo avançado em escala de bancada por Boroski *et al.* (2009), que empregaram a fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) posteriormente ao processo de eletrocoagulação, como tratamento terciário de efluentes da indústria de produtos farmacêuticos e cosméticos, tratados por sistema biológico (Tabela 3). Os autores encontraram como condições ótimas de operação: pH 3, 4 h de irradiação, 0,25 mg/L de TiO_2 e 10 mmol/L de H_2O_2 , que possibilitaram remoção de aproximadamente 69% da matéria carbonácea do efluente resultante da eletrocoagulação, com redução da DQO de 160 mg/L para 50 mg/L. Não foram encontrados outros estudos usando a fotocatalise heterogênea para o tratamento de efluentes desse setor industrial, o que evidencia a carência de informações acerca da aplicabilidade desse POA para o tratamento dos efluentes em questão.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O efluente da indústria de produtos capilares empregado nesta pesquisa foi produzido sinteticamente, com o intuito de se ter disponibilidade de um efluente com as mesmas características durante todos os ensaios de tratamento realizados. As características físico-químicas e ecotoxicológica do efluente foram analisadas imediatamente após sua produção.

O efluente bruto foi tratado por eletrocoagulação, sendo realizado um estudo preliminar para determinar a faixa de pH e o material dos eletrodos, bem como um estudo para avaliar os efeitos das variáveis pH, densidade de corrente e tempo de eletrólise no processo e auxiliar na determinação das melhores condições de tratamento, considerando-se as eficiências de remoção da demanda química de oxigênio total (DQOt) e turbidez. Além disso, realizou-se um estudo para avaliar a influência da temperatura do efluente bruto no tratamento. O efluente da eletrocoagulação, tratado com as condições determinadas como as melhores para o processo, teve suas características físico-químicas e ecotoxicológica analisadas.

Posteriormente, o efluente da eletrocoagulação foi tratado por meio de um processo oxidativo avançado, determinado a partir de estudos que avaliaram a biodegradabilidade e a toxicidade do efluente após o tratamento. Analisaram-se os efeitos das variáveis dose de H_2O_2 , pH e tempo de eletrólise no processo H_2O_2/UV e os efeitos das variáveis dose de H_2O_2 , concentração de TiO_2 e tempo de eletrólise no processo $TiO_2/H_2O_2/UV$, bem como estudou-se a influência da radiação UV na biodegradabilidade e toxicidade do efluente tratado. O efluente do processo oxidativo avançado, tratado com as condições determinadas como as melhores para o processo, teve suas características físico-químicas e ecotoxicológica analisadas.

Na Figura 6 apresenta-se um resumo do delineamento experimental adotado para o estudo da combinação de eletrocoagulação e processo oxidativo avançado para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, incluindo as características físico-químicas e ecotoxicológica analisadas para os efluentes oriundos de cada processo.

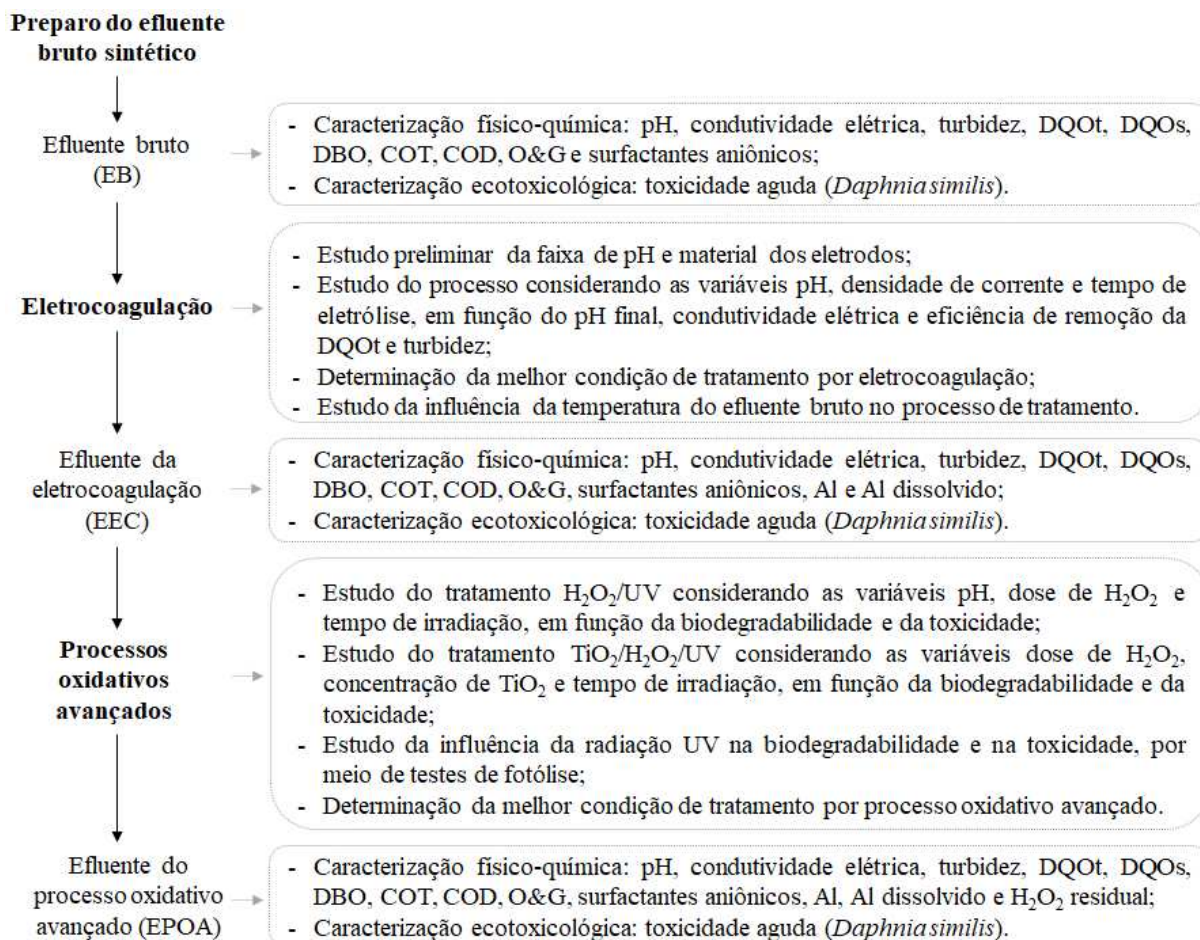


Figura 6 - Resumo do delineamento experimental adotado para o estudo da combinação de eletrocoagulação e processo oxidativo avançado para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares.

4.1 Preparo do efluente sintético da indústria de produtos capilares

O efluente sintético foi preparado em condições similares as de geração de efluentes em uma indústria de produtos capilares localizada no estado de Minas Gerais. Os produtos foram diluídos em água com características aproximadas à da utilizada para lavagem dos tanques de mistura empregados no processo produtivo da indústria de referência.

A proporção de mistura das diferentes categorias de produtos capilares foi calculada com base na “Pesquisa Industrial Anual – Produto” do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2014), a qual apresenta estatísticas relacionadas à produção e vendas dos produtos e, ou serviços industriais, segundo as classes de atividades e os produtos. Considerou-se nessa relação os seguintes produtos da classe de atividades de fabricação de cosméticos, produtos de perfumaria e de higiene pessoal: 2063.2020 – Condicionador e creme *rinse* para os

cabelos; 2063.2040 – Cremes de tratamento para os cabelos; 2063.2090 – Fixadores para cabelos; e 2063.2260 – Xampus para os cabelos.

A partir do quantitativo de venda anual desses produtos no Brasil, em litros, obteve-se a relação xampu:condicionador:creme de tratamento:finalizador correspondente a 22:14:4:1. Dentro das categorias da relação apresentada, utilizaram-se os produtos com maior demanda de produção pela indústria de produtos capilares de referência, abrangendo diferentes linhas de produtos, para que o efluente sintético pudesse ser gerado de maneira mais similar possível ao efluente real gerado na indústria de referência. Na categoria creme de tratamento foram inclusas máscaras de hidratação e na categoria finalizador foram inclusos cremes sem enxágue (*leave-in*), gelatina modeladora de cabelo, selante, reparador de pontas e óleo finalizador, de modo que os produtos da linha de produção da indústria de produtos capilares de referência pudessem ser enquadrados dentro das categorias de produtos capilares do IBGE.

A diluição dos produtos capilares foi feita com água purificada pelo equipamento Gehaka OS10LXE, aquecida à 70 °C, a temperatura aproximada da água usada na lavagem dos tanques de mistura empregados na fábrica de produtos capilares. O volume de água destilada utilizado para o preparo do efluente sintético seguiu a relação água destilada:mistura de produtos capilares de 16:1. Essa relação entre o volume de água destilada e de mistura de produtos capilares foi calculada de modo que a DQO_t do efluente bruto produzido sinteticamente fosse 15.000 mg/L, aproximadamente, como forma de garantir que o valor estivesse dentro da faixa de DQO reportada na literatura para efluentes da indústria de HPPC (Tabela 2). Acrescenta-se ainda que esse valor foi estabelecido de modo que fosse superior à DQO_t do efluente real da indústria de produtos capilares utilizada como referência para produção do efluente sintético, com o intuito de se avaliar o processo de tratamento em sua condição mais difícil. No Apêndice é apresentado um demonstrativo da produção de efluente bruto sintético da indústria de produtos capilares.

4.2 Tratamento dos efluentes

4.2.1 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação foi realizada em um reator eletrolítico em escala de bancada (Figura 7), construído em vidro (200 x 300 x 135 mm), com operação em batelada e conexão elétrica em paralelo do tipo monopolar entre os eletrodos, ligado a uma fonte de alimentação controlada

de corrente contínua, modelo EMG 18136, de 30 V e 2,5 A. A montagem do reator foi baseada no reator eletrolítico de bancada construído por Valente *et al.* (2012).

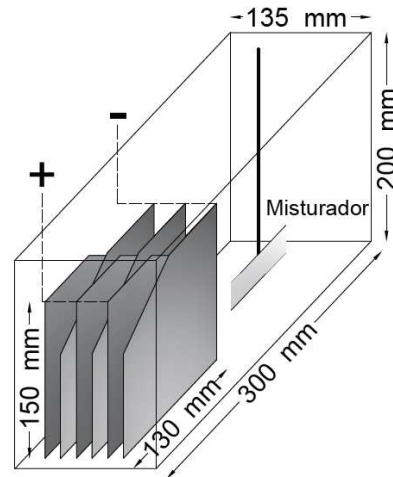


Figura 7 - Ilustração esquemática do reator eletrolítico em escala de bancada.

Os eletrodos foram construídos com seis placas de metal (150 x 130 x 1,5 mm), com área superficial de contato com o efluente correspondente a 0,0374 m² e uma relação entre a área superficial de contato com o efluente e o volume de efluente de 18,7 m²/m³, de modo que foram tratados 2 L de efluente por batelada. Estabeleceu-se 1,5 cm de distância entre os eletrodos para que houvesse circulação do efluente entre as placas, permitindo sua homogeneização durante o processo de tratamento.

A mistura do efluente no reator foi realizada por meio do equipamento Jar Test da marca Milan, modelo JT-203, a 120 rpm, durante o tempo de aplicação da corrente. Após o tempo de eletrólise, o equipamento foi desligado e esperaram-se 15 minutos para separação do efluente. A coleta do efluente tratado foi realizada por meio de sifonamento.

Foram realizados testes preliminares para determinar a faixa de pH do efluente e o material dos eletrodos a serem empregados no estudo. O efluente bruto foi tratado em pH inicial 3, 6 e 10 com eletrodos de ferro ou alumínio. A densidade de corrente foi mantida em 50 A/m² e o tempo de eletrólise foi 30 min. Conforme demonstrou-se necessário, outros valores de pH foram testados.

As placas de alumínio foram confeccionadas com a chapa liga 1200 da Belmetal e as placas de ferro foram confeccionadas com a chapa fina a frio nº 16 da RDG Aços do Brasil. A composição das placas de alumínio e ferro utilizadas como eletrodos são apresentadas nas Tabelas 4 e 5. Antes da montagem dos eletrodos, as placas de ferro e alumínio foram preparadas

conforme a metodologia utilizada por Dubrawski *et al.* (2013). As placas foram lavadas com água destilada, polidas com lixas de papel a prova d'água P400 e P1500, mergulhadas em solução de ácido sulfúrico a 2% e enxaguadas duas vezes com água destilada.

Tabela 4 - Composição química dos eletrodos de alumínio

Limites de composição química (%)								
Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	Outros Cada	Outros Total	Alumínio (mínimo)
1,00 (Si + Fe)		0,05	0,05	0,10	0,05	0,05	0,15	99,00

Fonte: Manual técnico do fabricante.

Tabela 5 - Composição química dos eletrodos de ferro, em %

C	Mn	P	S	Si	Al	N
0,0612	0,34	0,017	0,005	0,012	0,037	0,0018
Cu	Cr	Ni	Ti	B	Nb	Fe
0,006	0,018	0,004	-	0,0002	0,001	99,4968

Fonte: Manual técnico do fabricante.

Após o estudo preliminar da faixa de pH e o material dos eletrodos empregados no tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, os efeitos das variáveis pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente no processo de eletrocoagulação foram avaliados por meio de um planejamento fatorial misto 3×2^2 , composto por 12 ensaios com diferentes condições de tratamento, realizados com repetição. Os valores codificados e reais das variáveis definidas como fatores independentes em cada ensaio são apresentados na Tabela 6.

Esse delineamento experimental foi adotado com o intuito de diminuir a quantidade de ensaios necessários para avaliar os efeitos das variáveis de operação investigadas (pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente) sobre o processo de eletrocoagulação em relação ao pH final do efluente, condutividade elétrica final do efluente e remoção da DQOt e da turbidez. Os valores de pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente foram estabelecidos a partir dos resultados do estudo preliminar e dos valores reportados na literatura disponível sobre o assunto (item 3.3). Adicionalmente, a temperatura inicial do efluente bruto foi mantida em 20 °C para evitar interferência dessa variável no processo e possibilitar a comparação entre os resultados.

A DQOt, a turbidez, o pH e a condutividade elétrica foram quantificados para os efluentes tratados em cada ensaio e os efeitos das variáveis pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente sobre esses parâmetros foram verificados por meio do modelo de análise de variância (Anova) do módulo de delineamento experimental (DOE) do *software* Statistica,

versão 13.3 (TIBCO Software Inc., Califórnia, EUA), sendo estabelecido 0,05 como nível de significância para os efeitos (linear, quadrático e de interação).

Tabela 6 - Matriz de valores das variáveis pH, tempo de eletrólise (t) e densidade de corrente (j) para avaliação dos seus efeitos no tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares por eletrocoagulação

	pH		t (min)		j (A/m ²)	
	(-)	2	(-)	10	(-)	20
	(-)	2	(-)	10	(+)	50
	(-)	2	(0)	30	(-)	20
	(-)	2	(0)	30	(+)	50
	(-)	2	(+)	45	(-)	20
	(-)	2	(+)	45	(+)	50
	(+)	3	(-)	10	(-)	20
	(+)	3	(-)	10	(+)	50
	(+)	3	(0)	30	(-)	20
	(+)	3	(0)	30	(+)	50
	(+)	3	(+)	45	(-)	20
	(+)	3	(+)	45	(+)	50

Legenda: () Valores codificados.

Posteriormente ao estudo dos efeitos das variáveis operacionais sobre o processo de eletrocoagulação para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, definiu-se a melhor condição de tratamento considerando-se a eficiência de remoção global da DQOt e da turbidez e a consistência do lodo gerado em cada um dos ensaios realizados anteriormente.

Com a melhor condição de tratamento definida, foram realizados ensaios com variação da temperatura inicial do efluente bruto, a fim de avaliar a influência da temperatura na eficiência de remoção da DQOt e turbidez. Esse estudo foi realizado para verificar a possibilidade de tratar o efluente subsequentemente à lavagem dos tanques de mistura empregados na fábrica de produtos capilares, uma vez que esse processo de limpeza é realizado com água aquecida.

4.2.2 Processos oxidativos avançados

Os ensaios de tratamento por processos oxidativos avançados foram realizados em um reator em batelada de bancada (Figura 8), empregado no estudo de Arcanjo *et al.* (2018). O reator foi constituído por um recipiente cilíndrico de vidro com 8,5 cm diâmetro e 28,5 cm de

altura, contendo em seu centro uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W, sem o bulbo protetor, disposta dentro de um tubo de quartzo. Um agitador magnético foi utilizado para manter a solução sob mistura e a temperatura foi mantida entre 25 e 30 °C com auxílio de um sistema de refrigeração. Foi tratado 0,6 L de efluente por batelada.

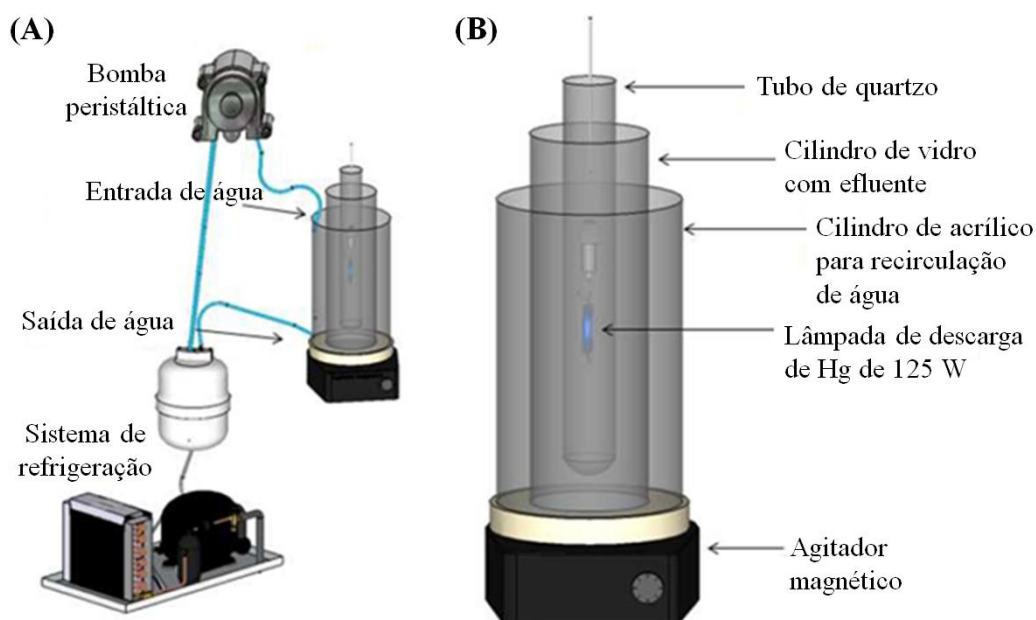


Figura 8 - Ilustração esquemática do reator em escala de bancada: (A) sistema utilizado para os ensaios experimentais e (B) detalhes do reator.

Fonte: Adaptado de Arcanjo (2017).

Nos ensaios de tratamento por processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foi utilizado peróxido de hidrogênio a 3%, 10 volumes, da marca Farmax. A concentração real de peróxido de hidrogênio foi determinada pelo método de titulação iodométrica, conforme metodologia de Dences e Reeves (1996). No processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, empregou-se dióxido de titânio na forma anatásio, adquirido da empresa MV Química (Jandira, São Paulo).

Para estudar o efeito das variáveis dose de H_2O_2 , pH e tempo de irradiação sobre a eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação, usou-se um planejamento fatorial completo 2^3 , com três repetições do ponto central para determinar o erro puro, com um total de 11 ensaios. O mesmo planejamento foi utilizado para estudar o efeito das variáveis dose de H_2O_2 , concentração de TiO_2 e tempo de irradiação sobre a eficiência do processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, sendo que para esses ensaios foi mantido o pH do efluente tratado por eletrocoagulação. Os valores codificados e reais dos fatores em cada ensaio são apresentados nas Tabelas 7 e 8 para os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, respectivamente. Esses valores foram determinados

com base nos estudos de Boroski *et al.* (2009), Naumczyk *et al.* (2013) e Marcinowski *et al.* (2014).

Tabela 7 - Matriz de valores das variáveis dose de H₂O₂, pH e tempo de irradiação para avaliação dos seus efeitos no processo H₂O₂/UV aplicado ao tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação

Repetição	H ₂ O ₂ (mmol/L)		pH		Tempo (min)	
1	(-)	3	(-)	4	(-)	30
1	(+)	30	(-)	4	(-)	30
1	(-)	3	(+)	6	(-)	30
1	(-)	3	(-)	4	(+)	180
1	(+)	30	(+)	6	(-)	30
1	(+)	30	(-)	4	(+)	180
1	(-)	3	(+)	6	(+)	180
1	(+)	30	(+)	6	(+)	180
3*	(0)	16,5	(0)	5	(0)	105

Legenda: *Pontos centrais. () Valores codificados.

