

AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS CAPILARES POR PROCESSOS BIOLÓGICOS AERÓBIOS

Elisa Dias de Melo

Doutora em Engenharia Civil - Sanitária e Ambiental, pela Universidade Federal de Viçosa (UFV),
Viçosa, MG, Brasil
prof.elisa.melo@unincor.edu.br

Ann Honor Munteer

Doutora em Microbiologia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa (UFV),
Viçosa, MG, Brasil
ann@ufv.br

RESUMO

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

Palavras-chave: Biodegradabilidade. *Daphnia similis*. Produtos capilares.

EVALUATION OF AEROBIC TREATABILITY OF HAIR CARE PRODUCTS WASTEWATERS

ABSTRACT

The treatability by biological processes of raw wastewaters from small hair care products manufacturing companies and after physicochemical bench-scale pre-treatments was investigated through aerobic biodegradability tests, based on the reduction of dissolved organic carbon. Biodegradability tests were also performed for mixtures of industrial and sanitary wastewaters, simulating joint treatment conditions. All aerobic biodegradability tests

performed indicated the possibility of biological treatment for the samples evaluated, with a reduction of more than 70% of dissolved organic carbon. In relation to the toxicity to the test organism *Daphnia similis*, both the detoxification of samples and the maintenance of the initial conditions (toxic or non-toxic) were observed after the tests. Similar results were obtained for sludge oxygen consumption rate. Therefore, wastewaters compounds or degradation byproducts may have influenced sludge microorganisms and micro-crustacean in different ways. In general, pre-treatments by physicochemical processes of coagulation / flocculation and membranes filtration did not contribute to increase the samples biodegradability.

Keywords: Biodegradability. *Daphnia similis*. Hair care products.

1 INTRODUÇÃO

O tratamento biológico de efluentes se apresenta como alternativa para a degradação da matéria orgânica, visto que ocorre pela ação de agentes biológicos como bactérias, protozoários e algas, que podem realizar reações de oxidação e, ou redução com elevada eficiência (VON SPERLING, 2005).

Apesar dos processos biológicos serem uma opção econômica para minimizar o impacto do lançamento de efluentes, nem sempre o seu emprego é possível ou viável, visto que muitos compostos presentes nos efluentes não são biodegradáveis ou podem ainda ser tóxicos aos microrganismos atuantes no tratamento. A toxicidade pode provocar ruptura dos flocos do lodo biológico, causando decaimento da degradação de poluentes no efluente e perda do lodo biológico, por morte celular de bactérias, protozoários e metazoários (BREIA, 2006).

Efluentes de indústrias de cosméticos contêm compostos de reduzida biodegradabilidade, como conservantes, surfactantes e fragrâncias, que podem tornar difícil a aplicação de processos biológicos convencionais (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010). Além disso, é frequentemente observado nas indústrias de cosméticos variação de vazão e composição dos efluentes (MELO et al., 2013).

Este projeto de pesquisa teve como objetivo averiguar a possibilidade do emprego de processos biológicos aeróbios para o tratamento dos efluentes gerados em indústrias de cosméticos capilares, sendo realizados testes de biodegradabilidade aeróbia dos efluentes brutos e provenientes de pré-tratamentos físico-químicos.

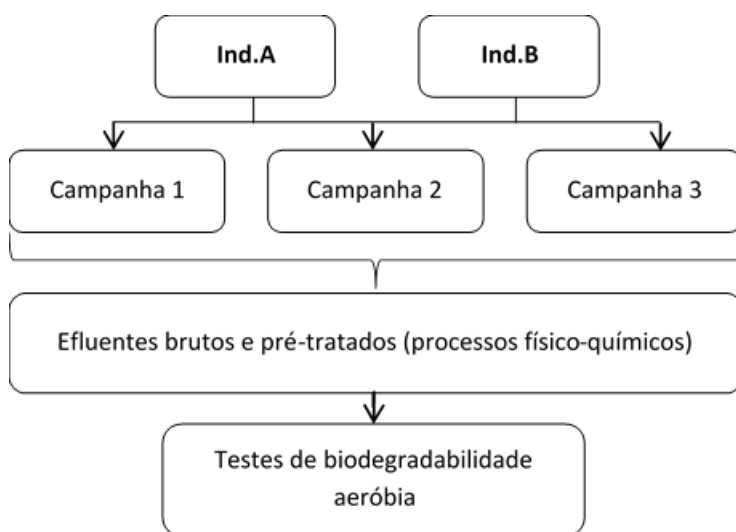
2 MATERIAL E MÉTODOS

Três campanhas (C1, C2 e C3) para coleta de amostras simples foram realizadas em duas indústrias de cosméticos capilares selecionadas, Ind.A e Ind.B. A metodologia de coleta justifica-se pelo fato da produção em ambas as indústrias ocorrer por batelada, e sob demanda. Em cada campanha foram coletados aproximadamente 150 litros de efluente bruto, transportados em galões de polietileno de 50 litros, totalmente preenchidos e devidamente identificados. Na recepção das amostras no Laboratório de Engenharia Sanitária (LESA) da Universidade Federal

de Viçosa (UFV), onde os experimentos foram conduzidos, os efluentes foram peneirados, para remoção de sólidos grosseiros, e devidamente homogeneizados.

No fluxograma da Figura 1 é apresentado o delineamento experimental adotado para a investigação da tratabilidade por processo biológico dos efluentes de ambas as indústrias.

Figura 1: Delineamento experimental para investigação da tratabilidade dos efluentes da Ind.A e Ind.B por processo biológico aeróbio



Fonte: Elaboração Própria.

2.1 Caracterização dos empreendimentos

A Ind. A tem como foco os produtos capilares especificados no Quadro 1. O quadro de funcionários é composto por 48 pessoas e o consumo médio mensal de água para os processos industriais é de 50.000 litros. Os efluentes líquidos sanitários e industriais são tratados separadamente, sendo a linha de descarte industrial tratada por processo físico-químico convencional, operado em batelada. Os efluentes industriais são provenientes das atividades de produção, como lavagem dos reatores, setor de envase e laboratórios, juntamente com as matérias-primas e produtos vencidos, além do volume gerado pela purga dos compressores e das soluções empregadas no processo de regeneração das colunas catiônicas e aniônicas, do processo de deionização da água incorporada aos produtos.

A Ind. B também tem como foco produtos capilares (Quadro 1). Possui cinco funcionários e um consumo industrial médio mensal de água de 20.000 litros. Ainda não há

qualquer sistema de tratamento de efluentes instalado no empreendimento, e os efluentes líquidos são descartados na rede coletora de esgoto municipal e lançados ao corpo hídrico receptor junto aos esgotos sanitários da cidade, que também não possui uma Estação de Tratamento de Efluente (ETE) municipal.

Quadro 1: Cosméticos capilares produzidos na Ind.A e Ind.B.

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

Fonte: Elaboração Própria.

2.2. Testes de Biodegradabilidade Aeróbia

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

Nos testes de biodegradabilidade realizados foram avaliadas as amostras de efluentes brutos e de efluentes provenientes dos pré-tratamentos físico-químicos (coagulação/floculação e Processos de Separação por Membranas - PSM), conforme experimentos conduzidos por Melo et al. (2018) e disponibilidade de amostras, sendo os efluentes pré-tratados testados em cada campanha apresentados no Quadro 2.

Quadro 2: Códigos adotados para amostras dos efluentes brutos e provenientes dos pré-tratamentos avaliados nas campanhas realizadas

| Código (Campanha em que foi empregado) | Descrição do efluente |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EB Ind.A (C1/C2/C3) EB Ind.B (C1/C2/C3) | Efluentes brutos, indústrias A ou B |
| UF _a Ind.A (C1/C3) UF _a Ind.B (C1/C3) | Efluente da indústria A ou B, após ultrafiltração com membranas de fibra oca (PAM) em módulo submerso |
| NF Ind.A (C2) NF Ind.B (C2) | Efluente da indústria A ou B, após nanofiltração |
| FQ _{AI} Ind.A (C1/C2) | Efluente da indústria A após tratamento físico-químico convencional (coagulação/floculação/decantação); Al ₂ (SO ₄) ₃ como coagulante |
| FL _{AI} Ind.A (C3) | Efluente da indústria A após tratamento físico-químico (coagulação/floculação) e flotação por ar dissolvido; Al ₂ (SO ₄) ₃ como coagulante |

Fonte: Elaboração Própria.

Os experimentos foram conduzidos por um período de até quatro dias em sala climatizada a 22 ± 2 °C. Os frascos de teste, de dois litros de capacidade volumétrica, foram preenchidos com um litro de meio mineral, 300 mL de lodo biológico e 700 mL de efluente ou diluições dos mesmos para atingir um COD inicial entre 100 a 300 mg/L. Em paralelo, foram dispostos frascos de controle compostos somente por meio mineral e inóculo, para avaliar a atividade endógena do inóculo, e frascos contendo meio mineral, inóculo e a substância de referência glicose, que atende aos critérios de imediata biodegradabilidade, para controle do procedimento do teste. O pH das soluções-teste foi verificado diariamente e, quando necessário, ajustado para neutralidade. O sistema de aeração dos frascos foi constituído por bombas de aquário e difusores de pedra porosa.