Tabela 8 - Matriz de valores das variáveis dose de H₂O₂, concentração de TiO₂ e tempo de irradiação para avaliação dos seus efeitos no processo TiO₂/H₂O₂/UV aplicado ao tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação

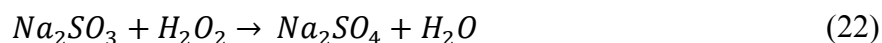
Repetição	H ₂ O ₂ (mmol/L)		TiO ₂ (g/L)		Tempo (min)	
1	(-)	2	(-)	0,25	(-)	30
1	(+)	20	(-)	0,25	(-)	30
1	(-)	2	(+)	0,75	(-)	30
1	(-)	2	(-)	0,25	(+)	180
1	(+)	20	(+)	0,75	(-)	30
1	(+)	20	(-)	0,25	(+)	180
1	(-)	2	(+)	0,75	(+)	180
1	(+)	20	(+)	0,75	(+)	180
3*	(0)	11	(0)	0,50	(0)	105

Legenda: *Pontos centrais. () Valores codificados.

Esse delineamento experimental foi adotado com o intuito de diminuir a quantidade de ensaios necessários para avaliar os efeitos das variáveis de operação investigadas (dose de H₂O₂, pH, tempo de irradiação ou dose de H₂O₂, concentração de TiO₂, tempo de irradiação) sobre o POA em relação a biodegradabilidade e toxicidade do efluente tratado.

As amostras coletadas após os ensaios de fotocatalise heterogênea foram filtradas em membrana de nitrato de celulose de 0,45 µm (Unifil, 510.047) e em filtro de seringa de 0,20 µm (Chromafil, PVDF-20/25) para separação do dióxido de titânio.

O peróxido de hidrogênio remanescente foi quantificado após os ensaios e eliminado, quando necessário. A remoção do peróxido de hidrogênio residual foi realizada pela adição de sulfito de sódio (Na_2SO_3) como agente redutor, sendo que a quantidade a ser adicionada foi calculada por estequiometria, conforme a reação:



Posteriormente, o peróxido de hidrogênio foi novamente quantificado, a fim de se checar se havia sido completamente removido. A relação DBO/DQO, a biodegradabilidade aeróbia e a toxicidade aguda foram quantificadas para as amostras coletadas em cada um dos ensaios de tratamento por processos oxidativos avançados.

Com o intuito de verificar as variáveis com efeitos significativos no modelo experimental, realizou-se Anova por meio do módulo DOE do *software* Statistica, versão 13.3 (TIBCO Software Inc., EUA), para as variáveis de resposta relação DBO/DQO, biodegradabilidade aeróbia e toxicidade aguda, em nível de significância de 0,05. Superfícies de resposta foram geradas no módulo DOE para ilustrar os efeitos das variáveis independentes (dose de H_2O_2 , pH e tempo de irradiação ou dose de H_2O_2 , concentração de TiO_2 e tempo de irradiação) sobre as variáveis dependentes.

Além dos ensaios de tratamento por processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foram realizados também ensaios de fotólise para avaliar a influência da radiação UV na biodegradabilidade aeróbia e na toxicidade do efluente. Os ensaios de fotólise foram conduzidos com variação do tempo de irradiação em 30, 105 e 180 min, sem modificar o pH do efluente previamente tratado por eletrocoagulação. Os resultados foram comparados com os obtidos com os tratamentos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Posteriormente ao estudo dos efeitos das variáveis operacionais sobre os POAs investigados para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação, definiu-se o melhor POA e sua melhor condição de tratamento considerando-se a remoção da toxicidade e a biodegradabilidade do efluente tratado em cada um dos ensaios realizados anteriormente.

4.3 Caracterização físico-química

Os parâmetros físico-químicos pH, condutividade elétrica, turbidez, DQOt, DQOs, DBO, COT, COD, O&G, alumínio e alumínio dissolvido foram analisados conforme os

procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). O procedimento para determinação de surfactantes aniônicos adotado foi baseado nas metodologias descritas pela *International Organization for Standardization* (ISO, 1984) e pelo *Deutsches Institut für Normung* (DIN, 2010). O peróxido de hidrogênio foi analisado pelo método de titulação iodométrica, conforme metodologia apresentada por Dence e Reeves (1996). Os métodos adotados para quantificação de cada parâmetro, juntamente com suas respectivas referências, são apresentados na Tabela 9. Com exceção do parâmetro óleos e graxas, que foi analisado pelo Laboratório Analag (Viçosa, MG), as análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Viçosa (Lesa/UFV).

Tabela 9 - Métodos e referências utilizadas para caracterização físico-química

Parâmetro	Método	Referência
pH	4500-H ⁺ B	APHA (2012)
Condutividade elétrica	2510 B	APHA (2012)
Turbidez	2130 B	APHA (2012)
Demanda química de oxigênio total – DQOt	5220 D	APHA (2012)
Demanda química de oxigênio solúvel – DQOs	5220 D	APHA (2012)
Demanda bioquímica de oxigênio – DBO	5210 B	APHA (2012)
Carbono orgânico total – COT	5310 B	APHA (2012)
Carbono orgânico dissolvido – COD	5310 B	APHA (2012)
Óleos e graxas – O&G	5520 B	APHA (2012)
Alumínio	3500 B	APHA (2012)
Alumínio dissolvido	3500 B	APHA (2012)
H ₂ O ₂	-	Dence e Reeves (1996)
Surfactantes aniônicos	ISO7875-2 e DIN 38409-H23	ISO (1984) e DIN (2010)

4.3.1 pH, condutividade elétrica e turbidez

O pH foi quantificado pelo princípio da potenciometria com o pHmetro digital de bancada Qualxtron QX 1500 Plus. A condutividade elétrica foi determinada pelo princípio da condutância, por meio do condutivímetro Tecnopon mCA-150, e a turbidez foi determinada pelo princípio da nefelometria, com o auxílio do turbidímetro Instrutherm TD-300.

4.3.2 DQOt e DQOs

O método de determinação da DQOt utilizado tem como princípio a colorimetria por refluxo fechado. Uma solução digestora de $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4/HgSO_4$ e uma solução catalisadora composta por H_2SO_4/Ag_2SO_4 foram adicionadas a uma amostra de efluente. Quando necessário, o efluente foi diluído para que os valores de DQOt estivessem dentro do limite de quantificação do método. Como o efluente estudado caracteristicamente apresenta elevadas concentrações de matéria orgânica, a DQOt foi avaliada por meio do aumento de Cr^{3+} na região de 600 nm, sendo possível quantificar valores de DQOt entre 100 e 900 mg/L.

A determinação da DQOt ocorreu por meio da comparação da absorbância quantificada com a curva padrão construída com diferentes valores de absorbância, referentes à diferentes concentrações de uma solução padrão de biftalato de potássio. A leitura da absorbância foi realizada no espectrofotômetro Hach DR3800. Para determinação da DQOs, a amostra de efluente foi previamente filtrada em membrana de 0,45 μm .

4.3.3 DBO

A DBO foi quantificada por meio do método de Winkler modificado pela azida. As amostras de efluente foram diluídas com água de diluição em frascos especiais para análise da DBO e inoculadas com lodo previamente adaptado à tipologia de efluente estudada. A concentração de oxigênio dissolvido foi quantificada no início do procedimento analítico em metade dos frascos e ao final do quinto dia no restante dos frascos, que foram incubados durante esse período a 20 ± 1 °C no escuro. O pH das amostras de efluente foi corrigido com solução de hidróxido de sódio para 6,5-7,5. A DBO do inóculo também foi quantificada para que pudesse ser desconsiderada dos valores de DBO encontrados para as amostras de efluente.

O lodo utilizado como inóculo foi coletado em um reator aeróbio destinado ao tratamento de esgoto doméstico e mantido com aeração constante durante o processo de adaptação ao efluente estudado. A adaptação consistiu no descarte de cerca de 1/3 do volume sobrenadante, após decantação do lodo, e adição de volume proporcional de uma mistura de esgoto doméstico e efluente bruto da indústria de produtos capilares, enriquecido com nutrientes, na proporção DQO:N:P de 300:5:1, e com pH corrigido para aproximadamente 7, duas vezes por semana. Como fonte de nitrogênio e fósforo, foram preparadas soluções de cloreto de amônio e fosfato de potássio monobásico.

A adaptação do lodo durou três semanas, sendo que na primeira semana o efluente bruto da indústria de produtos capilares correspondeu a 30% do volume da mistura adicionada ao lodo, na segunda semana o percentual foi aumentado para 50% e na terceira semana aumentou para 80%. Após o período de adaptação, continuou-se o procedimento de descarte do sobrenadante e adição da mistura de esgoto doméstico e efluente bruto para conservação do inóculo, mantido em aeração constante.

4.3.4 COT e COD

As análises de carbono orgânico foram realizadas no analisador da marca Shimadzu, modelo TOC-V_{CSH}. Utilizou-se também o módulo SSM-5000A da Shimadzu para auxiliar na análise de COT. Para determinação do COD, a amostra de efluente foi previamente filtrada em membrana de 0,45 µm.

4.3.5 Surfactantes aniônicos

Os surfactantes aniônicos foram quantificados em termos de substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno (LAS), utilizando o kit TNT874 da Hach e o espectrofotômetro Hach DR3800.

4.3.6 Alumínio e alumínio dissolvido

As análises para determinação de alumínio foram realizadas utilizando o Spectro Kit Alumínio da Alfacit e o espectrofotômetro Hach DR3800. A amostra de efluente foi previamente filtrada em membrana de 0,45 µm para determinação da concentração de alumínio dissolvido.

4.4 Caracterização ecotoxicológica

A caracterização ecotoxicológica foi realizada por meio de teste de toxicidade aguda, utilizando neonatos de *Daphnia similis* com idade entre seis e 24 horas como organismo-teste, conforme os procedimentos descritos na Norma Brasileira Regulamentadora – NBR

12713:2016 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2016). Essa análise foi realizada no Laboratório de Ecotoxicologia Aquática – Aquatox do Lesa/UFV.

Testes quantitativos de toxicidade aguda foram realizados para caracterização do efluente bruto e dos efluentes da eletrocoagulação e do processo oxidativo avançado, gerados após o processo de tratamento realizado com a melhor condição de operação definida. Os testes quantitativos também foram realizados com as amostras coletadas nos ensaios para estudo dos efeitos das variáveis operacionais no tratamento por POAs. Quando necessário, adicionou-se hidróxido de sódio à amostra de efluente para que o pH fosse aproximadamente 7. Os organismos-teste foram expostos a diferentes diluições seriais do efluente, sendo quatro réplicas para cada uma das diluições e para o controle, contendo apenas a água de cultivo dos organismos-teste. Em cada réplica foram colocados 10 mL de solução-teste e cinco neonatos. Os testes foram estáticos, sem alimentação, incubados a 22 °C e com fotoperíodo de 12 h na presença de luz e 12 h no escuro.

Após 48 horas, foi avaliada a mobilidade dos organismos-teste, pela contagem do número de organismos imóveis ou mortos. A diluição que causou 50% de imobilidade dos organismos-testes, ou seja, a concentração efetiva a 50% dos organismos (CE50), foi determinada por meio do *software Trimmed Spearman-Kärber* – TSK estabelecido pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2002). A CE50 foi expressa em termos de porcentagem do efluente (%). Como a CE50 consiste em uma relação inversa ao nível de toxicidade (quando mais próximo de 100%, menor a toxicidade), os resultados dos testes de toxicidade também foram expressos em unidades de toxicidade (UT), as quais apresentam relação direta com a toxicidade. A conversão da CE50 em unidades de toxicidade foi realizada conforme a Equação 23.

$$UT = \frac{100}{CE50} \quad (23)$$

Testes qualitativos de toxicidade aguda foram realizados para avaliar se a concentração de H₂O₂ residual das amostras dos ensaios de tratamento por POAs, juntamente com a concentração de sulfito de sódio adicionada para remoção desse residual podem ter influenciado no resultado dos testes quantitativos de toxicidade. Foram preparadas soluções contendo a mesma concentração de H₂O₂ residual e Na₂SO₃ adicionada para cada uma das amostras dos ensaios. Os organismos-teste foram expostos à essas soluções, sem diluição, sendo quatro réplicas, com cinco neonatos e 10 mL de solução-teste. As condições ambientais de realização

dos testes qualitativos foram as mesmas dos testes quantitativos. Os organismos-testes imóveis ou mortos foram contabilizados após 48 h, sendo que as soluções em que os neonatos apresentaram mobilidade significativamente menor do que o controle, foram consideradas tóxicas. A mobilidade foi comparada por meio do teste de Dunnet, com nível de significância de 0,05 (USEPA, 2002).

4.5 Testes de biodegradabilidade aeróbia

Os testes de biodegradabilidade aeróbia foram conduzidos para verificar a suscetibilidade das amostras ao subsequente tratamento biológico aeróbio. Esses testes foram realizados com as amostras provenientes dos onze ensaios de tratamento por processo H₂O₂/UV, dos onze ensaios de tratamento por processo TiO₂/H₂O₂/UV e dos três ensaios de tratamento por fotólise.

O procedimento adotado para execução dos testes de biodegradabilidade aeróbia foi baseado nas metodologias 301 A e 302 B da *Organization for Economic Cooperation and Development* (OECD, 1992a, 1992b). O princípio dessas metodologias consiste na incubação de uma solução teste inoculada em meio mineral, sob condições aeróbias no escuro ou na luz difusa. Os testes podem ser acompanhados pela remoção do carbono orgânico dissolvido, quantificado em intervalos de tempo ao longo de um período máximo de 28 dias. Os testes são encerrados em um prazo inferior aos 28 dias quando a degradação do COD chega a 70%.

Os testes de biodegradabilidade aeróbia foram realizados em uma sala climatizada a 22±2 °C. Como frascos de teste, foram utilizados Erlenmeyers de 250 mL encapados com papel alumínio. Os frascos de teste foram preenchidos com 100 mL de meio mineral, 40 mL de lodo adaptado e 60 mL de amostra diluída com água destilada. O meio mineral foi preparado conforme os procedimentos descritos nas metodologias da OECD. O lodo adaptado, utilizado como inóculo nos testes de biodegradabilidade, foi preparado conforme a metodologia para adaptação do lodo usado como inóculo para determinação da DBO (item 4.3.3). O volume de lodo colocado nos frascos de teste foi definido como 60 mL para manter a relação alimento/microrganismo (A/M) em cerca de 0,2 g COD/g SSV em todos os frascos. As amostras dos ensaios utilizadas em cada frasco de teste foram diluídas para manter valores aproximados de COD inicial. Assim, a concentração de COD inicial foi mantida em cerca de 100 mg/L para todos os frascos de teste.

Prepararam-se também frascos de controle, nos quais foram adicionados 100 mL de meio mineral, 40 mL de lodo adaptado e 60 mL de solução de glicose, usada como substância de referência que atende aos critérios de biodegradabilidade imediata. Assim como nos demais frascos, a concentração de COD inicial foi mantida em cerca de 100 mg/L. Os frascos de controle permitem a validação do teste de biodegradabilidade quando a degradação do COD chega a 70% em no máximo 14 dias. Para acompanhar a atividade endógena do inóculo, foram preparados frascos contendo 100 mL de meio mineral, 40 mL de lodo adaptado e 60 mL de água destilada, denominados como brancos.

O pH inicial das soluções presentes em cada frasco foi ajustado para $7,4 \pm 0,2$ e verificado frequentemente durante o período de duração dos testes de biodegradabilidade aeróbia, sendo corrigido quando necessário. A aeração dos frascos foi realizada por mesa agitadora configurada para 150 rpm. O COD foi quantificado para cada frasco no começo dos testes de biodegradabilidade (dia 0) e nos dias 1, 3, 5, 9, 15, 20 e 28. Quando a degradação do COD foi quantificada em pelo menos 70% durante três análises subsequentes, o teste de biodegradabilidade foi encerrado. Caso contrário, continuou-se avaliando a degradação do COD até completar o limite de 28 dias de duração do teste.

A degradação do COD foi calculada conforme a Equação 24.

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_{Bt}}{C_A - C_B} \right] \times 100 \quad (24)$$

onde,

D_t = Degradação do COD no tempo t, em %;

C_A = Concentração de COD do frasco no começo do teste, em mg/L;

C_t = Concentração de COD do frasco no tempo t, em mg/L;

C_B = Concentração de COD do branco começo do teste, em mg/L;

C_{Bt} = Concentração de COD do branco no tempo t, em mg/L.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do efluente bruto

O efluente bruto produzido para o estudo do tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares apresentou odor típico de produtos para cabelo e tonalidade violeta, sendo que suas características físico-químicas e ecotoxicológica são apresentadas na Tabela 10. Conforme esperado para os efluentes gerados por indústrias do setor de HPPC (FRIHA *et al.*, 2014; PUYOL *et al.*, 2011), o efluente bruto apresentou elevada DQO, concentração de O&G e surfactantes aniônicos, além de notável presença de partículas em suspensão, uma vez que a turbidez quantificada para o efluente foi alta e menos de 40% da DQOt correspondeu a fração da matéria carbonácea dissolvida no efluente. O pH do efluente apresentou característica ácida, provavelmente influenciado pela natureza ácida de diversos produtos para cabelos fabricados na indústria de referência.

Tabela 10 - Caracterização do efluente bruto sintético da indústria de produtos capilares

Parâmetro	Efluente bruto
pH	6,0 ± 0,1 ^a
Condutividade elétrica (mS/cm)	0,77 ± 0,04 ^a
Turbidez (uT)	600 ± 50 ^a
DQOt (mg/L)	15.011 ± 600 ^a
DQOs (mg/L)	5.675 ± 245 ^b
DBO (mg/L)	4.930 ± 592 ^c
Relação DBO/DQO	0,33 ± 0,04 ^c
COT (mg/L)	3.935 ± 23 ^d
COD (mg/L)	1.851 ± 183 ^d
O&G (mg/L)	1.960 ± 147 ^d
Surfactantes aniônicos (mg/L)	1.118 ± 46 ^d
Toxicidade aguda a <i>D. similis</i> – CE50; 48h (%)	0,004 (0,002-0,008)* ^c
Unidade de toxicidade – UT	25.000 ± 5.893 ^d

Legenda: ^a n = 14. ^b n = 6. ^c n = 4. ^d n = 3. * Intervalo de confiança de 95%.

Com exceção da concentração de COT, os valores quantificados para os parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica, turbidez, DQO, DBO, O&G e surfactantes aniônicos) estão dentro da faixa de valores reportados na literatura para efluentes gerados pelas indústrias de HPPC (vide Tabela 2). A concentração de COT foi pouco empregada para

caracterizar os efluentes dessa tipologia industrial, tendo sido utilizada somente por Morais (2015) e Perdígón-Melón *et al.* (2010) na caracterização de seus efluentes estudados, os quais apresentaram menor DQO e COT que o efluente bruto avaliado nesta pesquisa. Entretanto, a concentração de COD mensurada para o efluente bruto encontra-se dentro da faixa de valores reportados para os efluentes de indústrias de produtos capilares, caracterizados por Melo (2016).

O efluente bruto apresentou-se muito tóxico, sendo que a CE50 foi menor que os valores quantificados por Melo *et al.* (2013) e Melo *et al.* (2018) para efluentes também gerados em indústrias de produtos capilares, empregando o mesmo organismo-teste utilizado neste estudo. A elevada toxicidade verificada para o efluente indica a utilização de matérias-primas com caráter tóxico no processo produtivo.

A relação DBO/DQO quantificada para o efluente bruto demonstrou que o efluente não é facilmente tratável por processo biológico. Além disso, a concentração de surfactantes aniônicos superior a 1.000 mg/L e a elevada toxicidade do efluente bruto são aspectos que inviabilizam seu tratamento biológico, conforme Aloui *et al.* (2009), Dhouib *et al.* (2005) e Xiao *et al.* (2015).

5.2 Eletrocoagulação

5.2.1 Estudo preliminar da faixa de pH e material dos eletrodos

Ao realizar o estudo preliminar da faixa de pH para o tratamento por eletrocoagulação com eletrodos de ferro, constatou-se que independente do pH inicial do efluente (3, 6 ou 10), houve aumento da resistência elétrica do sistema constituído pelos eletrodos e a solução, elevando a diferença de potencial, de modo que a tensão máxima de capacidade da fonte de alimentação foi atingida, simultaneamente à queda da corrente elétrica aplicada, impossibilitando manter a densidade de corrente de 50 A/m².