Para verificação da influência do processo de adsorção na remoção de COD durante os testes de biodegradabilidade, uma parcela do lodo foi inativada antes do início dos ensaios. Diferentes metodologias foram avaliadas para inativação do lodo (CLARA et al., 2004; SUZUKI; MARUYAMA, 2006; REN et al., 2007; FENG et al., 2010; SEYHIA et al., 2011), sendo observada a eficiência em termos de redução da atividade biológica, avaliada pela taxa de consumo de oxigênio (TCO) e também pela manutenção da estrutura física do lodo, avaliada por observação microscópica. Foi selecionada a metodologia de esterilização do lodo pelo seu envenenamento, com adição de 13 mL de solução de sulfato de mercúrio (HgSO₄, 20 g/L) para cada 400 mL de lodo. Além do controle do processo de adsorção, para verificar a possível volatilização de compostos, o decaimento de COD também foi monitorado em frascos com aeração contendo as mesmas diluições finais das amostras, porém sem a adição de lodo biológico.

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

2.3 Análises de Parâmetros Físicos, Químicos e Ecotoxicológicos

A caracterização físico-química, realizada nas soluções-teste imediatamente antes e após o período dos ensaios, foi realizada de acordo com os procedimentos dispostos no *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 2012), abrangeu os seguintes parâmetros: pH (método 4500-H+ B, equipamento Hach HQ40d), condutividade elétrica (método 2510 B, equipamento Hach HQ40d), DQO total (DQOt) e solúvel (DQOs) (método 5220 D, espectrofotômetro Hach DR3800), carbono orgânico dissolvido (COD, método 5310 B, equipamento SHIMADZU TOC-V CSH) e STV (método 2540). Para a quantificação da DQOs e COD foi realizada a filtração das amostras em membrana estéril de 0,45 μm . Vale observar que as análises de pH, condutividade elétrica e sólidos foram realizadas nas amostras homogêneas do licor obtido nas soluções-teste, enquanto para as demais análises, alíquotas foram retiradas do efluente após decantação do lodo.

Testes de toxicidade qualitativa ao organismo-teste *Daphnia similis* foram realizados na Sala de Ecotoxicologia do LESA/UFV, imediatamente antes e após o período dos testes de biodegradabilidade. As condições de cultivo dos organismos-teste *D. similis*, assim como os testes de toxicidade seguiram os requisitos da norma NBR 12713 (ABNT, 2009). Neonatos com idade entre seis e 24 horas foram expostos às amostras, em quatro réplicas, em 10 mL de solução-teste. Para o controle foi empregada água de cultivo. Foram dispostos cinco

organismos em cada réplica, e os testes foram estáticos, com duração de 48 horas e sem alimentação.

O inóculo empregado nos testes de biodegradabilidade aeróbia foi avaliado pelos teores de sólidos suspensos voláteis (SSV, método 2540 APHA, 2012). Análises qualitativas do lodo foram realizadas em microscópio ótico Olympus CX41-PH-III, sendo uma gota da amostra de lodo homogeneizada adicionada entre lâmina e lamínula e observada nos aumentos de 40x a 400x. Foi observado o aspecto geral do lodo e microrganismos presentes, verificando a diversidade e mobilidade das espécies.

O controle da TCO foi realizado tanto para definição da metodologia de inativação do lodo quanto para controle da atividade do lodo no início e ao final do período do teste, de acordo com a metodologia 2710 B (APHA, 2012). Esse método considera as variações na taxa de respiração do lodo, em consequência do tipo de substrato acrescentado e da velocidade de degradação de parte da biomassa, sendo o seu valor determinado pelo coeficiente angular da reta obtida com os dados plotados de consumo de oxigênio dissolvido pelo tempo. Os resultados desses testes de respirometria também fornecem indicação sobre a toxicidade das amostras testadas.

2.4 Simulação tratamento conjunto efluente industrial e sanitário

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

A indústria A possui 48 funcionários, o que representa uma contribuição sanitária de 100.800 L/mês e informou consumo de 50.000 L/mês de água para processo industrial. Considerado que 50 % é incorporado aos produtos, então o volume de efluentes industriais seria de 25.000 L/mês, representando 19,9 % do total. Na indústria B são cinco funcionários,