Não ocorreu formação de flocos em nenhum dos ensaios com eletrodos de ferro e a solução passou a conferir tonalidade alaranjada quando os ensaios foram realizados em pH 3-6 e tonalidade esverdeada quando realizados em pH básico. Além disso, houve formação de uma camada gelatinosa sobre a superfície dos ânodos (Figura 9).

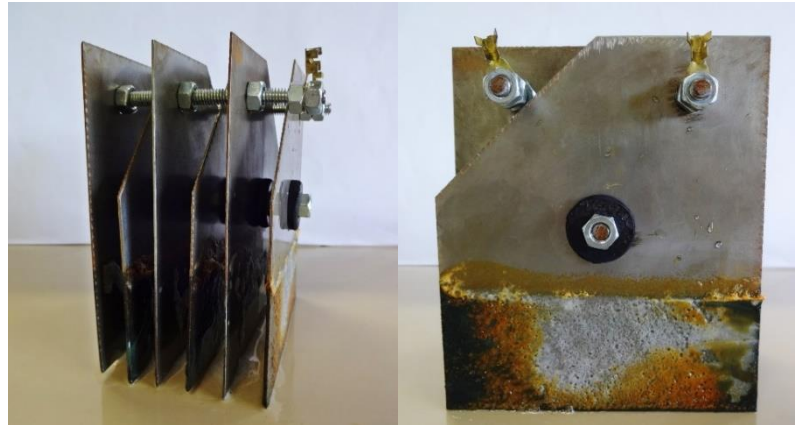


Figura 9 - Eletrodos de ferro após ensaio de eletrocoagulação.

Ao realizar o processo de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e pH inicial 10, observou-se situação semelhante aos ensaios com eletrodos de ferro. A resistência elétrica do sistema aumentou, desencadeando o aumento da diferença de potencial, seguido de decaimento da corrente elétrica aplicada, sendo que não houve formação de flocos. A solução continuou com tonalidade violeta e os ânodos apresentaram uma camada gelatinosa em sua superfície (Figura 10).



Figura 10 - Eletrodos de alumínio após ensaio de EC.

Os efeitos relacionados ao aumento da resistência e da diferença de potencial e a queda da corrente elétrica aplicada, observados durante os ensaios com eletrodos de ferro em diferentes pH e com eletrodos de alumínio em pH 10, condizem com os efeitos inerentes à formação de filme passivo nos eletrodos, descritos por Wimmer (2007). Apesar disso, geralmente a passivação ocorre devido à formação de filme impermeável de óxidos no cátodo (MOLLAH *et al.*, 2001; CRESPILO; REZENDE, 2004), de modo que o fato da camada gelatinosa ter se formado nos ânodos pode indicar ocorrência de outras reações químicas

interferentes nos processos, que impossibilitaram a formação dos coagulantes. Além disso, mesmo invertendo a polaridade do sistema, houve a formação de camada gelatinosa nas superfícies dos eletrodos. Uma possibilidade relacionada à interferência ocorrida no processo de eletrocoagulação consiste no acontecimento de reações químicas entre os metais e quelantes, uma vez que esses compostos são empregados como matérias-primas na fabricação de produtos capilares (DRAELOS, 2010; KLEIN; PALEFSKY, 2007).

Por outro lado, reações eletroquímicas de coagulação ocorreram nos ensaios usando eletrodos de alumínio em pH 3 e 6, havendo formação de flocos, sem presença de camada gelatinosa na superfície dos eletrodos. Entretanto, para o pH inicial 6, não foi possível manter a densidade de corrente de 50 A/m² durante o tempo de eletrólise, uma vez que a resistência do sistema aumentou e a tensão de capacidade máxima da fonte de alimentação foi atingida, proporcionando queda da corrente elétrica aplicada. Para o processo de eletrocoagulação em pH 3, a densidade de corrente de 50 A/m² foi mantida durante os 30 min de eletrólise, sendo obtida eficiência de remoção da DQOt e turbidez superior a 80%.

Posteriormente, realizaram-se ensaios com eletrodos de alumínio em pH inicial 2 e 4, com o intuito de checar a possibilidade de manter a densidade corrente de 50 A/m² durante o tempo de eletrólise. Assim como no ensaio realizado em pH 6, não foi possível manter a densidade de corrente durante o processo realizado em pH inicial 4. Por outro lado, no ensaio em pH 2, a densidade de corrente foi mantida durante todo o tempo de aplicação da corrente, proporcionando elevada eficiência de remoção da DQOt (>80%) e turbidez (>90%).

Possivelmente, a condutividade elétrica do efluente bruto foi um fator limitante para a aplicação da corrente elétrica em pH 4 e 6. Baixa condutividade elétrica proporciona a resistividade da solução, uma vez que essas variáveis são inversamente proporcionais, de modo que aumenta a tensão demandada para a eletrólise. Adicionalmente, em pH neutro ocorre variação da condutividade, porém quando a condutividade é elevada, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).

Apesar dos valores de pH em que a tensão limite da fonte foi atingida não serem neutros, a condutividade elétrica do efluente bruto (0,77 mS/cm) foi consideravelmente menor que a do efluente da indústria de produtos farmacêuticos e cosméticos (20 mS/cm) tratado por Boroski *et al.* (2009) e do efluente da indústria de cosméticos (2,9 mS/cm) tratado por Giordanni (2017) e Reinehr (2017) por processos de eletrocoagulação/eletrofloculação, o que evidencia que a condutividade elétrica do efluente pode ter sido responsável pelo impedimento em manter a densidade de corrente constante durante os ensaios realizados em pH 4 e 6.

Considerando a impossibilidade de realizar o processo de eletrocoagulação com eletrodos de ferro e a faixa de pH em que foi possível realizar ensaios com eletrodos de alumínio na maior densidade de corrente investigada nessa pesquisa, definiu-se o emprego de uma estreita faixa de pH (2 e 3) e eletrodos de alumínio para determinação das melhores condições de operação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares.

5.2.2 Efeitos das variáveis pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente no tratamento por processo de eletrocoagulação e determinação das melhores condições de operação

Os resultados dos ensaios para avaliação dos efeitos das variáveis pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente no processo de eletrocoagulação para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares é apresentado na Tabela 11. A eficiência de remoção da DQOt variou entre 6 e 89% e da turbidez entre 0 e 97%, sendo a faixa de pH quantificada para o efluente tratado entre 2,3 e 9,6 e a condutividade elétrica entre 0,88 e 2,56 mS/cm.

Tabela 11 - Resultados dos ensaios para determinação das melhores condições de operação do processo de eletrocoagulação

pH	t (min)	j (A/m²)	E_{DQOt} (%)	E_{Turb} (%)	pH_{final}	Cond_{final} (mS/cm)
2	10	20	6 ± 2	0 ± 0	2,3 ± 0,1	2,54 ± 0,31
2	10	50	44 ± 7	0 ± 0	2,6 ± 0,1	2,56 ± 0,04
2	30	20	9 ± 5	0 ± 0	2,9 ± 0,1	2,24 ± 0,57
2	30	50	89 ± 1	97 ± 0	4,2 ± 0,2	2,30 ± 0,18
2	45	20	88 ± 1	97 ± 1	3,9 ± 0,1	2,22 ± 0,29
2	45	50	86 ± 1	84 ± 6	4,4 ± 0,1	2,12 ± 0,47
3	10	20	6 ± 1	0 ± 0	7,7 ± 0,2	0,91 ± 0,04
3	10	50	26 ± 4	0 ± 0	9,1 ± 0,3	0,88 ± 0,08
3	30	20	27 ± 3	0 ± 0	9,4 ± 0,1	0,95 ± 0,06
3	30	50	85 ± 1	89 ± 0	9,0 ± 0,1	1,19 ± 0,08
3	45	20	41 ± 5	0 ± 0	9,6 ± 0,1	1,01 ± 0,03
3	45	50	87 ± 0	97 ± 1	9,0 ± 0,1	1,20 ± 0,11

Legenda: t – Tempo de eletrólise. j – Densidade de corrente. E_{DQOt} – Eficiência de remoção da DQOt. E_{Turb} – Eficiência de remoção da turbidez. Cond_{final} – Condutividade elétrica final.

Os modelos gerados para avaliação dos efeitos do pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente em relação a eficiência de remoção da DQOt, a eficiência de remoção da turbidez, o pH final e a condutividade elétrica final apresentaram ajustamento satisfatório, com coeficientes de determinação (R²) superiores a 90%. Conforme pode ser observado nas Tabelas

12 e 13, a variável pH inicial apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) em relação ao pH final e a condutividade elétrica do efluente após o tratamento. Houve ainda efeito linear de interação entre o pH inicial e o tempo de eletrólise para a variável condutividade elétrica. Entretanto, nenhuma variável apresentou efeito significativo para a remoção da DQOt e da turbidez (Tabelas 14 e 15). Apesar da ausência de efeitos significativos das variáveis investigadas para as respostas remoção da DQOt e remoção da turbidez, nota-se que para a remoção da DQOt o efeito linear do tempo de eletrólise ($p = 0,059356$) e o efeito linear da densidade de corrente ($p = 0,071719$) foram os mais relevantes e, para a remoção da turbidez, o efeito linear do tempo de eletrólise ($p = 0,095651$) foi o mais relevante.

Tabela 12 - Anova dos efeitos lineares, quadráticos e de interação para o pH do efluente tratado por processo de eletrocoagulação, com nível de significância de 0,05

	Soma dos quadrados	GL	Quadrados médios	F	P
(1) pH (L)	93,02504	1	93,02504	173,4059	0,005717
(2) t (L)	3,31531	1	3,31531	6,1800	0,130804
t (Q)	0,10785	1	0,10785	0,2010	0,697781
(3) j (L)	0,59746	1	0,59746	1,1137	0,401937
1L*2L	0,34031	1	0,34031	0,6344	0,509281
1L*2Q	0,02555	1	0,02555	0,0476	0,847492
1L*3L	0,20021	1	0,20021	0,3732	0,603443
2L*3L	0,42781	1	0,42781	0,7975	0,466081
2Q*3L	0,00710	1	0,00710	0,0132	0,918903
Erro	1,07292	2	0,53646		
Soma dos quadrados total	98,82729	11			

* Em vermelho as variáveis significativas. $R^2 = 0,98914$. R^2 ajustado = 0,94029.

Tabela 13 - Anova dos efeitos lineares, quadráticos e de interação para a condutividade elétrica do efluente tratado por processo de eletrocoagulação, com nível de significância de 0,05

	Soma dos quadrados	GL	Quadrados médios	F	P
(1) pH (L)	5,209011	1	5,209011	757,4448	0,001318
(2) t (L)	0,014878	1	0,014878	2,1634	0,279148
t (Q)	0,000001	1	0,000001	0,0002	0,990088
(3) j (L)	0,011260	1	0,011260	1,6373	0,329069
1L*2L	0,175528	1	0,175528	25,5236	0,037018
1L*2Q	0,008976	1	0,008976	1,3052	0,371594
1L*3L	0,015052	1	0,015052	2,1887	0,277139
2L*3L	0,001128	1	0,001128	0,1640	0,724676
2Q*3L	0,010825	1	0,010825	1,5740	0,336369
Erro	0,013754	2	0,006877		
Soma dos quadrados total	5,376073	11			

* Em vermelho as variáveis significativas. $R^2 = 0,99744$. R^2 ajustado = 0,98593.

Tabela 14 - Anova dos efeitos lineares, quadráticos e de interação para a remoção da DQOt do efluente tratado por processo de eletrocoagulação, com nível de significância de 0,05

	Soma dos quadrados	GL	Quadrados médios	F	P
(1) pH (L)	179,85	1	179,853	0,45878	0,568040
(2) t (L)	6022,53	1	6022,531	15,36278	0,059356
t (Q)	1,09	1	1,095	0,00279	0,962662
(3) j (L)	4885,35	1	4885,348	12,46196	0,071719
1L*2L	94,53	1	94,531	0,24114	0,671981
1L*2Q	392,84	1	392,841	1,00209	0,422247
1L*3L	6,02	1	6,021	0,01536	0,912703
2L*3L	26,28	1	26,281	0,06704	0,819908
2Q*3L	1261,22	1	1261,220	3,21723	0,214726
Erro	784,04	2	392,021		
Soma dos quadrados total	13649,23	11			

$R^2 = 0,94256$. R^2 ajustado = 0,68407.

Tabela 15 - Anova dos efeitos lineares, quadráticos e de interação para a remoção da turbidez do efluente tratado por processo de eletrocoagulação, com nível de significância de 0,05

	Soma dos quadrados	GL	Quadrados médios	F	p
(1) pH (L)	614,24	1	614,244	0,575090	0,527424
(2) t (L)	9591,13	1	9591,125	8,979753	0,095651
t (Q)	127,15	1	127,149	0,119044	0,762981
(3) j (L)	5788,31	1	5788,312	5,419345	0,145345
1L*2L	882,00	1	882,000	0,825778	0,459417
1L*2Q	264,86	1	264,865	0,247981	0,667866
1L*3L	850,08	1	850,083	0,795896	0,466459
2L*3L	882,00	1	882,000	0,825778	0,459417
2Q*3L	3152,55	1	3152,554	2,951599	0,227931
Erro	2136,17	2	1068,083		
Soma dos quadrados total	25146,42	11			

$R^2 = 0,91505$. R^2 ajustado = 0,53278.

Os ensaios realizados em pH 2 geraram efluentes tratados com pH ácido, enquanto que os ensaios realizados em pH 3 geraram efluentes tratados com pH básico. Independentemente do valor inicial de pH, ocorreu seu aumento durante o processo. Chen (2004) afirma que comumente ocorre o aumento do pH posterior ao processo para o tratamento realizado em pH ácido, ocasionado pela evolução do hidrogênio no cátodo, que libera íons OH^- . Ao contrário do pH final, a condutividade elétrica final foi maior para os ensaios realizados em pH 2, o que indica que a acidificação pode ter proporcionado aumento da condutividade do efluente.

Conforme pode ser observado nas Figuras 11 e 12, as melhores eficiências de remoção da DQOt e da turbidez foram obtidas para os ensaios realizados em maior densidade de corrente e em tempo de eletrólise mais elevado. Os ensaios com densidade de corrente de 50 A/m² possibilitaram remoção da DQOt entre 85 e 89%, independente do pH inicial, para os tempos

de eletrólise de 30 e 45 min. A densidade de corrente de 20 A/m² somente possibilitou remoção eficiente da DQOt em pH 2, após tempo elevado de eletrólise.

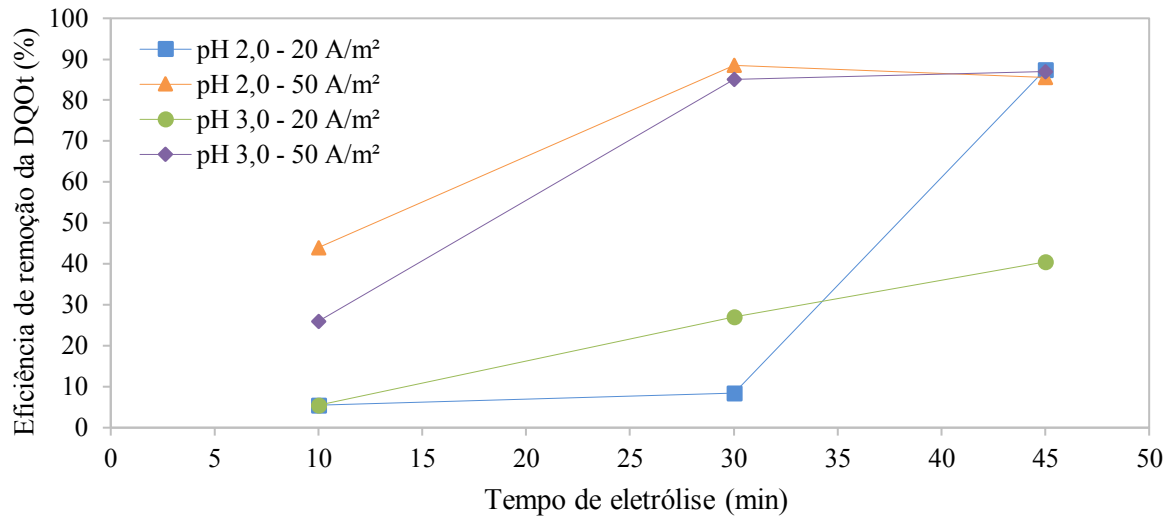


Figura 11 - Eficiência de remoção da DQOt para os ensaios de eletrocoagulação, em diferentes condições de operação de pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente.

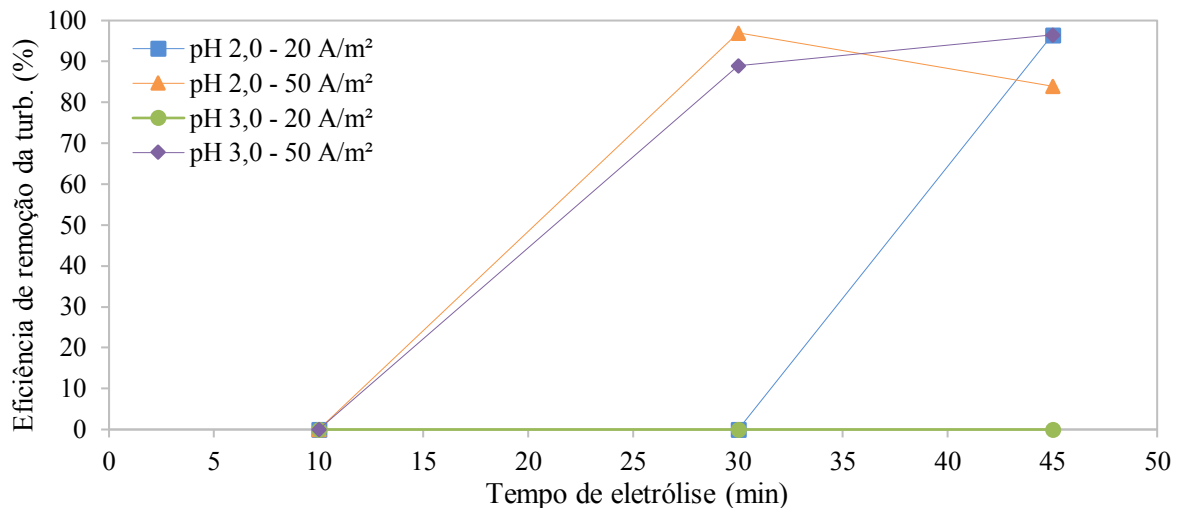


Figura 12 - Eficiência de remoção da turbidez para os ensaios de eletrocoagulação, em diferentes condições de operação de pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente.

Não houve remoção da turbidez para os ensaios realizados durante 10 min de eletrólise e para os ensaios realizados em pH 3, com densidade de corrente de 20 A/m². Em pH 2 e densidade de corrente de 20 A/m², somente houve remoção da turbidez (97%) para os ensaios com duração de 45 min. A mesma eficiência de remoção da turbidez foi obtida para os ensaios

realizados com densidade de corrente de 50 A/m², em pH 2 e 3, durante 30 e 45 min de eletrólise, respetivamente.

Possivelmente, a eficiência do processo de eletrocoagulação foi regida pelo quantitativo de massa de alumínio transferida dos eletrodos para a solução, conforme a corrente aplicada e seu tempo de aplicação (CRESPILHO; REZENDE, 2004). O pH empregado no processo provavelmente não influenciou significativamente as eficiências de remoção porque, conforme apresentado por Wimmer (2007), o principal mecanismo de coagulação em pH 2-3 para ânodos de alumínio trata-se da compressão da dupla-camada, havendo formação de Al³⁺ e Al(OH)₂⁺ como espécies químicas dominantes, de modo que as reações eletroquímicas podem ter ocorrido de maneira similar.

Apesar dos ensaios realizados em pH 2, durante 30 min, com 50 A/m² e em pH 3, durante 45 min, com 20 A/m² terem apresentado eficiência parecida para remoção da DQOt (89 e 88%, respectivamente) e a mesma eficiência para remoção da turbidez (97%), o lodo gerado pelo processo de eletrocoagulação com densidade de corrente de 50 A/m² apresentou-se mais compactado, quando comparado ao gerado pelo processo com densidade de corrente menor, possibilitando a separação de volume maior de efluente tratado, sem que ocorresse sua mistura com o lodo.

Considerando as elevadas remoções da DQOt e da turbidez obtidas, juntamente com o aspecto do lodo gerado, definiu-se o pH 2, tempo de eletrólise de 30 min e a densidade de corrente de 50 A/m² como as melhores condições de operação do processo de eletrocoagulação para o tratamento do efluente da indústria de produtos capilares. O tempo de eletrólise definido foi menor que o empregado por Aloui *et al.* (2013) – 60 min, e Boroski *et al.* (2009) – 90 min, para tratar efluentes da indústria de HPPC. A densidade de corrente definida também foi menor que os valores empregados (250-1.672 A/m²) por Aloui *et al.* (2013), Giordanni (2017), Reinehr (2017) e Boroski *et al.* (2009) no tratamento de efluentes do mesmo setor industrial. Dessa forma, os valores definidos para o tempo de eletrólise e a densidade de corrente indicam menor consumo de energia elétrica pelo processo de tratamento do que os sistemas avaliados por esses pesquisadores.

Durante o processo de tratamento operado com as condições definidas como as melhores, ocorreu flotação dos flocos formados. O volume de lodo gerado correspondeu a cerca de 300 mL/L, sendo maior que o volume gerado pelo processo de coagulação com Al 3010, avaliado por Naumczyk *et al.* (2017), que trataram efluente da indústria de cosméticos com 9.410 mg/L de DQO e obtiveram 82,6% de remoção e geração de lodo correspondente a 260

mL/L. O processo de coagulação com emprego de alume e eficiência de remoção de 76,7% da DQO, estudado por El-Gohary *et al.* (2010) para o tratamento de efluente da indústria de cosméticos com 2.276 mg/L de DQO, também gerou menor volume de lodo (133 mL/L).

Entretanto, o volume de lodo resultante da eletrocoagulação foi menor que o volume gerado (627 mL/L) por processo convencional de coagulação/floculação usando tanto $Al_2(SO_4)_3$, como cloreto de polialumínio como coagulante, empregado por Melo (2016) para o tratamento de efluente da indústria de produtos capilares com 8.353 mg/L de DQO e 1.200 uT de turbidez, com remoção da turbidez (99%) parecida com a do processo de eletrocoagulação, porém com menor remoção da DQO (75-77%).

5.2.3 Influência da temperatura do efluente bruto no processo

A temperatura do efluente bruto interferiu na eficiência do processo de eletrocoagulação empregado no tratamento de efluente da indústria de produtos capilares. Conforme apresentado na Figura 13, a remoção da DQO e da turbidez diminuíram com o aumento da temperatura do efluente bruto.

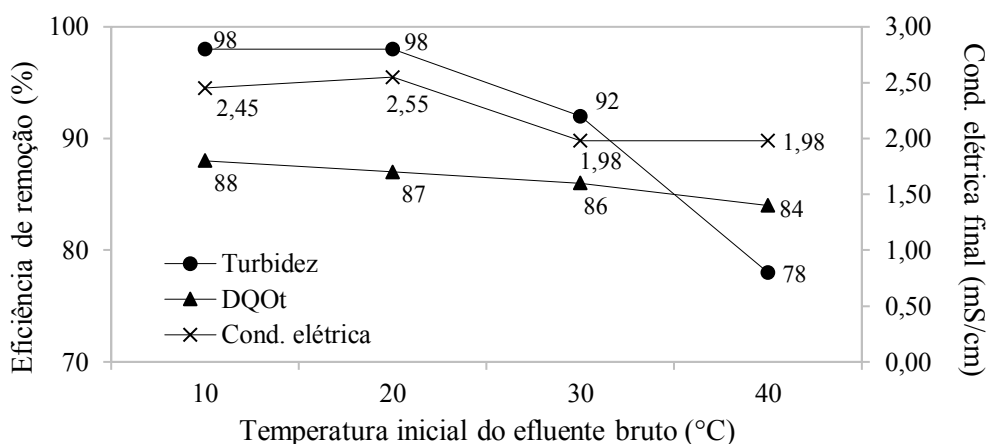


Figura 13 - Influência da temperatura do efluente bruto na eficiência do processo de eletrocoagulação e na condutividade elétrica do efluente tratado.

Embora a remoção da DQOt não tenha sido tão afetada pelo aumento da temperatura, uma vez que variou entre 84 e 88%, a remoção da turbidez diminuiu de 98% (10 e 20°C) para 92% quando a temperatura do efluente bruto foi 30 °C e apresentou uma diminuição expressiva quando a temperatura do efluente bruto foi 40 °C, sendo reduzida para 78%. A condutividade elétrica também diminuiu quando houve aumento da temperatura do efluente bruto, o que indica que pode ter ocorrido menor dissolução de íons em temperaturas mais elevadas.

Desse modo, o efluente bruto pode ser tratado em temperatura ambiente sem que ocorram efeitos adversos na eficiência do processo em termos de remoção da DQOt e da turbidez, dado que a temperatura média do mês mais quente do ano corresponde a cerca de 30 °C no município onde a indústria de produtos capilares de referência encontra-se localizada. Adicionalmente, o tratamento do efluente deve ser realizado após seu resfriamento, haja vista que a lavagem dos tanques de mistura empregados na fábrica de produtos capilares é realizada com água em temperatura mais elevada, podendo afetar o desempenho da eletrocoagulação.

5.2.4 Eficiência do tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares por processo de eletrocoagulação

O tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares por processo de eletrocoagulação, realizado conforme as melhores condições de operação definidas (pH 2, 30 min e 50 A/m²), gerou efluente com pH ácido, com tonalidade cinza quase imperceptível e odor característico de produtos para cabelo, porém com menor intensidade que do efluente bruto. Além disso, o processo apresentou eficiências de remoção de turbidez, DQOt, DBO, COT, O&G, surfactantes aniônicos e toxicidade superiores a 85% (Tabela 16).

Tabela 16 - Caracterização do efluente da eletrocoagulação e as eficiências do processo

Parâmetro	EB	EEC	EEC (%)
pH	6,0 ± 0,1 ^a	4,2 ± 0,1 ^c	
Condutividade elétrica (mS/cm)	0,77 ± 0,04 ^a	2,18 ± 0,21 ^e	
Turbidez (uT)	600 ± 50 ^a	16 ± 5 ^e	97,3
DQOt (mg/L)	15.011 ± 600 ^a	1.803 ± 94 ^e	88,0
DQOs (mg/L)	5.675 ± 245 ^b	1.706 ± 81 ^b	69,9
DBO (mg/L)	4.930 ± 592 ^c	492 ± 191 ^b	90,0
Relação DBO/DQO	0,33 ± 0,04 ^c	0,27 ± 0,09 ^b	
COT (mg/L)	3.935 ± 23 ^d	558 ± 41 ^c	85,8
COD (mg/L)	1.851 ± 183 ^d	527 ± 26 ^c	71,5
O&G (mg/L)	1.960 ± 147 ^d	<10 ^d	>99,5
Surfactantes aniônicos (mg/L)	1.118 ± 46 ^d	13 ± 5 ^d	98,9
CE50; 48h (%)	0,004 (0,002-0,008)* ^c	7,0 (5,9-8,5)* ^c	
UT	25.000 ± 5.893 ^d	14,3 ± 2,9 ^b	99,9
Alumínio (mg/L)	NA	57,2 ± 14,4 ^b	
Alumínio dissolvido (mg/L)	NA	54,1 ± 3,6 ^d	

Legenda: EB – Efluente bruto. EEC – Efluente da eletrocoagulação. EEC – Eficiência de remoção da eletrocoagulação. NA – Não analisado. ^a n = 14. ^b n = 6. ^c n = 4. ^d n = 3. ^e n = 17. * Intervalo de confiança de 95%.

Embora a condutividade elétrica do efluente bruto tenha sido consideravelmente menor que a dos efluentes da indústria de HPPC tratados por processos de eletrocoagulação/eletrofloculação reportados por Boroski *et al.* (2009), Giordanni (2017) e Reinehr (2017), essa característica do efluente não impossibilitou elevado desempenho do tratamento para remoção da turbidez, sendo que a redução desse parâmetro foi superior à dos sistemas de tratamento empregados por esses pesquisadores.

A eficiência de remoção da DQOt (88%) foi superior as eficiências dos sistemas de eletrocoagulação/eletrofloculação investigados por Aloui *et al.* (2013), Giordanni (2017) e Reinehr (2017), que quantificaram cerca de 70, 61 e 66% de remoção, respectivamente. Além disso, a eficiência de remoção da DQOt foi parecida com a quantificada (91%) por Boroski *et al.* (2009), mesmo que o efluente tratado por esses pesquisadores tenha sido previamente tratado por processo biológico, apresentando menor DQO (1.753 mg/L) que o efluente bruto estudado.

O processo de eletrocoagulação estudado apresentou ainda melhor desempenho na remoção de surfactantes aniônicos e O&G do que os sistemas empregados por Aloui *et al.* (2013), Giordanni (2017) e Reinehr (2017). Dessa forma, constatou-se desempenho similar ou superior do sistema investigado, para remoção de turbidez, DQOt, surfactantes aniônicos e O&G, em comparação com outros sistemas de eletrocoagulação/eletrofloculação empregados para o tratamento de efluentes das indústrias de HPPC.

Quando comparado com sistemas convencionais de coagulação/floculação para o tratamento de efluentes de indústrias de HPPC, o sistema de eletrocoagulação apresentou melhor desempenho para redução da DQOt do que os processos empregados por Aloui *et al.*, (2013), Bogacki *et al.* (2015), El-Gohary *et al.* (2010), Marcinowski *et al.* (2014), Melo (2016) e Naumczyk *et al.* (2013), que obtiveram eficiências de remoção entre 32 e 78%; e desempenho parecido com do processo empregado por Naumczyk *et al.* (2017), que obtiveram remoção máxima da DQO corresponde a 91,6%. A eficiência de remoção de surfactantes aniônicos também foi melhor para o sistema de eletrocoagulação, em comparação a eficiência obtida (53,3%) para o processo de coagulação avaliado por Aloui *et al.* (2013).

A remoção da turbidez obtida com a eletrocoagulação foi parecida com as eficiências dos processos de coagulação/floculação empregados por Melo (2016) para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, que apresentou valores de redução superiores a 99%. Concomitante com a elevada remoção da turbidez, praticamente toda a matéria orgânica carbonácea remanescente no efluente da eletrocoagulação apresentou-se dissolvida, haja vista a DQOs e o COD corresponderam à quase totalidade da DQOt e do COT quantificados para o

efluente tratado, demonstrando elevado desempenho do sistema de tratamento para a remoção de partículas em suspensão. Entretanto, a remoção da parcela dissolvida da matéria orgânica não foi tão eficiente quanto a da presente em suspensão, com redução da DQOs e COD em aproximadamente 70%. Apesar disso, as eficiências de remoção da DQOs e COD obtidas são superiores às eficiências máximas de remoção (27 e 15%, respectivamente) quantificadas por Melo (2016) para os processos convencionais de coagulação/floculação.

Em relação a DBO, sua redução foi ligeiramente superior que a DQOt, de modo que houve diminuição da relação DBO/DQO, o que indica a remoção de compostos biodegradáveis pelo processo de tratamento. Ao mesmo tempo, a matéria orgânica em termos de O&G foi praticamente eliminada (>99,5%), com concentração presente no efluente tratado inferior ao limite de quantificação do método (<10 mg/L). A mesma eficiência de remoção de O&G foi encontrada por Melo (2016) para processos de coagulação/floculação.

Assim como a concentração de O&G, a toxicidade do efluente foi removida com eficiência superior a 99% pelo processo de eletrocoagulação. Porém, nota-se que o efluente tratado continuou sendo muito tóxico, haja vista que foi quantificada uma CE50 de 7,0% nos testes de toxicidade aguda a *D. similis*. Os efluentes da indústria de produtos capilares tratados por processos de coagulação/floculação por Melo (2016) apresentaram CE50 entre 10,5 e 69% para o mesmo organismo-teste, com eficiência de remoção média superior a 98%. Apesar da eficiência de remoção da toxicidade do processo de eletrocoagulação ter sido similar ao processo convencional, o efluente bruto apresentou-se mais tóxico que os efluentes avaliados por Melo (2016) e, conseqüentemente, gerou efluentes tratados com elevada toxicidade.

Embora os surfactantes aniônicos tenham sido removidos em quase sua totalidade (98,9%), a elevada toxicidade mensurada indica que a concentração remanescente de surfactantes aniônicos (13 mg/L) pode ter contribuído com a toxicidade aguda do efluente tratado pelo processo de eletrocoagulação, bem como pode indicar a presença de outros compostos que conferem toxicidade ao efluente tratado. Destaca-se ainda que o processo de eletrocoagulação gerou concentração de alumínio residual.

Considerando as eficiências apresentadas para o processo de eletrocoagulação investigado e seu desempenho em comparação com outros sistemas de eletrocoagulação/eletrofloculação e sistemas convencionais de coagulação/floculação empregados no tratamento de efluentes da indústria do setor de HPPC, o processo de eletrocoagulação demonstra-se aplicável para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares.

5.3 Processos oxidativos avançados

5.3.1 Processo H_2O_2/UV

Os resultados dos ensaios para avaliação dos efeitos das variáveis dose de H_2O_2 , pH e tempo de irradiação no processo H_2O_2/UV aplicado ao tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação, são apresentados na Tabela 17. O POA resultou na diminuição da biodegradabilidade do efluente, com relação DBO/DQO quantificada entre 0,14 e 0,21 para os ensaios. Apesar disso, alguns ensaios geraram efluentes biodegradáveis, uma vez que ocorreu degradação do COD no período de 28 dias (D_{28d}) superior a 70% nos testes de biodegradabilidade aeróbia. Constatou-se ainda a redução da toxicidade aguda a *D. similis* após a realização de alguns ensaios, com eficiência de remoção da toxicidade entre 0 e 84% e CE50 entre 6,9 e 42,3%. Além disso, ao quantificar a concentração de H_2O_2 residual presente nos efluentes tratados, constatou-se que não houve consumo total da dose de H_2O_2 aplicada na maioria dos ensaios.

Tabela 17 - Resultados dos ensaios para avaliação dos efeitos das variáveis dose de H_2O_2 , pH e tempo de irradiação no tratamento por processo H_2O_2/UV

H_2O_2 (mmol/L)	pH	Tempo (min)	Relação DBO/DQO	D_{28d} (%)	CE50; 48 h (%)*	E_{UT} (%)	H_2O_2 residual (%)
3	4	30	0,20	72	9,2 (7,6-11,3)	30	7,7
30	4	30	0,17	51	42,3 (39,9-44,9)	84	38,8
3	6	30	0,20	73	6,9 (3,9-12,3)	0	23,2
3	4	180	0,21	71	10,8 (7,8-15,0)	40	0,0
30	6	30	0,17	56	39,6 (37,3-42,0)	82	37,2
30	4	180	0,16	52	28,3 (26,1-30,8)	77	1,5
3	6	180	0,19	73	19,8 (16,6-23,6)	65	0,0
30	6	180	0,17	53	24,8 (20,9-29,6)	72	0,0
16,5	5	105	0,14	53	12,1 (10,4-14,1)	27	5,6
16,5	5	105	0,14	52	24,1 (19,1-30,4)	63	5,6
16,5	5	105	0,15	54	15,4 (8,9-26,7)	43	5,6

Legenda: E_{UT} – Eficiência de remoção da toxicidade, em termos de unidades de toxicidade. D_{28d} – Biodegradabilidade aeróbia, em termos de degradação do COD no período de 28 dias. * Intervalo de confiança de 95%.

Os testes qualitativos de toxicidade aguda realizados com soluções preparadas contendo a mesma concentração de H_2O_2 residual quantificada para cada um dos ensaios e a concentração de Na_2SO_3 empregada para remoção desse residual, demonstraram que as reações desses

compostos não geraram produtos em concentrações que conferem toxicidade nos efluentes gerados em quase todos ensaios de tratamento. Entretanto, para os ensaios realizados com dose de H₂O₂ de 30 mmol/L e 30 minutos de irradiação, independentemente do pH, houve geração de produtos em concentrações que ocasionaram efeitos de toxicidade. Apesar desses efeitos provavelmente terem influenciado na toxicidade aguda quantificada para os efluentes, esses foram os ensaios que apresentaram maior eficiência de remoção da toxicidade.

Os modelos gerados para avaliação dos efeitos das variáveis dose de H₂O₂, pH e tempo de irradiação sobre a biodegradabilidade e a toxicidade apresentaram ajuste satisfatório, com coeficientes de determinação superiores a 90% para as respostas relação DBO/DQO, biodegradabilidade aeróbia (em termos de D_{28d}) e toxicidade aguda a *D. similis* (em termos da CE50). Entretanto, a variância explicada da toxicidade não foi tão elevada (73%) quando comparada com as demais respostas (>90%). Os resultados da Anova para as respostas são apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20.

Somente a variável dose de H₂O₂ apresentou efeito significativo (p<0,05) sobre a biodegradabilidade e a toxicidade dos efluentes gerados nos ensaios de tratamento por processo H₂O₂/UV. Observa-se que não houve nenhum efeito significativo de interação entre as variáveis investigadas. O modelo evidenciou curvatura significativa para as respostas relação DBO/DQO e biodegradabilidade aeróbia, o que indicou a existência de relação não linear para pelo menos um dos fatores investigados, sendo necessário um planejamento experimental que permita estimar termos quadráticos para obtenção de um modelo que melhor descreva os efeitos das variáveis sobre as respostas, como um delineamento composto central com pontos axiais, por exemplo.

Tabela 18 - Anova dos efeitos da dose de H₂O₂, pH e tempo de irradiação sobre a relação DBO/DQO do efluente tratado por processo H₂O₂/UV, com nível de significância de 0,05

	Soma dos quadrados	GL	Quadrados médios	F	p
Curvatura	0,003564	1	0,003564	106,9205	0,009224
(1) H ₂ O ₂	0,002113	1	0,002113	63,3750	0,015415
(2) pH	0,000012	1	0,000012	0,3750	0,602640
(3) Tempo	0,000013	1	0,000013	0,3750	0,602640
1*2	0,000112	1	0,000112	3,3750	0,207594
1*3	0,000012	1	0,000012	0,3750	0,602640
2*3	0,000013	1	0,000013	0,3750	0,602640
1*2*3	0,000113	1	0,000113	3,3750	0,207594
Erro puro	0,000067	2	0,000033		
Soma dos quadrados total	0,006018	10			

* Em vermelho as variáveis significativas. R² = 0,98892. R² ajustado = 0,94461.

Tabela 19 - Anova dos efeitos da dose de H₂O₂, pH e tempo de irradiação sobre a biodegradabilidade aeróbia, em termos de D_{28d}, do efluente tratado por processo H₂O₂/UV, com nível de significância de 0,05

	Soma dos quadrados	GL	Quadrados médios	F	P
Curvatura	202,1250	1	202,1250	202,1250	0,004911
(1) H ₂ O ₂	741,1250	1	741,1250	741,1250	0,001347
(2) pH	10,1250	1	10,1250	10,1250	0,086188
(3) Tempo	1,1250	1	1,1250	1,1250	0,400000
1*2	1,1250	1	1,1250	1,1250	0,400000
1*3	0,1250	1	0,1250	0,1250	1,000000
2*3	1,1250	1	1,1250	1,1250	0,400000
1*2*3	3,1250	1	3,1250	3,1250	0,219131
Erro puro	2,0000	2	1,0000		
Soma dos quadrados total	962,0000	10			

* Em vermelho as variáveis significativas. R² = 0,99792. R² ajustado = 0,9896.

Tabela 20 - Anova dos efeitos da dose de H₂O₂, pH e tempo de irradiação sobre a toxicidade aguda a *D. similis*, em termos da CE50, do efluente tratado por processo H₂O₂/UV, com nível de significância de 0,05

	Soma dos quadrados	GL	Quadrados médios	F	p
Curvatura	66,642	1	66,6416	1,72951	0,319018
(1) H ₂ O ₂	972,405	1	972,4050	25,23621	0,037416
(2) pH	0,026	1	0,0265	0,00069	0,981477
(3) Tempo	25,276	1	25,2761	0,65597	0,503029
1*2	20,930	1	20,9304	0,54319	0,537845
1*3	233,064	1	233,0640	6,04856	0,133104
2*3	13,939	1	13,9392	0,36176	0,608628
1*2*3	18,241	1	18,2408	0,47339	0,562514
Erro puro	77,064	2	38,5321		
Soma dos quadrados total	1427,588	10			

* Em vermelho as variáveis significativas. R² = 0,94602. R² ajustado = 0,73009.

Conforme pode ser observado nas superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 14 e 15, a relação DBO/DQO e a biodegradabilidade aeróbia pouco variaram em função do pH e do tempo de irradiação empregados no tratamento, confirmando a inexistência de efeitos significativos para essas variáveis sobre a biodegradabilidade do efluente.