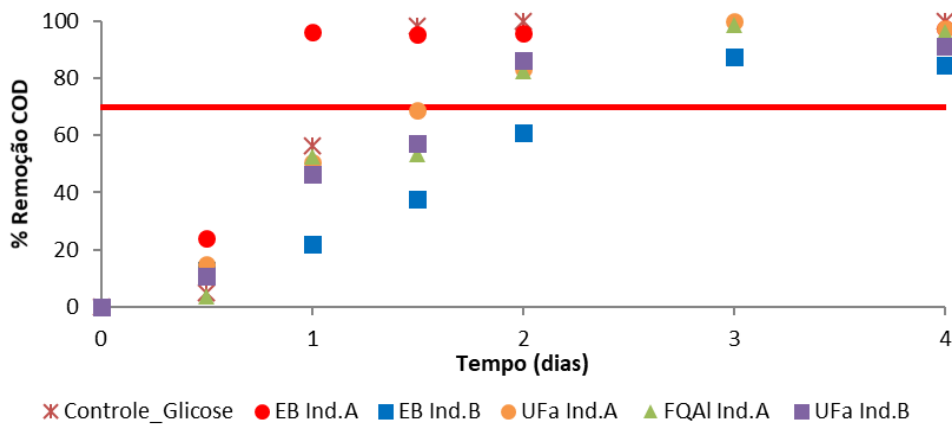
contribuindo com volume de 10.500 L/mês de efluente sanitário e consumo de 20.000 L/mês de água para o processo industrial, o que geraria 10.000 L/mês de efluente industrial (48,8 % do total). O efluente sanitário empregado na simulação foi coletado na entrada da ETE Bananeiras, operada pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais - COPASA, em Conselheiro Lafaiete, MG.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Para a primeira campanha (Figura 2), todas as amostras testadas apresentaram redução de COD superior a 70% dentro de três dias de teste, podendo ser consideradas como biodegradáveis em ambiente aeróbio, nas condições do teste. Observou-se que as amostras da Ind.A provenientes dos pré-tratamentos físico-químicos não tiveram incremento em suas taxas de biodegradabilidade, quando comparadas ao efluente bruto. A amostra EB Ind.B foi a mais lentamente degradada e, para o caso dessa indústria, houve incremento da biodegradabilidade da amostra após pré-tratamento pelo processo de filtração em membrana de ultrafiltração em módulo submerso. Infere-se que a filtração da amostra permitiu a remoção de compostos de maior peso molecular, que apresentaram menor taxa de biodegradabilidade que os demais.

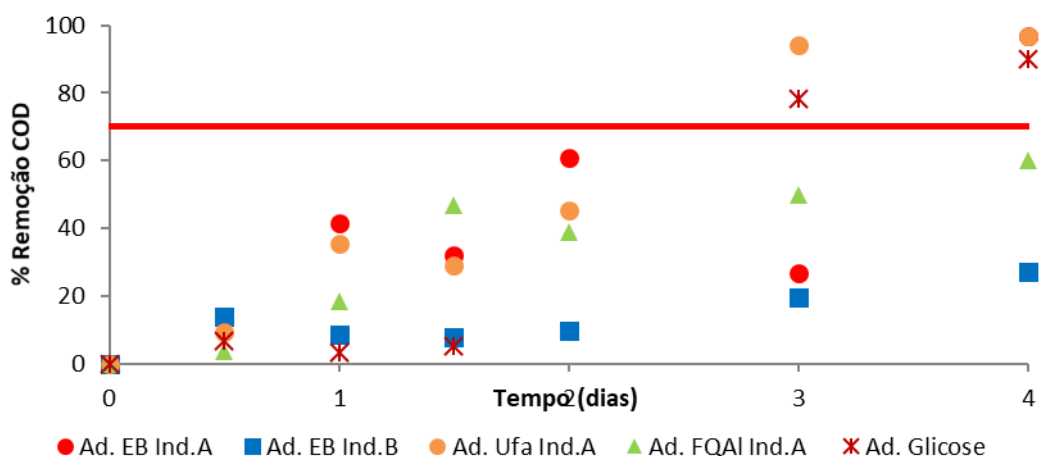
Figura 2: Porcentagens de redução de matéria orgânica em teste de biodegradabilidade aeróbia com distintas amostras _ Campanha 1



Fonte: Elaboração Própria.

Para o teste com lodo inativado, para verificação do papel do processo de adsorção na redução de COD, apesar de não ter sido verificada atividade do lodo pela análise microscópica realizada, é provável que o processo de inativação não tenha sido efetivo, visto a perda de COD em todas as amostras, mas somente após o primeiro dia de teste (Figura 3).

Figura 3: Porcentagens de redução de matéria orgânica com lodo inativado em teste de biodegradabilidade aeróbia com distintas amostras, para controle de adsorção no lodo _ Campanha 1



Fonte: Elaboração Própria.

De acordo com metodologia de biodegradabilidade inerente Zahn Wellens (OECD, 1992b), a redução de COD devido à adsorção deve ser verificada em até três horas após início

do teste, uma vez que o processo de adsorção normalmente ocorre em curtos períodos de tempo. Porém, a presença do sulfato de mercúrio em solução afetou o desempenho dos microrganismos, que apresentaram menor velocidade e capacidade de redução de COD do que a observada na Figura 2.