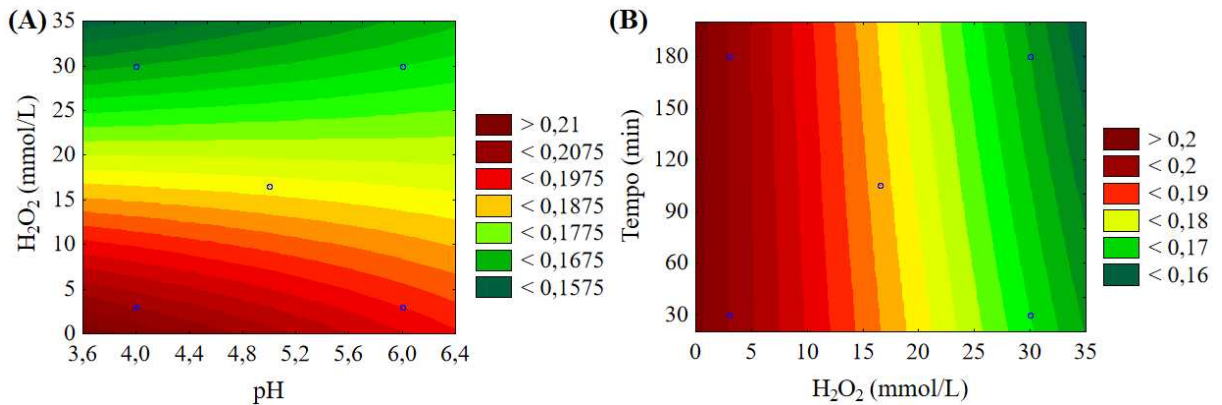


Figura 14 - Efeito das variáveis (A) dose de H₂O₂ e pH (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H₂O₂ (pH = 5), na relação DBO/DQO dos efluentes tratados por processo H₂O₂/UV.

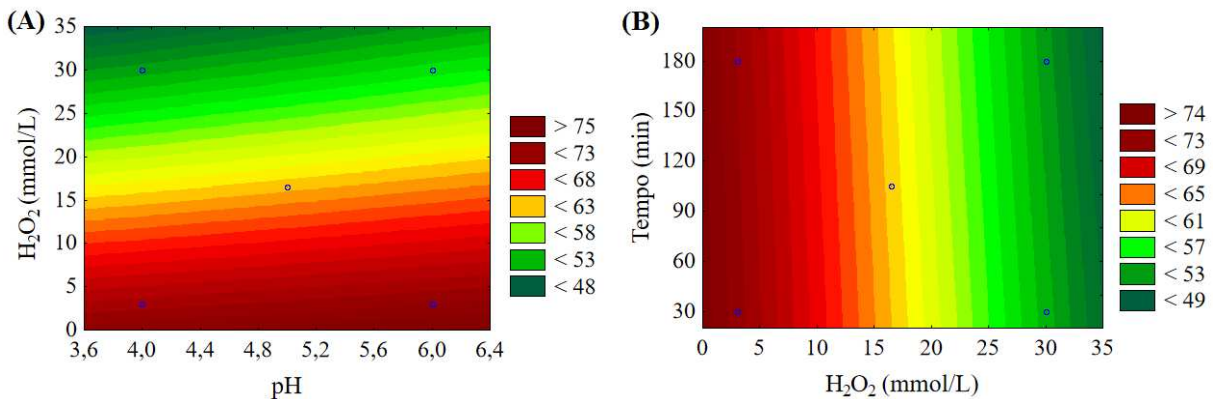


Figura 15 - Efeito das variáveis (A) dose de H₂O₂ e pH (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H₂O₂ (pH = 5), na biodegradabilidade aeróbia dos efluentes tratados por processo H₂O₂/UV.

Por outro lado, ao observar superfícies de respostas apresentadas nas Figuras 16 e 17, torna-se nítido o efeito da dose de peróxido de hidrogênio sobre a biodegradabilidade. A relação DBO/DQO e a biodegradabilidade aeróbia diminuíram com o aumento da dose de H₂O₂ no processo de tratamento por H₂O₂/UV, sendo que em doses mais elevadas, os efluentes tratados não apresentaram biodegradabilidade aeróbia.

Em relação a toxicidade aguda, as superfícies de resposta apresentadas na Figura 18 demonstram que o pH inicial pouco influenciou a CE50 dos efluentes tratados, porém em pH mais baixo a toxicidade foi ligeiramente menor quando a dose de peróxido de hidrogênio aumentou. Assim como o pH, menores tempos de eletrólise possibilitaram melhores resultados de CE50 em função do aumento da dose de H₂O₂.

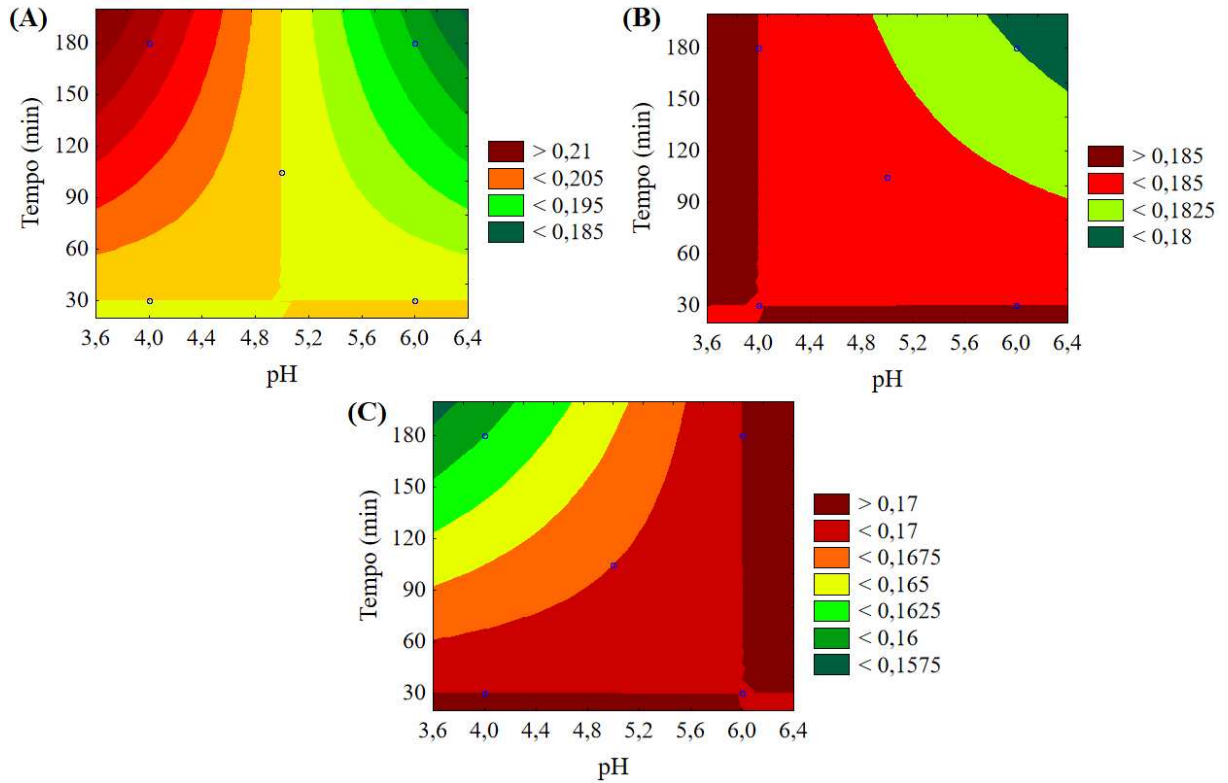


Figura 16 - Efeito das variáveis tempo e pH para as doses de H_2O_2 de (A) 3 mmol/L, (B) 16,5 mmol/L e (C) e 30 mmol/L, na relação DBO/DQO dos efluentes tratados por processo H_2O_2/UV .

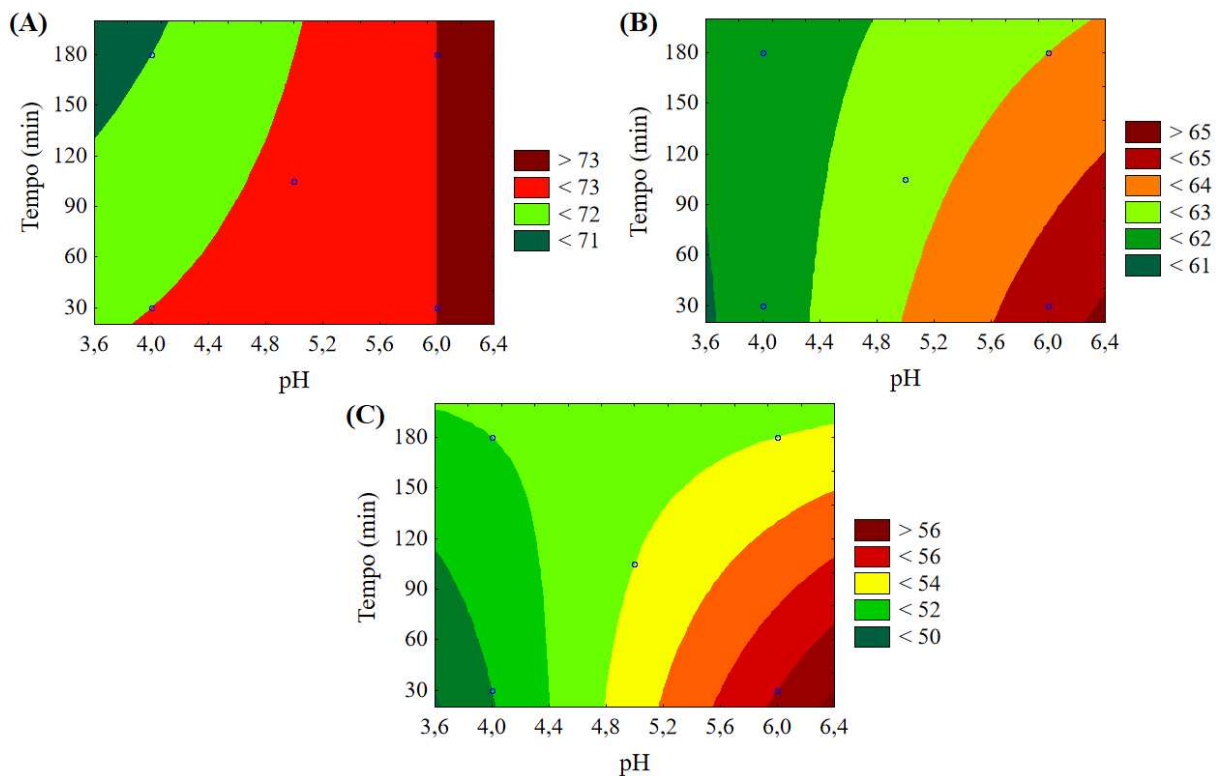


Figura 17 - Efeito das variáveis tempo e pH para as doses de H_2O_2 de (A) 3 mmol/L, (B) 16,5 mmol/L e (C) e 30 mmol/L, na biodegradabilidade aeróbia dos efluentes tratados por processo H_2O_2/UV .

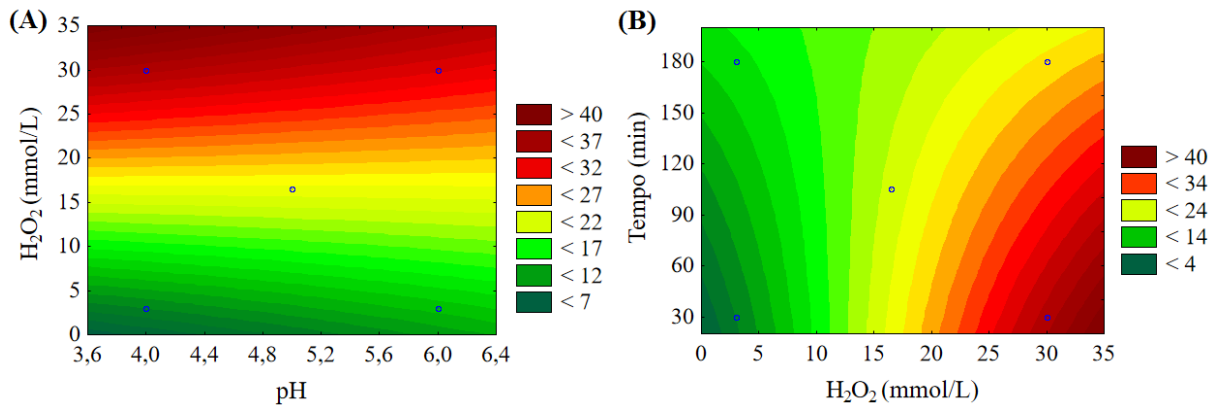


Figura 18 - Efeito das variáveis (A) dose de H_2O_2 e pH (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H_2O_2 (pH = 5), na toxicidade aguda dos efluentes tratados por processo H_2O_2/UV .

Ao contrário da biodegradabilidade aeróbia, efluentes com menor toxicidade aguda foram gerados em maiores doses de peróxido de hidrogênio no processo de tratamento, sendo que as melhores CE50 foram obtidas com processo em pH mais baixo, durante menor tempo de irradiação (Figura 19). Dessa forma, observa-se uma condição inversa entre o aumento da biodegradabilidade e a redução da toxicidade dos efluentes tratados por processo H_2O_2/UV .

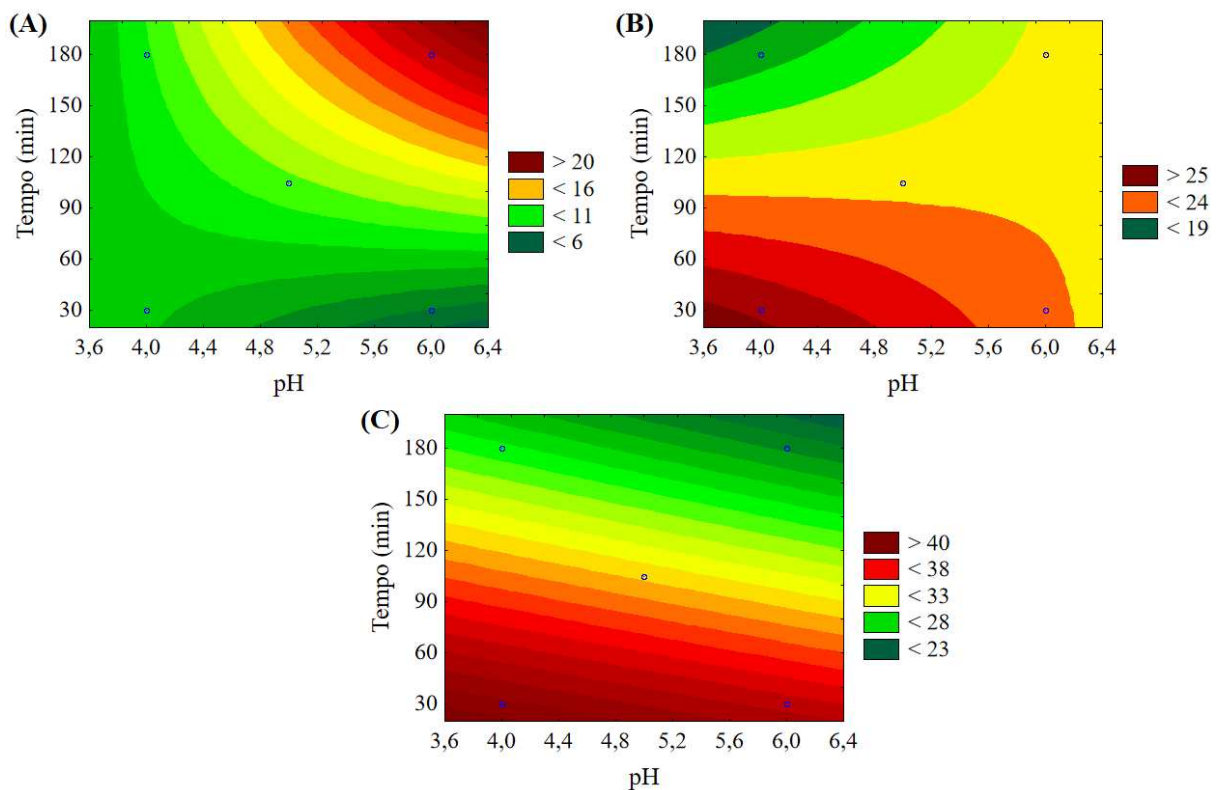


Figura 19 - Efeito das variáveis tempo e pH para as doses de H_2O_2 de (A) 3 mmol/L, (B) 16,5 mmol/L e (C) 30 mmol/L, na toxicidade aguda dos efluentes tratados por processo H_2O_2/UV .

5.3.2 Processo $TiO_2/H_2O_2/UV$

Os resultados dos ensaios para avaliação dos efeitos das variáveis dose de H_2O_2 , TiO_2 e tempo de irradiação no tratamento do efluente da eletrocoagulação por processo $TiO_2/H_2O_2/UV$ são apresentados na Tabela 21. A fotocatalise heterogênea acarretou a diminuição da biodegradabilidade do efluente previamente tratado por eletrocoagulação, com relação DBO/DQO quantificada entre 0,13 e 0,19 para os ensaios. Apesar disso, alguns ensaios geraram efluentes biodegradáveis, uma vez que ocorreu degradação do COD no período de 28 dias superior a 70% nos testes de biodegradabilidade aeróbia. Constatou-se ainda a redução da toxicidade aguda a *D. similis* após a realização de alguns ensaios, com eficiência de remoção da toxicidade entre 33 e 86% e CE50 entre 10,4 e 49,3%.

Tabela 21 - Resultados dos ensaios para avaliação dos efeitos das variáveis dose de H_2O_2 , TiO_2 e tempo de irradiação no tratamento por processo $TiO_2/H_2O_2/UV$

H_2O_2 (mmol/L)	TiO_2 (g/L)	Tempo (min)	Relação DBO/DQO	D_{28d} (%)	CE50; 48 h (%)*	E_{UT} (%)	H_2O_2 residual (%)
2	0,25	30	0,19	78	16,7 (13,6-20,6)	58	0,0
20	0,25	30	0,17	57	47,6 (45,9-49,3)	85	45,3
2	0,75	30	0,18	78	20,4 (17,7-23,5)	66	0,0
2	0,25	180	0,18	73	31,5 (24,9-39,8)	78	0,0
20	0,75	30	0,17	59	49,3 (47,5-51,1)	86	45,3
20	0,25	180	0,13	49	31,7 (28,6-35,0)	78	0,0
2	0,75	180	0,18	77	27,2 (24,5-30,3)	75	0,0
20	0,75	180	0,14	48	31,6 (29,0-34,4)	78	0,0
11	0,5	105	0,17	55	26,3 (23,1-29,9)	74	0,0
11	0,5	105	0,16	55	22,3 (17,1-29,1)	69	0,0
11	0,5	105	0,16	52	10,4 (8,7-12,4)	33	0,0

Legenda: E_{UT} – Eficiência de remoção da toxicidade, em termos de unidades de toxicidade. D_{28d} – Biodegradabilidade aeróbia, em termos de degradação do COD no período de 28 dias. * Intervalo de confiança de 95%.

Somente não ocorreu consumo total da dosagem de peróxido de hidrogênio nos ensaios realizados com 20 mmol/L e 30 minutos de irradiação. Os testes qualitativos de toxicidade aguda realizados com soluções contendo a mesma concentração de H_2O_2 residual quantificada para esses ensaios e a concentração de Na_2SO_3 empregada para remoção do residual, demonstraram que as reações desses compostos geraram produtos em concentrações que conferem toxicidade nos efluentes gerados. Embora esses efeitos possam ter influenciado na

toxicidade aguda quantificada para os efluentes, esses foram os ensaios que apresentaram melhor eficiência de remoção da toxicidade aguda.

Os modelos gerados para a análise dos efeitos das variáveis dose de H₂O₂, TiO₂ e tempo de irradiação sobre a biodegradabilidade e a toxicidade apresentaram ajuste satisfatório, com coeficientes de determinação superiores a 90% para as respostas relação DBO/DQO, biodegradabilidade aeróbia (em termos de D_{28d}) e toxicidade aguda a *D. similis* (em termos da CE50). Entretanto, a variância explicada da toxicidade foi relativamente baixa (51%), indicado que outras variáveis não incluídas no modelo podem ser importantes. Os resultados da Anova são apresentados nas Tabelas 22, 23 e 24.