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

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

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

Fonte: Elaboração Própria.

Para as demais análises realizadas com as amostras desta campanha, antes e após os testes de biodegradabilidade (Tabela 2), verificou-se que apesar de ter sido necessário o ajuste do valor de pH no segundo dia de teste para os frascos contendo glicose, EB Ind.B, UFa Ind.A, FQAI Ind.A e Ad.FQAI Ind.A, por estarem com valores inferiores a 6,0, quando do encerramento do ensaio todos apresentaram-se dentro da faixa de pH entre 6,0 a 8,0. Os valores para condutividade elétrica ao final do ensaio não apresentaram elevadas variações em relação às medidas iniciais. Quanto à matéria orgânica, como apresentado na Figura 2, para todas as amostras com lodo ativado foram registradas porcentagens de redução de COD superiores a 70 % ao final do ensaio. Mesma tendência foi observada no monitoramento da DQOs, com porcentagens de redução entre 82,3 % (EB Ind.B) e 95,3 % (EB Ind.A).

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

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

Tabela 2: Análises realizadas para os testes de biodegradabilidade aeróbia _ Campanha 1

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

Células vazias: análises não realizadas

NT: Não apresentou toxicidade aguda

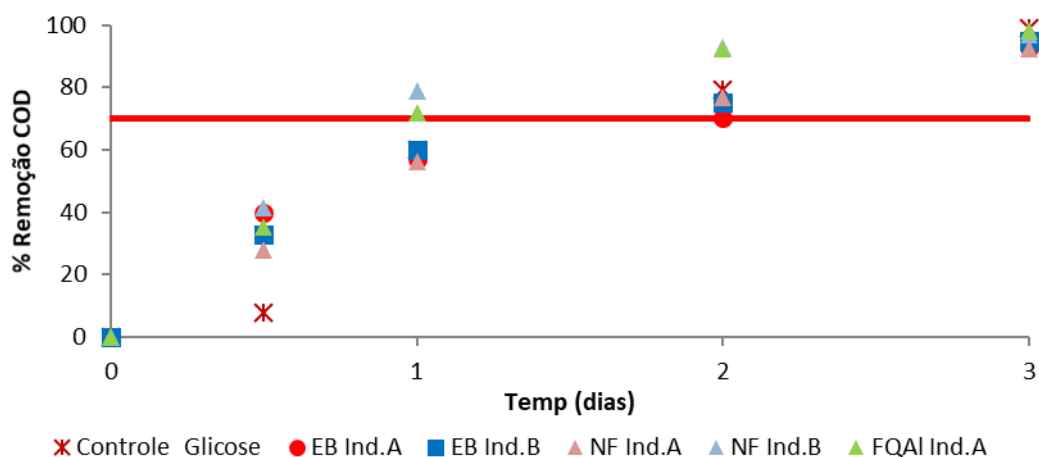
Tox: Apresentou toxicidade aguda

Fonte: Elaboração Própria.

Assim como na primeira campanha, todas as amostras avaliadas na segunda campanha apresentaram-se como biodegradáveis aerobiamente nas condições testadas, alcançando

porcentagens de redução superiores a 70 % a partir do primeiro dia de teste (Figura 4). Também como observado na primeira campanha, o efluente da Ind.B que foi submetido a pré-tratamento por filtração, neste caso em membrana de nanofiltração (NF Ind.B), apresentou maior velocidade de redução de COD que do efluente bruto nos dois primeiros dias de teste.

Figura 4: Percentagens de redução de matéria orgânica em teste de biodegradabilidade aeróbia com distintas amostras _ Campanha 2



Fonte: Elaboração Própria.

Os valores finais para pH das amostras mantiveram-se acima de 6,0, a exceção do EB Ind.B, sendo ainda observada pouca variação dos valores para condutividade elétrica (Tabela 3). Os resultados de DQOt e DQOs confirmaram a tendência observada na Figura 4, onde se observa ainda maior velocidade de redução de COD em comparação à primeira campanha, inclusive para a amostra de efluente bruto da Ind.B, mesmo com redução dos sólidos voláteis nesses frascos. Porém, a toxicidade aguda do frasco com EB Ind.A detectada no início do teste permaneceu ainda na análise final, ao contrário do frasco com EB Ind.B, onde ocorreu a destoxificação da amostra. Observa-se ainda a diferença nos valores de TCO para as amostras brutas de ambas as indústrias no início do teste, sendo que a atividade do lodo biológico em contato com a amostra da Ind.B, apesar do choque inicial, foi reestabelecida ao longo do teste.

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

Pela observação do perfil do gráfico gerado (Figura 5) e dos resultados das análises de TCO e microscopia para o teste com o lodo inativado (Tabela 3), pode-se concluir que a inativação, para esta campanha, foi efetiva e, portanto, que o processo de adsorção não predominou na redução de COD ou ainda que o processo de inativação levou à alteração das características adsorptivas do lodo, como proposto por Tsezos e Bell (1989).

Tabela 3: Análises realizadas para os testes de biodegradabilidade aeróbia _ Campanha 2.

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

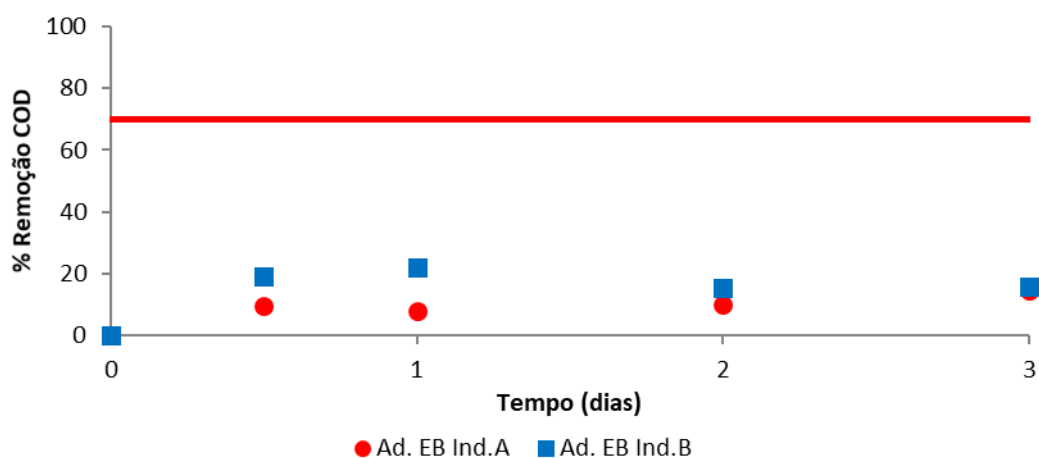
Células vazias: análises não realizadas

NT: Não apresentou toxicidade aguda

Tox: Apresentou toxicidade aguda

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 5: Porcentagens de redução de matéria orgânica com lodo inativado em teste de biodegradabilidade aeróbia, para controle de adsorção no lodo _ Campanha 2



Fonte: Elaboração Própria.

Nos testes de aeração das amostras sem a presença de lodo ocorreu intensa formação de espuma, mas mesmo assim as porcentagens de redução de COD (Tabela 4) estiveram inferiores às registradas para a primeira campanha. Neste caso, portanto, processos de biodegradação das amostras parecem ter prevalecido para redução da matéria orgânica das soluções-teste.

Tabela 4: Contribuição do processo de aeração para redução de COD _ Campanha 2

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

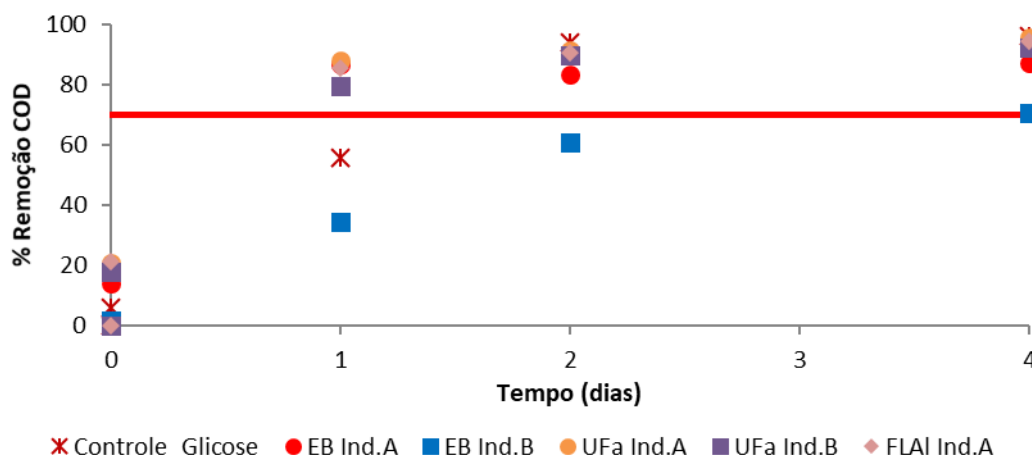
Fonte: Elaboração Própria.