Tabela 22 - Anova dos efeitos da dose de H₂O₂, TiO₂ e tempo de irradiação sobre a relação DBO/DQO do efluente tratado por processo TiO₂/H₂O₂/UV, com nível de significância de 0,05

	Soma dos quadrados	GL	Quadrados médios	F	P
Curvatura	0,000038	1	0,000038	1,13636	0,398071
(1) H ₂ O ₂	0,001800	1	0,001800	54,00000	0,018019
(2) pH	0,000000	1	0,000000	0,00000	1,000000
(3) Tempo	0,000800	1	0,000800	24,00000	0,039231
1*2	0,000050	1	0,000050	1,50000	0,345346
1*3	0,000450	1	0,000450	13,50000	0,066743
2*3	0,000050	1	0,000050	1,50000	0,345346
1*2*3	0,000000	1	0,000000	0,00000	1,000000
Erro puro	0,000067	2	0,000033		
Soma dos quadrados total	0,003255	10			

* Em vermelho as variáveis significativas. R² = 0,97952. R² ajustado = 0,89758.

Tabela 23 - Anova dos efeitos da dose de H₂O₂, TiO₂ e tempo de irradiação sobre a biodegradabilidade aeróbia, em termos de D_{28d}, do efluente tratado por processo TiO₂/H₂O₂/UV, com nível de significância de 0,05

	Soma dos quadrados	GL	Quadrados médios	F	P
Curvatura	258,034	1	258,034	86,0114	0,011427
(1) H ₂ O ₂	1081,125	1	1081,125	360,3750	0,002763
(2) pH	3,125	1	3,125	1,0417	0,414794
(3) Tempo	78,125	1	78,125	26,0417	0,036321
1*2	1,125	1	1,125	0,3750	0,602640
1*3	21,125	1	21,125	7,0417	0,117502
2*3	0,125	1	0,125	0,0417	0,857143
1*2*3	6,125	1	6,125	2,0417	0,289258
Erro puro	6,000	2	3,000		
Soma dos quadrados total	1454,909	10			

* Em vermelho as variáveis significativas. R² = 0,99588. R² ajustado = 0,97938.

Tabela 24 - Anova dos efeitos da dose de H₂O₂, TiO₂ e tempo de irradiação sobre a toxicidade aguda a *D. similis*, em termos da CE50, do efluente tratado por processo TiO₂/H₂O₂/UV, com nível de significância de 0,05

	Soma dos quadrados	GL	Quadrados médios	F	P
Curvatura	332,148	1	332,1479	4,881224	0,157768
(1) H ₂ O ₂	515,847	1	515,8472	7,580856	0,110477
(2) pH	0,110	1	0,1104	0,001623	0,971523
(3) Tempo	17,940	1	17,9401	0,263646	0,658724
1*2	0,616	1	0,6161	0,009053	0,932871
1*3	382,261	1	382,2613	5,617686	0,141249
2*3	11,713	1	11,7128	0,172131	0,718495
1*2*3	4,621	1	4,6208	0,067907	0,818786
Erro puro	136,092	2	68,0460		
Soma dos quadrados total	1401,349	10			

R² = 0,90288. R² ajustado = 0,51442.

As variáveis dose de H₂O₂ e tempo de irradiação apresentaram efeitos significativos (p<0,05) sobre a relação DBO/DQO e a biodegradabilidade aeróbia dos efluentes gerados nos ensaios de tratamento por processo TiO₂/H₂O₂/UV, sendo que o efeito da dose de peróxido de hidrogênio demonstrou-se mais significativo. Entretanto, não houve nenhum efeito significativo para a toxicidade aguda e para a interação entre as variáveis investigadas. O modelo evidenciou curvatura significativa para a relação DBO/DQO, o que indicou a existência de relação não linear para pelo menos um dos fatores investigados, sendo necessário um planejamento experimental que permita estimar termos quadráticos para obtenção de um modelo que melhor descreva os efeitos das variáveis sobre a resposta.

Conforme pode ser observado nas superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 20 e 21, a relação DBO/DQO e a biodegradabilidade aeróbia pouco variaram em função da concentração de TiO₂, confirmando a inexistência de efeitos significativos dessa variável sobre a biodegradabilidade. Embora os efeitos de interação entre a dose de H₂O₂ e o tempo de irradiação não fossem significativos, observou-se que a relação DBO/DQO e a biodegradabilidade aeróbia foram maiores quando o processo de tratamento ocorreu durante menores tempo de irradiação e dose de H₂O₂.

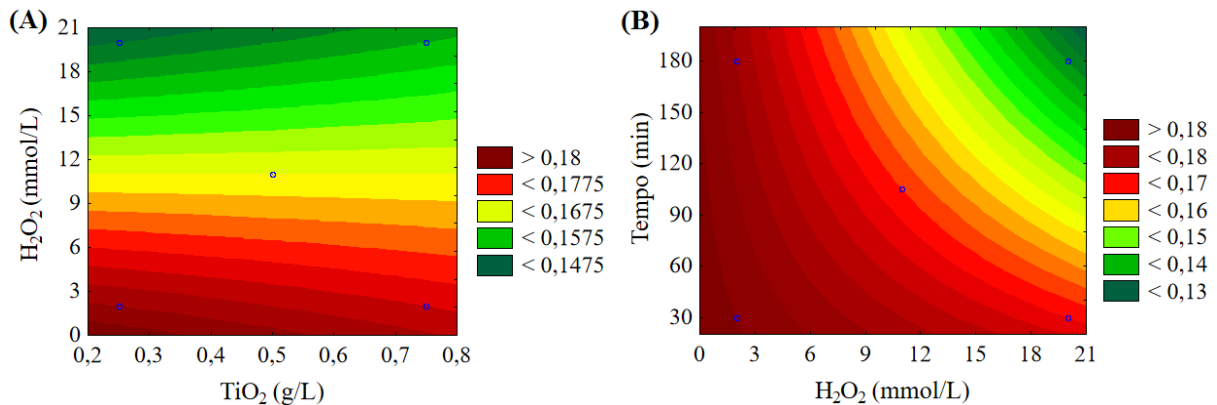


Figura 20 - Efeito das variáveis (A) dose de H_2O_2 e TiO_2 (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H_2O_2 ($\text{TiO}_2 = 0,5$ g/L), na relação DBO/DQO dos efluentes tratados por processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

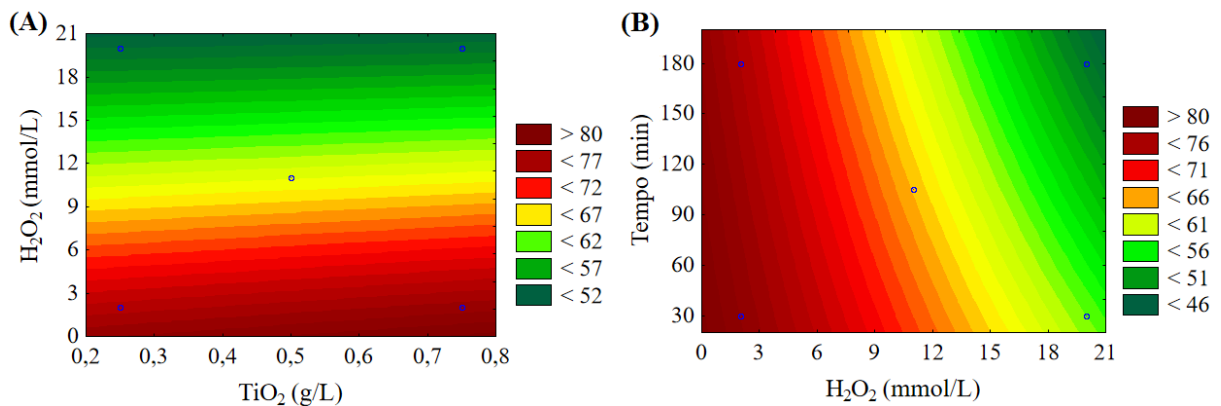


Figura 21 - Efeito das variáveis (A) dose de H_2O_2 e TiO_2 (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H_2O_2 ($\text{TiO}_2 = 0,5$ g/L), na biodegradabilidade aeróbia dos efluentes tratados por processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Todavia, em dose elevada de H_2O_2 , o tempo de irradiação apresentou menor influência na biodegradabilidade do efluente (Figuras 22 e 23). Observou-se que conforme ocorreu aumento da dose de H_2O_2 no processo de tratamento por $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, o efluente tratado apresentou menor biodegradabilidade. Em doses mais elevadas de peróxido de hidrogênio, os efluentes tratados não apresentaram biodegradabilidade aeróbia.

Em relação a toxicidade aguda, apesar de nenhuma variável ter apresentado efeito significativo, observou-se que o aumento da dose de H_2O_2 possibilitou a geração de efluentes menos tóxicos (Figura 24). Por outro lado, a adição de TiO_2 demonstrou não influenciar a toxicidade, haja vista as CE_{50} quantificadas foram parecidas para todas as concentrações de TiO_2 . O tempo de irradiação, por sua vez, demonstrou influenciar a toxicidade aguda dependendo da dose de H_2O_2 aplicada.

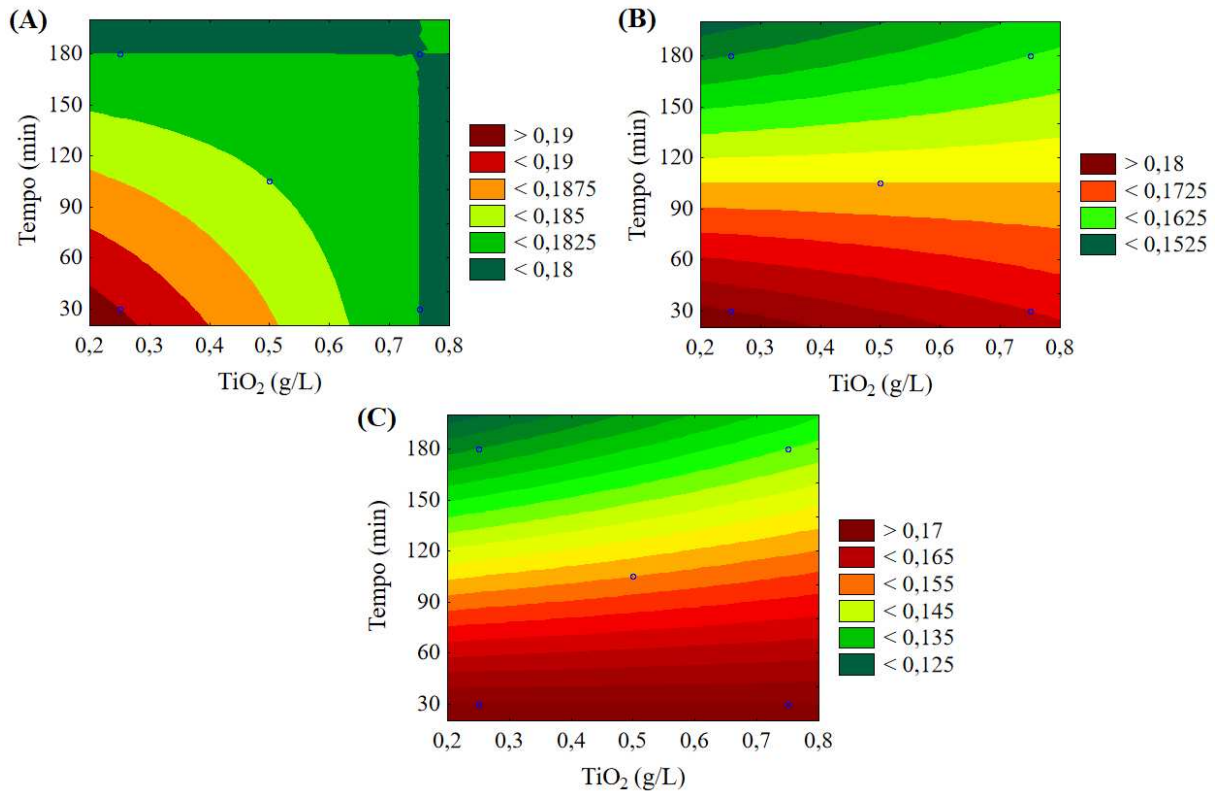


Figura 22 - Efeito das variáveis tempo e TiO_2 para as doses de H_2O_2 de (A) 2 mmol/L, (B) 11 mmol/L e (C) 20 mmol/L, na relação DBO/DQO dos efluentes tratados por processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

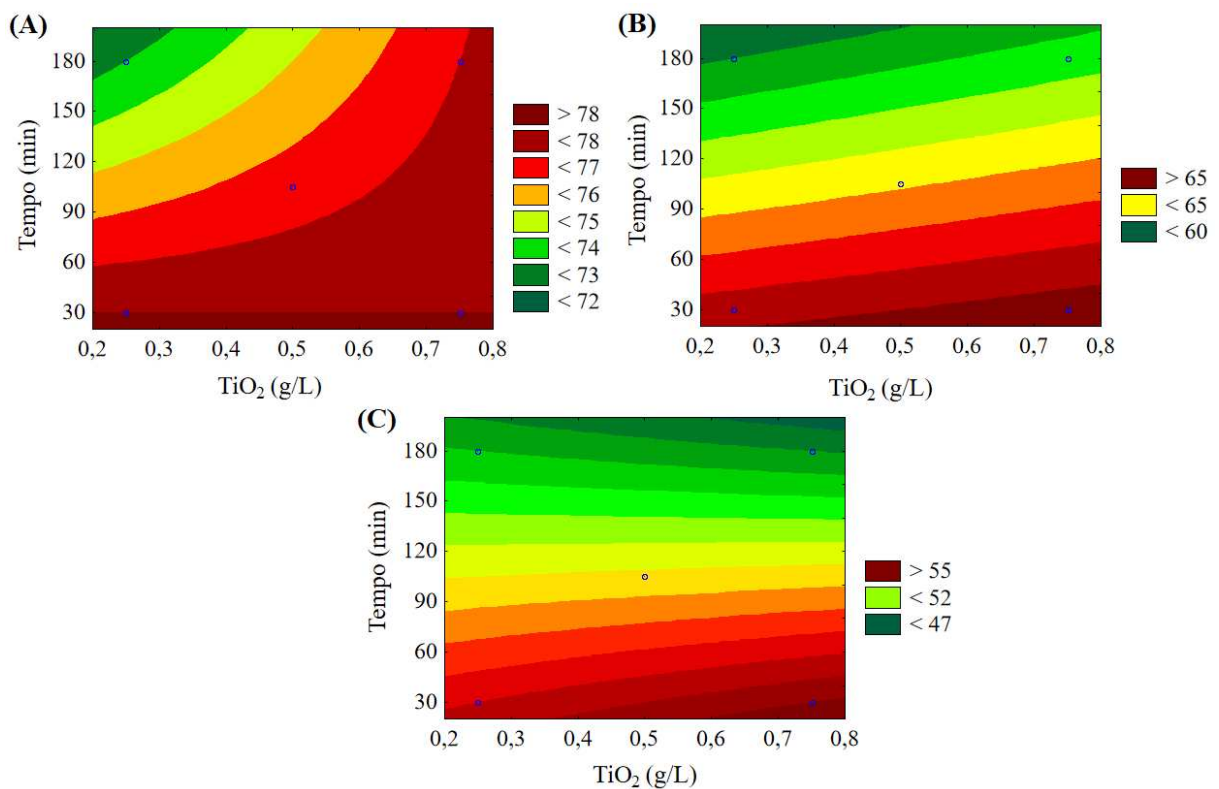


Figura 23 - Efeito das variáveis tempo e TiO_2 para as doses de H_2O_2 de (A) 2 mmol/L, (B) 11 mmol/L e (C) 20 mmol/L, na biodegradabilidade aeróbia dos efluentes tratados por processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

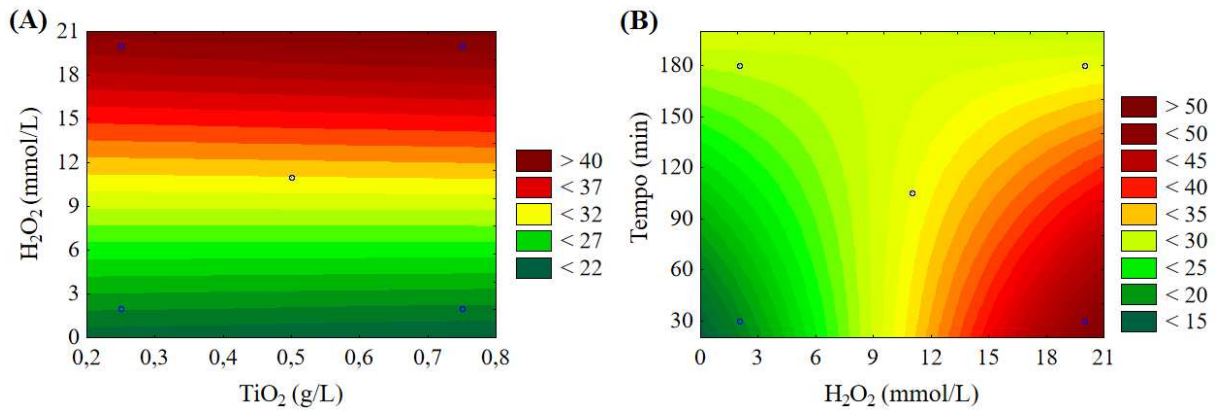


Figura 24 - Efeito das variáveis (A) dose de H_2O_2 e TiO_2 (tempo = 105 min) e (B) tempo e dose de H_2O_2 ($\text{TiO}_2 = 0,5 \text{ g/L}$), na toxicidade aguda dos efluentes tratados por processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Conforme pode ser observado nas superfícies de resposta apresentadas na Figura 25, efluentes com menor toxicidade aguda foram gerados quando houve elevada dose de H_2O_2 no processo de tratamento realizado durante menor tempo de irradiação. Portanto, a condição de dose de H_2O_2 que possibilitou a geração de efluentes tratados com menor toxicidade foi inversa à condição de geração de efluentes tratados com maior biodegradabilidade.

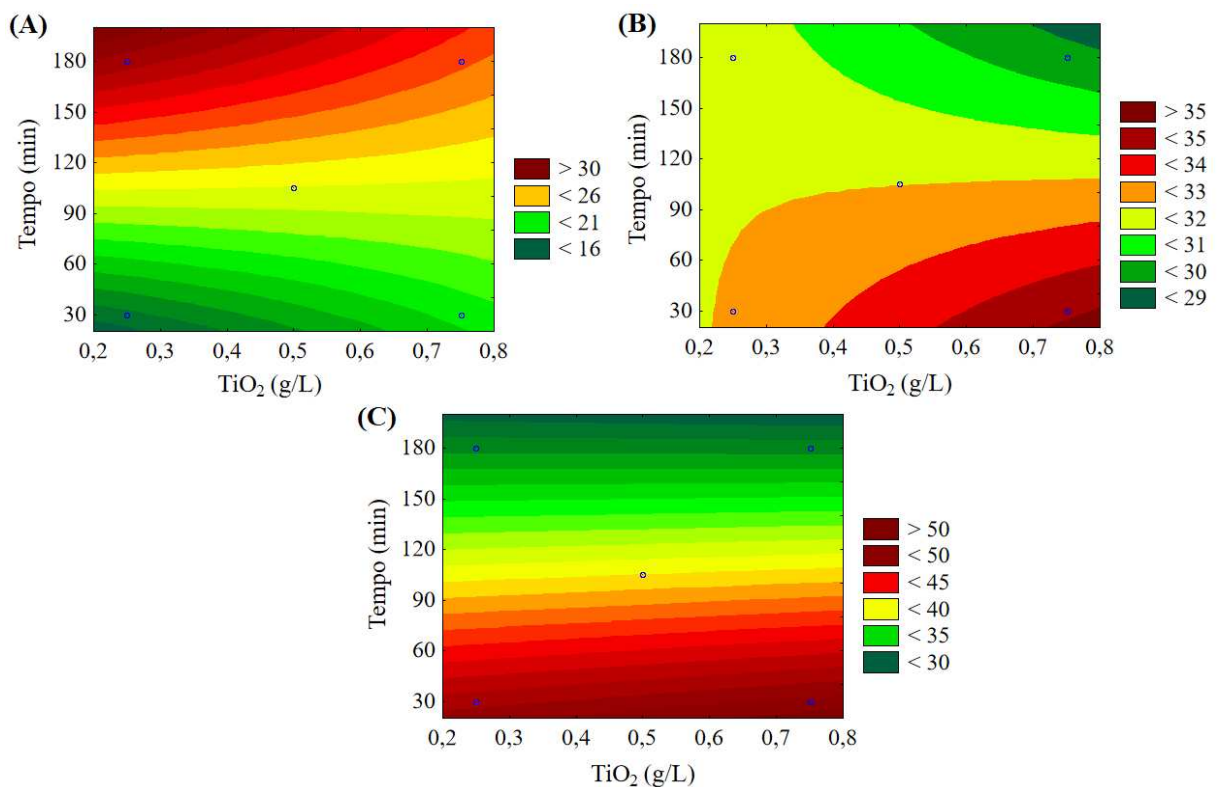


Figura 25 - Efeito das variáveis tempo e TiO_2 para as doses de H_2O_2 de (A) 2 mmol/L, (B) 11 mmol/L e (C) e 20 mmol/L, na toxicidade aguda dos efluentes tratados por processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Considerando que a adição do dióxido de titânio não apresentou efeitos significativos em relação a biodegradabilidade e toxicidade do efluente, a fotocatalise heterogênea pode ter sido afetada por fatores não investigados, como o pH da solução, intensidade de luz, comprimento de onda de irradiação, presença de substâncias que prejudicaram o desempenho do catalisador e aceptores de elétrons (FERREIRA, 2005; CHONG *et al.*, 2010).

Como mencionado anteriormente, um dos fatores que podem intervir na eficiência desse processo é a concentração inicial de contaminante. Boroski *et al.* (2009), por exemplo, afirmaram que a DQO do efluente deve ser inferior a 800 mg/L para que a fotocatalise heterogênea ocorra com sucesso. Os mesmos pesquisadores destacaram também a importância da presença de oxigênio dissolvido em concentrações apropriadas para que as reações de formação de íon radical superóxido ocorram no processo.

Além disso, a adsorção de poluentes na superfície do dióxido de titânio consiste em uma etapa importante na fotocatalise heterogênea, sendo que a carga do catalisador depende do pH: em meio alcalino, o TiO_2 é carregado negativamente, favorecendo a degradação dos poluentes catiônicos, e em valores baixos de pH, o TiO_2 apresenta-se carregado positivamente, contribuindo para a degradação de poluentes carregados negativamente (BOROSKI *et al.*, 2009). Considerando esse aspecto, o efluente tratado pelo processo de eletrocoagulação pode ter apresentado predominância de poluentes catiônicos, de modo que o pH empregado nos ensaios de fotocatalise heterogênea não foi favorável para o sucesso do processo.

5.3.3 Influência da radiação UV na biodegradabilidade e na toxicidade

Os ensaios de fotólise realizados em diferentes tempos de irradiação, para tratar efluentes da indústria de produtos capilares previamente tratados por eletrocoagulação, possibilitaram remoção da toxicidade aguda entre 58,4 e 70,9%, bem como geraram efluentes biodegradáveis, uma vez que a degradação do COD no período de 9 dias (D_{9d}), determinada por meio dos testes de biodegradabilidade aeróbia, foi superior a 70% para todos os ensaios (Tabela 25).

Os efluentes tratados por fotólise apresentaram valores de CE50 próximos, mesmo que a duração do processo de tratamento tenha variado. Para o tempo de irradiação de 30 min, por exemplo, a CE50 foi 13,4%, com intervalo de confiança entre 11,4 e 15,7%, enquanto que para o maior tempo de irradiação (180 min), a CE50 quantificada foi 19,1%, com intervalo de confiança entre 13,2 e 27,6%.

Tabela 25 - Resultados dos ensaios de fotólise

Tempo (min)	Relação DBO/DQO	CE50; 48 h (%)*	Remoção da toxicidade - E_{UT} (%)	Biodegradabilidade aeróbia - D_{9d} (%)
30	0,32	13,4 (11,4-15,7)	58,4	84
105	0,31	16,0 (12,8-20,0)	65,3	81
180	0,30	19,1 (13,2-27,6)	70,9	80

* Intervalo de confiança de 95%.

Embora a fotólise tenha possibilitado remoção de parte da toxicidade aguda do efluente tratado por eletrocoagulação, observou-se que a radiação UV não foi capaz de removê-la com a mesma eficiência que quando houve adição de H₂O₂ no processo. Conforme apresentado anteriormente, no tratamento por processos H₂O₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV, a remoção da toxicidade foi superior a 80% para os ensaios realizados com as doses mais elevadas de H₂O₂ (30 e 20 mmol/L, respectivamente), em menor tempo de irradiação (30 min). Por outro lado, a fotólise possibilitou melhor remoção de toxicidade (70,9%) para o tratamento realizado durante maior tempo de irradiação (180 min), porém a eficiência de remoção obtida foi inferior às melhores eficiências dos processos com adição de peróxido de hidrogênio.

Assim como nos processos H₂O₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV, os ensaios de fotólise demonstraram que conforme aumentou a remoção da toxicidade, ocorreu a diminuição da biodegradabilidade (Figura 26). Apesar da biodegradabilidade aeróbia ter diminuído concomitantemente ao aumento da eficiência de remoção da toxicidade, os efluentes tratados por fotólise apresentaram melhor biodegradabilidade aeróbia que os tratados pelos POAs avaliados. Os valores de degradação de COD quantificados no período de 9 dias (>80%) para efluentes tratados por fotólise foram superiores aos de degradação de COD quantificados no período de 28 dias para os ensaios de tratamento por POAs (<78%).

Além disso, os processos H₂O₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV somente geraram efluentes biodegradáveis aerobiamente para os ensaios realizados com menor dose de H₂O₂ (3 e 2 mmol/L, respectivamente), condição inversa à necessária para maior eficiência de remoção da toxicidade por esses processos. Dessa forma, os ensaios de tratamento por fotólise confirmaram o efeito significativo da dose de H₂O₂ na biodegradabilidade aeróbia e na toxicidade aguda, observado por meio da avaliação dos resultados dos ensaios dos processos H₂O₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV.

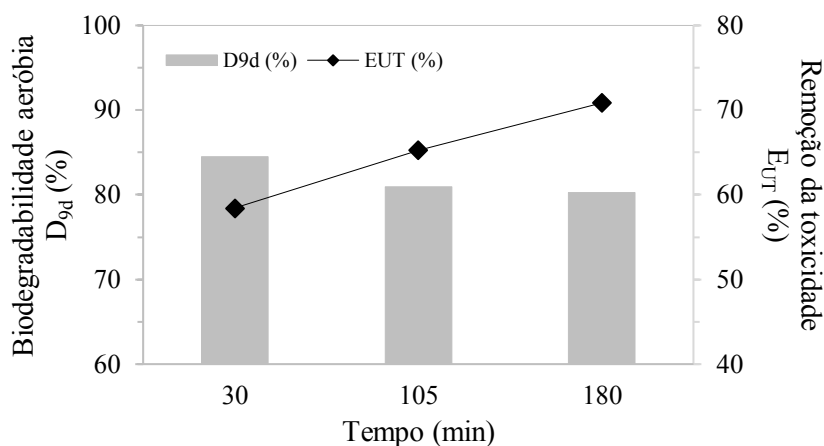


Figura 26 - Influência do tempo de irradiação na biodegradabilidade aeróbia e na remoção da toxicidade aguda.

5.3.4 Determinação das melhores condições de operação do processo oxidativo avançado aplicado ao tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação

Os resultados dos ensaios empregando os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para o tratamento dos efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação, demonstraram que, dentre as variáveis investigadas, a dose de H_2O_2 consiste no fator determinante da biodegradabilidade e da toxicidade do efluente. Embora os processos oxidativos avançados tenham apresentado eficiências de remoção da toxicidade aguda superiores a 80% em alguns ensaios, as condições de tratamento que possibilitaram os melhores resultados em relação a remoção da toxicidade geraram efluentes que continuaram exibindo efeitos de toxicidade aguda.

Como constatado nos ensaios de tratamento por POAs e por fotólise, para que a eficiência máxima de remoção da toxicidade seja obtida, elevada dose de H_2O_2 deve ser empregada no processo, em detrimento da biodegradabilidade do efluente. Ao ponderar os efeitos negativos que os efluentes com toxicidade remanescente após o tratamento podem ocasionar na qualidade da água e no ecossistema aquático ao serem lançados nos corpos hídricos receptores (MELO *et. al*, 2013), optou-se por adotar dose de H_2O_2 que possibilitasse melhor eficiência de remoção da toxicidade, abstendo-se de empregar condição de dose de H_2O_2 que favorecesse a biodegradabilidade aeróbia do efluente.

Considerando o H_2O_2 residual quantificado para os ensaios do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com dose de H_2O_2 correspondente a 30 mmol/L e os melhores resultados de remoção da toxicidade

obtidos para os ensaios do processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com dose de 20 mmol/L, definiu-se 20 mmol/L de H_2O_2 como a dose ótima para remoção da toxicidade.

Apesar dos ensaios realizados com adição de TiO_2 terem removido a toxicidade com maior eficiência (33-86%) que os processos em que o catalisador não foi adicionado (0-84%), as eficiências máximas de remoção obtidas para os processos $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foram parecidas. Adicionalmente, a análise de variância dos resultados dos ensaios de fotocatalise heterogênea demonstrou que a concentração de TiO_2 não apresentou efeito significativo sobre a toxicidade do efluente tratado. Ao aliar esses aspectos à necessidade de separação do dióxido de titânio depois do tratamento (CHONG *et al.*, 2010), optou-se por não empregar o TiO_2 no processo.

Como os ensaios de tratamento por processo H_2O_2 demonstraram que o pH também não apresentou efeito significativo na remoção da toxicidade e que em dose elevada de H_2O_2 houve contribuição do pH mais ácido para a redução da toxicidade, decidiu-se não realizar correção do pH, uma vez que o efluente tratado por processo de eletrocoagulação apresentou pH próximo a 4. No processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, menor tempo de irradiação demonstrou ser melhor para a remoção de toxicidade quando houve elevada dose de H_2O_2 , de modo que o tempo de 30 min foi definido como o melhor para obter eficiência máxima de remoção da toxicidade.

Portanto, as condições de operação correspondentes a 20 mmol/L de H_2O_2 , pH sem correção (aproximadamente 4) e 30 min de irradiação foram definidas como as melhores para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ aplicado ao tratamento dos efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação.

5.3.5 Eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por processo de eletrocoagulação

O processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ realizado conforme as melhores condições de operação definidas para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados pela eletrocoagulação, gerou efluente com pH ácido, tonalidade amarelada e com odor perceptível. Conforme pode ser observado na Tabela 26, o POA somente apresentou elevada eficiência de remoção para a toxicidade (84,4%). Embora o processo tenha possibilitado expressiva redução da toxicidade aguda a *D. similis*, o efluente apresentou toxicidade aguda remanescente.

Tabela 26 - Caracterização do efluente do processo H₂O₂/UV e as eficiências do processo

Parâmetro	EEC	EPOA	E _{POA} (%)
pH	4,2 ± 0,1 ^a	3,9 ± 0,1 ^c	
Condutividade elétrica (mS/cm)	2,18 ± 0,21 ^a	3,25 ± 0,18 ^c	
Turbidez (uT)	16 ± 5 ^a	19 ± 1 ^c	0,0
DQOt (mg/L)	1.803 ± 94 ^a	1.597 ± 98 ^c	11,4
DQOs (mg/L)	1.706 ± 81 ^b	1.453 ± 53 ^c	14,8
DBO (mg/L)	492 ± 191 ^b	378 ± 7 ^c	23,1
Relação DBO/DQO	0,27 ± 0,09 ^b	0,24 ± 0,03 ^c	
COT (mg/L)	558 ± 41 ^c	513 ± 15 ^c	8,1
COD (mg/L)	527 ± 26 ^c	485 ± 3 ^c	8,0
O&G (mg/L)	<10 ^d	NA	
Surfactantes aniônicos (mg/L)	13 ± 5 ^d	5,1 ± 0,7 ^e	59,5
CE50; 48h (%)	7,0 (5,9-8,5)* ^c	44,8 (38,7-51,9)* ^c	
UT	14,3 ± 2,9 ^b	2,2 ± 0,2 ^c	84,4
Alumínio (mg/L)	57,2 ± 14,4 ^b	54,6 ± 3,9 ^d	4,7
Alumínio dissolvido (mg/L)	54,1 ± 3,6 ^d	52,3 ± 1,7 ^d	3,2

Legenda: EEC – Efluente da eletrocoagulação. EPOA – Efluente do processo oxidativo avançado. E_{POA} – Eficiência de remoção do processo oxidativo avançado. NA – Não analisado. ^a n = 17. ^b n = 6. ^c n = 4. ^d n = 3. ^e n = 2. * Intervalo de confiança de 95%.

O efluente tratado apresentou residual de 38,4% da dose de H₂O₂ empregada no tratamento (20 mmol/L), indicando que houve menor consumo da concentração de peróxido de hidrogênio do que no ensaio anteriormente realizado com 30 mmol/L de H₂O₂, em pH 4, durante 30 min de irradiação, o qual gerou residual de 38,8%. Entretanto, não foi possível identificar qual fator pode ter interferido no consumo do peróxido de hidrogênio.

Ao realizar testes qualitativos de toxicidade aguda com uma solução preparada contendo a mesma concentração de H₂O₂ residual quantificada no efluente tratado e a concentração de Na₂SO₃ empregada para remoção desse residual, constatou-se a formação de produtos em concentrações que conferem toxicidade ao efluente tratado, o que pode ter influenciado a CE50 do efluente tratado.

O alumínio residual gerado no processo de eletrocoagulação pode ter contribuído também para a toxicidade remanescente do tratamento. Ao realizar teste quantitativo de toxicidade aguda a *D. similis* com diferentes diluições de solução padrão de alumínio de 100 mg/L, quantificou-se uma CE50; 48 h equivalente a 8,8 mg/L. Biesinger e Christensen (1972), Khangarot e Ray (1989) e Okamoto *et al.* (2015) quantificaram toxicidade aguda do alumínio a *Daphnia magna*, em termos de CE50; 48 h, correspondente a 3,9 mg/L, 59,6 mg/L e 3,9 mg/L, respectivamente. Embora os organismos testes sejam espécies diferentes, são do mesmo gênero

da *D. similis*, possibilitando que sejam empregados como referência em relação a toxicidade do alumínio. O efluente do processo H₂O₂/UV apresentou concentração de alumínio (54,6 mg/L) superior à CE50 quantificada para a solução padrão de alumínio e as concentrações reportadas na literatura que causam efeitos tóxicos, o que confirma a possibilidade de influência desse metal na toxicidade do efluente tratado.

Além de elevada remoção da toxicidade, o processo oxidativo avançado apresentou moderada eficiência na redução da concentração de surfactantes aniônicos (59,5%). Em comparação com outros POAs empregados para o tratamento de efluentes da indústria de HPPC, o processo H₂O₂/UV investigado nessa pesquisa apresentou eficiência inferior para a remoção dos surfactantes aniônicos. Aloui *et al.* (2013) obtiveram remoção elevada (>98%) ao empregar o processo eletro-Fenton e Morais (2015) removeu cerca de 73% da concentração de surfactantes ao usar os processos Fenton e foto-Fenton.

O sistema de tratamento por processo H₂O₂/UV avaliado demonstrou ser ineficiente em remover a matéria orgânica carbonácea, com reduções inferiores a 25% para a DQOt, DQOs, DBO, COT e COD, ao contrário dos sistemas que envolvem reações de Fenton, avaliados pelos pesquisadores Morais (2015), Bogacki *et al.* (2016) e Ebrahiem *et al.* (2017) para o tratamento de efluentes da indústria de HPPC. Por outro lado, o tratamento desses efluentes por processo H₂O₂/UV, investigado pelos pesquisadores Naumczyk *et al.* (2013) e Marcinowski *et al.* (2014), também não apresentou eficiência de remoção da DQO satisfatória (20,1-47%).

Assim, diante das eficiências obtidas para o POA investigado e seu desempenho em relação aos outros sistemas avaliados na literatura, o processo H₂O₂/UV demonstrou limitações para o tratamento dos efluentes da indústria de produtos capilares, previamente tratados por eletrocoagulação.

5.4 Avaliação global do processo combinado de eletrocoagulação e processo oxidativo avançado para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares

O sistema combinado de eletrocoagulação e processo H₂O₂/UV empregado para o tratamento de efluentes da indústria de produtos capilares proporcionou notáveis modificações das características do efluente bruto, com eficiente remoção da matéria orgânica e da toxicidade aguda (Figura 27 e Tabela 27).

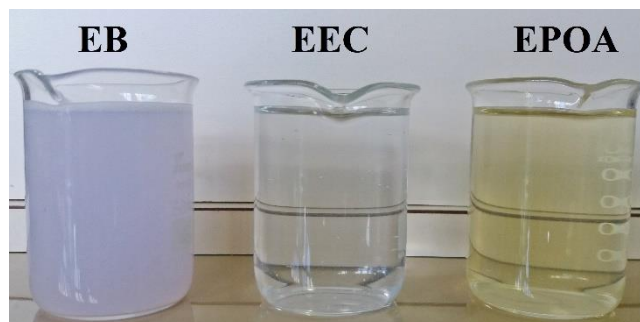


Figura 27 - Efluente da indústria de produtos capilares bruto e após os processos de tratamento.

Tabela 27 - Caracterização dos efluentes da indústria de produtos capilares e eficiências de tratamento do sistema combinado de eletrocoagulação e processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV)

Parâmetro	EB	EEC	E _{EC} (%)	EPOA	E _{POA} (%)	E _{EC+POA} (%)
pH	6,0 ± 0,1	4,2 ± 0,1		3,9 ± 0,1		
Cond. (mS/cm)	0,77 ± 0,04	2,18 ± 0,21		3,25 ± 0,18		
Turbidez (uT)	600 ± 50	16 ± 5	97,3	19 ± 1	0,0	96,9
DQOt (mg/L)	15.011 ± 600	1.803 ± 94	88,0	1.597 ± 98	11,4	89,4
DQOs (mg/L)	5.675 ± 245	1.706 ± 81	69,9	1.453 ± 53	14,8	74,4
DBO (mg/L)	4.930 ± 592	492 ± 191	90,0	378 ± 7	23,1	92,3
DBO/DQO	0,33 ± 0,04	0,27 ± 0,09		0,24 ± 0,03		
COT (mg/L)	3.935 ± 23	558 ± 41	85,8	513 ± 15	8,1	87,0
COD (mg/L)	1.851 ± 183	527 ± 26	71,5	485 ± 3	8,0	73,8
O&G (mg/L)	1.960 ± 147	<10	>99,5	NA		>99,5
SA (mg/L)	1.118 ± 46	13 ± 5	98,9	5,1 ± 0,7	59,5	99,5
Tox. aguda	0,004	7,0		44,8		
CE50; 48h (%)*	(0,002-0,008)	(5,9-8,5)		(38,6-51,9)		
UT	25.000 ± 5.893	14,3 ± 2,9	99,9	2,2 ± 0,2	84,4	>99,99
Al (mg/L)	NA	57,2 ± 14,4		54,6 ± 3,9	4,7	
Al _{dissolvido} (mg/L)	NA	54,1 ± 3,6		52,3 ± 1,7	3,2	

Legenda: EB – Efluente bruto. EEC – Efluente da eletrocoagulação. E_{EC} – Eficiência de remoção da eletrocoagulação. EPOA – Efluente do processo oxidativo avançado. E_{POA} – Eficiência de remoção do processo oxidativo avançado. E_{EC+POA} – Eficiência de remoção do processo combinado. SA – Surfactantes aniônicos. NA – Não analisado. * Intervalo de confiança de 95%.

A eficiência de remoção da DQOt (89,4%) pelo sistema combinado foi parecida e, até mesmo superior, a dos sistemas de coagulação combinada com processo Fenton (50,1-87,7%), coagulação combinada com processo foto-Fenton (62,8-92,4%) e coagulação combinada com processo H₂O₂/UV (36,2-80,9%), avaliados por outros pesquisadores (BOGACKI *et al.*, 2015; MARCINOWSKI *et al.*, 2014; NAUMCZYK *et al.*, 2013) para o tratamento de efluentes das indústrias de HPPC. Porém, a eficiência do sistema combinado de eletrocoagulação e

fotocatálise heterogênea, empregado por Boroski *et al.* (2009) para o tratamento terciário de efluente de indústria de produtos farmacêuticos e cosméticos, apresentou melhor desempenho para remoção da DQO (97%).

O sistema combinado possibilitou o atendimento da condição de lançamento de efluentes estabelecida pela Deliberação Normativa Conjunta Copam/CERH nº 1/2008 (MINAS GERAIS, 2008), que determina remoção da DQO em no mínimo 70% e média anual $\geq 75\%$. A eficiência de remoção da DBO (92,3%) e a concentração de O&G (< 10 mg/L) também atenderam as condições estabelecidas por essa legislação, que determina redução da DBO em no mínimo 75% e média anual $\geq 85\%$, e concentração de óleos minerais ≤ 20 mg/L e óleos vegetais ≤ 50 mg/L. Por outro lado, mesmo tendo apresentado elevada eficiência de remoção de surfactantes aniônicos (99,5%), a concentração do efluente após o processo H_2O_2/UV (5,1 mg/L) foi superior ao limite estabelecido pela legislação estadual (≤ 2 mg/L).