A tendência observada na primeira e segunda campanha em relação aos efluentes brutos e pré-tratados da Ind.B se repetiu na terceira campanha (Figura 6), quando também se observou maior degradabilidade do efluente após pré-tratamento por PSM. Mesmas conclusões foram alcançadas por El-Gohary et al. (2010), porém para pré-tratamentos baseados em processos de coagulação/floculação. No caso da Ind.A, novamente não se observou variação de biodegradabilidade entre as amostras, antes ou após pré-tratamentos. Ou seja, desde que o efluente não venha a inibir a atividade microbológica em concentrações iniciais

mais elevadas de carga orgânica, não haveria a necessidade em se realizar pré-tratamento dos efluentes para o tratamento biológico, nas condições testadas, com COD inicial entre 100 e 300 mg/L.

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

Figura 6: Porcentagens de redução de matéria orgânica em teste de biodegradabilidade aeróbia com distintas amostras _ Campanha 3.



Fonte: Elaboração Própria.

O emprego da técnica de bioaugmentação com bactérias com elevada capacidade para degradação de surfactantes, como a cepa *Citrobacter braakii*, foi uma solução indicada pelos mesmos autores (Aloui et al., 2009) para o tratamento dos efluentes de indústrias de cosméticos. Foi relatado a experiência de duas plantas industriais distintas, que confirmaram a necessidade de se dar partida ao sistema biológico na presença dessas bactérias, a fim de remover a espuma e atingir estado de equilíbrio no reator biológico. Depois da fase inicial de partida do sistema, foi formado, de forma progressiva, um eficiente consórcio microbiano. No

entanto, a bactéria *C. braakii* não é eficaz na degradação de concentrações muito elevadas, isto é, acima de 3 g/L, do surfactante lauril éter sulfato de sódio e de surfactantes não-iônicos.

Resultados contrastantes para toxicidade aguda, observação microscópica e TCO para os efluentes brutos de ambas as indústrias foram registrados na terceira campanha (Tabela 5). Apesar da destoxificação do EB Ind.A e verificação da atividade da biomassa, houve redução da TCO pela metade ao final do período do ensaio. Uma mesma redução da TCO não foi observada para o EB Ind.B, apesar da verificação de escassa atividade do lodo e manutenção da toxicidade na solução-teste. Os frascos contendo amostras de UFa, tanto da Ind.A quanto da Ind.B apresentaram efeitos tóxicos ao final, mas não no início dos ensaios. Foi relatada a possibilidade de produtos metabólicos de surfactantes e fragrâncias após processos de biodegradação apresentarem maior toxicidade que os compostos originais (BRAUSCH; RAND, 2011; CALIMAN; GAVRILESCU, 2009).

Sobre o processo de inativação do lodo, assim como na segunda campanha, não foram observadas taxas de consumo de oxigênio nos frascos que tiveram adição de lodo envenenado com sulfato de alumínio após o período do teste na terceira campanha, e tampouco visualizada atividade em observação microscópica (Tabela 5). Portanto, como não houve redução de COD nestes frascos (Figura 7), infere-se que o processo de adsorção não foi relevante ou ainda que o envenenamento do lodo alterou suas características de forma a reduzir sua capacidade adsortiva.

Tabela 5: Contribuição do processo de aeração para redução de COD _ Campanha 3.

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

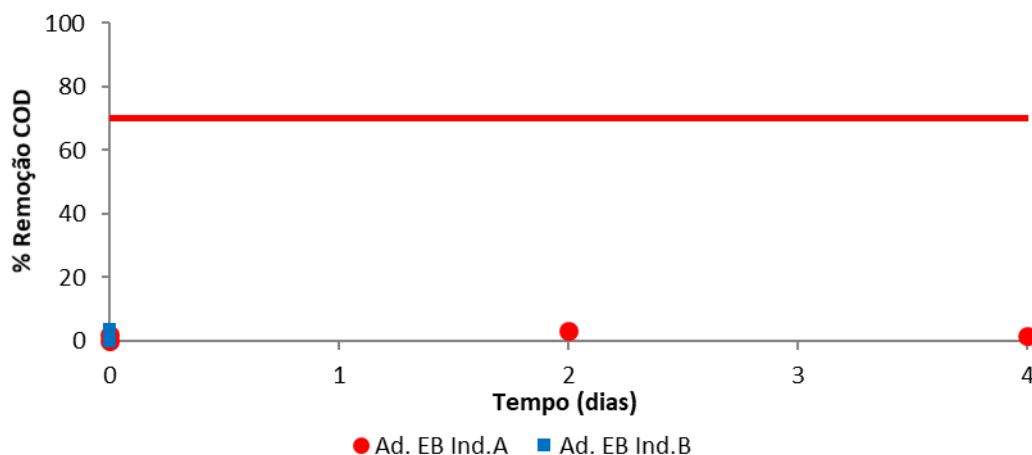
Células vazias: análises não realizadas

NT: Não apresentou toxicidade aguda

Tox: Apresentou toxicidade aguda

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 7: Porcentagens de redução de matéria orgânica com lodo inativado em teste de biodegradabilidade aeróbia com distintas amostras, para controle de adsorção no lodo _ Campanha 3.