Embora o sistema combinado tenha apresentado elevadas eficiências de remoção da matéria orgânica, observa-se que o processo de eletrocoagulação foi responsável por esse feito, uma vez que o POA somente foi eficiente na remoção da toxicidade aguda.

Em relação à remoção da toxicidade aguda a *D. similis*, apesar do sistema combinado ter reduzido 25.000 UT para 2,2 UT e ter possibilitado eficiência de remoção superior a 99,99%, o efluente tratado apresentou toxicidade aguda remanescente, com CE50 correspondente a 44,8%. Conforme mencionado anteriormente, a concentração de alumínio no efluente após o POA foi superior ao valor da CE50 quantificada para uma solução padrão de alumínio e das apresentadas na literatura; e os produtos da reação entre a concentração de H_2O_2 residual e a concentração de Na_2SO_3 , adicionada para sua remoção, demonstraram ser tóxicos. Dessa forma, esses compostos podem ter sido responsáveis pela toxicidade remanescente no efluente tratado.

Adicionalmente, a tonalidade amarelada e o odor perceptível do efluente após o POA podem indicar a presença de compostos poluentes remanescentes no efluente, como conservantes, fragrâncias, solventes, dentre outros, que podem ser tóxicos e dificilmente biodegradáveis (PERDIGÓN-MELON *et al.*, 2010; MELO *et al.*, 2013), incluindo-se aqui também a concentração de surfactantes aniônicos quantificada no efluente tratado (5,1 mg/L).

Destaca-se ainda que os poluentes responsáveis pela toxicidade remanescente no efluente apresentaram-se dissolvidos ao efluente tratado, haja vista que praticamente toda a matéria orgânica carbonácea quantificada no efluente tratado apresentou-se em sua fração dissolvida, além de que o alumínio residual se apresentou majoritariamente dissolvido ao efluente.

6 CONCLUSÃO

O efluente bruto da indústria de produtos capilares apresentou características que interferem na ocorrência das reações necessárias para o desenvolvimento do processo de eletrocoagulação, limitando o material dos eletrodos e a faixa de pH em que o processo ocorreu satisfatoriamente. Entretanto, não foi possível concluir se a interferência se deve à presença de compostos que intervêm na formação de coagulantes ou à reduzida condutividade elétrica do efluente bruto, quando comparada com a de outros efluentes da indústria de HPPC tratados por processos de eletrocoagulação/eletrofloculação.

Os ensaios de eletrocoagulação realizados com diferentes condições de pH, tempo de eletrólise e densidade de corrente possibilitaram a definição de pH 2, 30 min e 50 A/m² como as melhores condições de operação para remoção da DQO e da turbidez. O processo possibilitou elevada remoção da turbidez, DQO, DBO, COT, O&G, surfactantes aniônicos e toxicidade aguda a *D. similis*.

Os processos oxidativos avançados investigados (H₂O₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV) para o tratamento de efluente da indústria de produtos capilares, previamente tratado por eletrocoagulação, demonstraram ser inviáveis para a simultânea remoção da toxicidade e aumento da biodegradabilidade do efluente. A adição de dióxido de titânio não influenciou significativamente a toxicidade e a biodegradabilidade do efluente tratado, indicando que fatores não avaliados neste estudo podem ter interferido no processo de fotocatalise heterogênea. Por outro lado, a dose de peróxido de hidrogênio foi determinante para a redução da toxicidade do efluente tratado por POA.

As melhores condições de operação do processo H₂O₂/UV para remoção da toxicidade foram pH natural do efluente tratado por eletrocoagulação (aproximadamente 4), 30 min de irradiação e 20 mmol/L de H₂O₂. O processo H₂O₂/UV possibilitou elevada remoção da toxicidade aguda e moderada remoção da concentração de surfactantes aniônicos.

O sistema combinado de eletrocoagulação e processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) apresentou-se tecnicamente eficiente para a remoção da matéria orgânica e da toxicidade de efluente da indústria de produtos capilares, porém com ressalvas.

A eletrocoagulação foi determinante para o sucesso do sistema combinado em remover eficientemente a matéria orgânica, uma vez que o processo H₂O₂/UV apresentou baixa eficiência de remoção da matéria orgânica carbonácea.

Apesar do sistema combinado ter removido eficientemente a toxicidade (>99,99%), o efluente tratado continuou a apresentar toxicidade aguda a *D. similis*. Ademais, a eletrocoagulação e o processo H₂O₂/UV geraram, respectivamente, concentrações residuais de alumínio e peróxido de hidrogênio que apresentam efeitos tóxicos ao organismo-teste.

7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Considerando os resultados do estudo preliminar da faixa de pH e material dos eletrodos para o processo de eletrocoagulação, sugere-se investigar a influência da condutividade elétrica do efluente, por meio da adição de cloreto de sódio, empregando eletrodos de diferentes materiais e diferentes faixas de pH, incluindo uma avaliação dos efeitos da adição desse sal na toxicidade do efluente tratado e na eficiência do processo.

Como a concentração de alumínio residual gerada no processo de eletrocoagulação enquadrou-se na faixa de concentração que apresenta toxicidade aguda a *D. similis*, recomenda-se a realização de um processo que possibilite a remoção do alumínio do efluente tratado pela eletrocoagulação, avaliando o efeito na toxicidade. Ou ainda, a realização de outro processo de tratamento subsequente à eletrocoagulação, que possibilite simultaneamente a remoção do alumínio residual, dos surfactantes aniônicos e outros contaminantes que podem conferir toxicidade ao efluente.

Como o lodo gerado no processo de eletrocoagulação não foi avaliado, recomenda-se analisar suas características físico-químicas e ecotoxicológica, bem como verificar as possibilidades de destinação ambientalmente adequada para o lodo.

Diante dos efeitos não significativos da adição de dióxido de titânio no tratamento por POA, recomenda-se que outros fatores sejam avaliados no processo de fotocatalise heterogênea, tais como o pH da solução, concentração do oxigênio dissolvido e emprego de diferentes aceptores de elétrons.

Considerando que, ao reduzir a dose de peróxido de hidrogênio empregada no processo H_2O_2/UV de 30 mmol/L para 20 mmol/L o percentual de H_2O_2 residual foi praticamente o mesmo, recomenda-se avaliar os fatores que afetam o consumo do peróxido de hidrogênio dosado no processo.

REFERÊNCIAS

- ABDI; ABIHPEC; SEBRAE. **Guia de microbiologia**. 1 ed. [s.l.], 2015. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 08 out. 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 211, de 14 de julho de 2005**. Estabelece a Definição e a Classificação de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, conforme Anexo I e II desta Resolução e dá outras definições. Brasília, 2005.
- AHAMMAD, S. Z.; BERESLAWSKI, J. L.; DOLFING, J.; MOTA, C.; GRAHAM, D. W. Anaerobic–aerobic sequencing bioreactors improve energy efficiency for treatment of personal care product industry wastes. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 73–79, 2013.
- ALOU, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 353–359, 2009.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22nd ed. Washington: APHA, AWWA, WEF, 2012.
- ARCANJO, G. S. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ modificado com hidrotalcita e óxido de ferro para a remoção de cor e toxicidade do efluente secundário de uma fábrica têxtil**. 201 f. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.
- ARCANJO, G. S.; MOUNTEER, A. H.; BELLATO, C. R.; SILVA, L. M. M.; DIAS, S. H. B.; SILVA, P. R. Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV–visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 154–163, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS – ABIHPEC. **Anuário 2015**. 2015a. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 08 out. 2016.
- _____. **Manual Boas Práticas de Fabricação: Indústrias de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes**. 2015b. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 26 out. 2016.
- _____. **Panorama do setor 2017**. 2017. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 29 mar. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12713: Ecotoxicologia aquática: toxicidade aguda: método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro, 2016.
- AWAD, A. M.; GHANY, N. A. B. Electrochemical advanced oxidation of cosmetics waste water using IrO₂/Ti-modified electrode. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, p. 681–688, 2013.

BAREL, A. O.; PAYE, M. P.; MAIBACH, H. I. (Ed.) **The Handbook of Cosmetic Science and Technology**. 3 ed. New York: Informa Healthcare, 2009, 869 p.

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.

BAUTISTA, P.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J.; MOHEDANO, A. F. Comparison of Fenton and Fenton-like oxidation for the treatment of cosmetic wastewater. **Water Science & Technology**, v. 70, p. 472-478, 2014.

BIESINGER, K. E.; CHRISTENSEN, G. M. Effects of Various Metals on Survival, Growth, Reproduction and Metabolism of *Daphnia magna*. **Journal Fisheries Research Board of Canada**, v. 29, n. 12, p. 1691-1700, 1972.

BOGACKI, J. P.; MARCINOWSKI, P.; NAUMCZYK, J. Cosmetic Wastewater Treatment Using Coagulation and Fenton Processes. **Challenges of Modern Technology**, v. 6, n. 2, p. 36-42, 2015.

BOGACKI, J.; MARCINOWSKI, P.; ZAPAŁOWSKA, E.; MAKSYMIEC, J.; NAUMCZYK, J. Cosmetic wastewater treatment by ZVI/H₂O₂ process. **Environmental Technology**, v. 38, p. 2589-2600, 2016.

BOGACKI, J. P.; MARCINOWSKI, P.; NAUMCZYK, J.; WILIŃSKI, P. Cosmetic wastewater treatment using dissolved air flotation. **Archives of Environmental Protection**, v. 43, n. 2, p. 65-73, 2017.

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

BRADAI, M.; SAYADI, S.; ISODA, H. Optimization of a Physicochemical Pretreatment Combined with Biological Treatment for a Highly loaded Wastewater with Anionic Surfactants, Using Response Surface Methodology (RSM). **Journal of Arid Land Studies**, v. 22, n. 1, p. 323 -327, 2012.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 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. 2011.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2011.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017.** Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília, 2017.

BUTLER, H. (Ed.). **Poucher's perfumes, cosmetics and soaps.** 10. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000, 782 p.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11–41, 2004.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, W. K. C.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

COMBATT, M. P. M.; MENDONÇA, R. C. S.; VALENTE, G. F. S.; SILVA, C. M. Validação do processo de eletrocoagulação e avaliação da eletrodissolução de eletrodos no tratamento de efluentes de abatedouros de aves. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 447-453, 2017.

COMIM, A. M. **Proposta de tratamento complementar ao efluente proveniente de uma indústria de cosméticos.** 45 f. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS – ABIHPEC. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos:** Por uma produção mais limpa. São Paulo, 2005. Disponível em: <www.crq4.org.br/downloads/higiene.pdf> Acesso em: 08 out. 2016.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação:** princípios e aplicações. São Carlos: Rima, 2004, 96 p.

DENCE, C.; REEVE, D. **The bleaching of pulp.** Atlanta: Tappi Press, 1996.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG – DIN. **DIN 38409-H23:** Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 23: Bestimmung der bismutaktiven Substanzen (H 23). 2010.

DHOUIB, A.; HDIJI, N.; HASSAÏRI, I.; SAYADI, S. Large scale application of membrane bioreactor technology for the treatment and reuse of an anionic surfactant wastewater. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2715–2720, 2005.

DRAELOS, Z. D. Essentials of Hair Care often Neglected: Hair Cleansing. **International Journal of Trichology**, v. 2, p. 24-29, 2000.

DUBRAWSKI, K. L.; FAUVEL, M.; MOHSENI, M. Metal type and natural organic matter source for direct filtration electrocoagulation of drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 135–141, 2013.

EBRAHIEM, E. E.; AL-MAGHRABI, M. N.; MOBARKI, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1674-S1679, 2017.

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.

FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 187 f. 2005. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

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

GALEMBECK, F.; CSORDAS, Y. **Cosméticos: a química da beleza**. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2009. Disponível em: <http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_cosmeticos.pdf>. Acesso em: 3 abr. 2018.

GIORDANNI, P. R. **Utilização de eletrodos de sacrifício de ferro na eletrofloculação do efluente de indústria cosmética**: avaliação da eficiência de tratamento. 49 f. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2017.

HEFFORD, R. J. W. I. Colourants and dyes for the cosmetics industry. *In*: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Applications of dyes**. 1 ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, v. 2, 2011, p. 175–203.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Pesquisa Industrial Anual – Produto**: Produção e vendas dos produtos e/ou serviços industriais, segundo as classes de atividades e os produtos – CNAE 1731 até 2221. IBGE, 2014. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pia-produto/tabelas>>. Acesso em: 05 mai. 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. **ISO 7875-2**: Water quality - Determination of surfactants - Part 2: Determination of non-ionic surfactants using Dragendorff reagent. 1984.

KHANGAROT, B. S.; RAY, P. K. Investigation of Correlation between Physicochemical Properties of Metals and Their Toxicity to the Water Flea *Daphnia magna* Straus. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 18, p. 109-120, 1989.

KLEIN, K.; PALEFSKY, I. Shampoo formulation. *In*: JOHANSSON, I.; SOMASUNDARAN, P. (Ed.). **Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces**. 1 ed. New York: Elsevier Science, v. 1, 2007, p. 277–304.

LITTER, M.I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. **The Handbook of Environmental Chemistry**, v. 2, p. 325-366, 2005.

MARCHETTI, T. Tratamento de efluente líquido da indústria de cosméticos com sulfato de alumínio e biopolímero. **Revista da Graduação**, v. 7, n. 1, 2014.

MARCINOWSKI, P.P.; BOGACKI, J.P.; NAUMCZYK, J.H. Cosmetic wastewater treatment using the Fenton, Photo-Fenton and H₂O₂/UV processes. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A, v. 49, p. 1531–1541, 2014.

MELO, E. D. **Tratabilidade de efluentes de indústrias de cosméticos capilares para redução de toxicidade**. 149 f. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

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

MELO, E. D.; MOUNTEER, A.; REIS, E.; COSTA, E.; VILETE, A. Screening of physicochemical treatment processes for reducing toxicity of hair care products wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 212, p. 349–356, 2018.

METCALF & EDDY. (Inc.). **Wastewater engineering. Treatment, disposal and reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2003, 1846 p.

MINAS GERAIS. **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, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2008.

MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 114, p. 199–210, 2004.

MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.; COCKE, D.L. Electrocoagulation (EC) – science and applications. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 84, p. 29–41, 2001.

MONSALVO, V. M.; LOPEZ, J.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Treatment of cosmetic wastewater by a full-scale membrane bioreactor (MBR). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 12662–12670, 2014.

MORAIS, W. O. **Tratamento via reação de Fenton de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

MOTTA, E. F. R. O. **Dossiê Técnico** – Fabricação de produtos de higiene pessoal. Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://www.cdt.unb.br/telecentros/files/dossie_higiene.pdf>. Acesso em: 02 abr. 2018.

NAUMCZYK, J.; BOGACKI, J.; MARCINOWSKI, P.; KOWALIK, P. Cosmetic wastewater treatment by coagulation and advanced oxidation processes. **Journal Environmental Technology**, v. 35, n. 4, p. 541-548, 2013.

NAUMCZYK, J.; MARCINOWSKI, P.; BOGACKI, J. Treatment of highly polluted cosmetic wastewater. **Environment Protection Engineering**, v. 43, n. 2, p. 25-40, 2017.

OKAMOTO, A.; YAMAMURO, M.; TATARAZAKO, N. Acute toxicity of 50 metals to *Daphnia magna*. **Journal of Applied Toxicology**, v. 35, p. 824-830, 2015.

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

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

OLKOWSKA, E.; RUMAN, M.; POLKOWSKA, Z. Occurrence of Surface Active Agents in the Environment. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2014, ID 769708, 15 p., 2014.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **OECD 301**: Guideline for testing of chemicals – Ready biodegradability. 1992a.

_____. **OECD 302 B**: Guideline for testing of chemicals – Zahn-Wellens/EMPA Test. 1992b.

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

PETROVIC, M.; RADJENOVIC, J.; BARCELO, D. Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals. **The Holistic Approach to Environment**, v. 1, p. 63-74, 2011.

PHALAKORNKULE, C.; POLGUMHANG, S.; TONGDAUNG, W.; KARAKAT, B.; NUYUT, T. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluente. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 918-926, 2010.

POYATOS, J.M.; MUÑO, M.M.; ALMECIJA, M.C.; TORRES, J.C.; HONTORIA E.; OSORIO, F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, p. 187-204, 2010.

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

REBELLO, S.; ASOK, A.K; MUNDAYOOR, S.; JISHA, M.S. Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12, p. 275–287, 2014.

REINEHR, R. C. R. **Otimização da técnica de eletrofloculação via análise de superfície de resposta aplicada ao efluente de uma indústria cosmética**. 56 f. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2017.

RIEGER, M. M.; RHEIN, L. D. (Ed.). **Surfactants in cosmetics**. 2 ed. London: Routledge, 2017, 658 p.

SILVA, B.R. **Monitoramento de parâmetros físico-químicos do efluente de uma indústria de cosméticos e propostas de tratamento**. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

STASINAKIS, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a Mini Review. **Global NEST Journal**, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.

TOBAJAS, M.; POLO, A. M.; MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Analysis of the Operating Conditions in the Treatment of Cosmetic Wastewater by Sequencing Batch Reactors. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 13, n. 12, p. 2955-2962, 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms**. 5. ed. Washington, DC, 2002.

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; FELIX, L. B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry, Part I: Iron electrodes. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 47, p. 355–361, 2012.

WILIŃSKI, P. R.; MARCINOWSKI, P. P.; NAUMCZYK, J.; BOGACKI, J. Pretreatment of cosmetic wastewater by dissolved ozone flotation (DOF). **Desalination and Water Treatment**, v. 71, p. 95–106, 2017.

WIMMER, A. C. S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 195 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

XIAO, Y.; ARAUJO, C.; SZE, C. C.; STUCKEY, D. C. Toxicity measurement in biological wastewater treatment processes: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 15-29, 2015.

XU, X.; ZHU, X. Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. **Chemosphere**, v. 56, p. 889-894, 2004.

YING, G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. **Environment International**, v. 32, p. 417 – 431, 2006.

ZHANG, C.; NING, K.; GUO, Y.; CHEN, J.; LIANG, C.; ZHANG, X.; WANG, R.; GUO, L. Cosmetic wastewater treatment by a combined anaerobic/aerobic (ABR+UBAF) biological system. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, p. 1606–1612, 2015.

ZHANG, C.; JIN, M.; ZHANG, S.; LI, Z.; LI, H. Removal of Cyclic and Linear Siloxanes in Effluents from a Cosmetic Wastewater Treatment Plant by Electrochemical Oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 6914 – 6921, 2016.

APÊNDICE

DEMONSTRATIVO DA PRODUÇÃO DE EFLUENTE BRUTO SINTÉTICO DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS CAPILARES

- RELAÇÃO XAMPU:CONDICIONADOR:CREME DE TRATAMENTO:FINALIZADOR = 22:14:4:1

Tabela - Quantitativo de produtos para cabelo empregados para a produção do efluente bruto sintético

XAMPU		CONDICIONADOR		CREME DE TRATAMENTO		FINALIZADOR	
Produto	V (mL)	Produto	V (mL)	Produto	V (mL)	Produto	V (mL)
Xampu 1	144	Condicionador 1	125	Máscara de hidratação 1	27	Creme sem enxágue 1	10
Xampu 2	117	Condicionador 2	69	Máscara de hidratação 2	24	Creme sem enxágue 2	5
Xampu 3	71	Condicionador 3	66	Máscara de hidratação 3	18	Creme sem enxágue 3	3
Xampu 4	69	Condicionador 4	66	Máscara de hidratação 4	18	Creme sem enxágue 4	1
Xampu 5	64	Condicionador 5	52	Máscara de hidratação 5	11	Gelatina modeladora	3
Xampu 6	43			Máscara de hidratação 6	5	Óleo finalizador	2
Xampu 7	41			Máscara de hidratação 7	5	Selante	2
Xampu 8	25					Reparador de pontas	1
Xampu 9	20						
Total	594		378		108		27

Mistura composta por 594 mL de xampus, 378 mL de condicionadores, 108 mL de cremes de tratamento e 27 mL de finalizadores, com total de 1.107 mL de produtos para cabelo.

RELAÇÃO ÁGUA DESTILADA:MISTURA DE PRODUTOS CAPILARES = 16:1

Adição de 17.712 mL de água destilada a 70 °C para diluição de 1.107 mL de mistura de produtos para produção de 18.819 mL de efluente bruto sintético da indústria de produtos capilares.