Fonte: Elaboração Própria.

Apesar de não confirmado pelos testes realizados neste estudo, algumas pesquisas (JOSS et al., 2005; Chen et al., 2007; Suárez et al., 2012) indicam o mecanismo de adsorção no lodo como importante forma de redução de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCP). Observa-se, porém, que alguns PPCP são normalmente detectados em baixas concentrações, podendo talvez não ter influenciado nos valores das análises realizadas neste projeto (COD). Apesar disso, mesmo em baixas concentrações podem ainda causar toxicidade a organismos aquáticos.

Entretanto, o controle do processo de aeração das amostras na terceira campanha indicaram porcentagens de redução de até 44,9 %, como apresentado na Tabela 6. Deve-se considerar, portanto, a influência da aeração, e não somente a oxidação biológica das amostras, na redução da matéria orgânica.

Tabela 6: Contribuição do processo de aeração para redução de COD _ Campanha 3.

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

Fonte: Elaboração Própria.

A caracterização do efluente sanitário empregado no teste de biodegradabilidade simulando tratamento dos efluentes industriais e sanitários está apresentada na Tabela 7. A porcentagem de redução de COD (Figura 8) no terceiro e último dia do ensaio atingiu 70 % para a amostra da Ind.A, com desempenho inferior ao da amostra da Ind.B, o que confirma a tendência observada nas demais campanhas, da possibilidade do emprego de tratamentos aeróbios para os efluentes provenientes das indústrias de cosméticos.

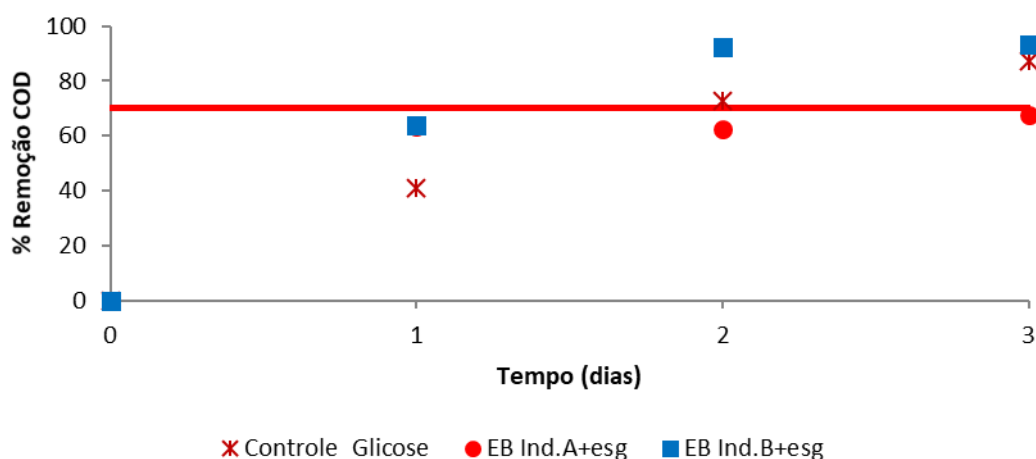
Tabela 7: Caracterização do efluente sanitário coletado na entrada da ETE Bananeiras, operada pela COPASA, em Conselheiro Lafaiete, MG.

| Parâmetros | Resultados |
|--------------------------------|------------|
| pH | 7,0 |
| Cond. elétrica (µS/cm) | 648 |
| DQOt (mg/L) | 435 |
| SST (mg/L) | 64 |
| SSV (g/L) | 45 |
| Tox. aguda – <i>D. similis</i> | NT |

NT: Não apresentou toxicidade aguda

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 8: Porcentagem de redução de COD para teste de biodegradabilidade simulando o tratamento aeróbio dos efluentes industriais e sanitários



Fonte: Elaboração Própria.

Uma vez que a biodegradação contribuiu mais do que a adsorção e volatilização para a redução de matéria orgânica solúvel observada durante os testes de biodegradabilidade aeróbia, alguns aspectos para a otimização da biotransformação oxidativa, para a implantação de sistemas biológicos em escala real, devem ser observados. Devido à presença de compostos de difícil biodegradabilidade nesses efluentes, a eficiência do tratamento pode ser incrementada pela elevação do tempo de retenção hidráulica e idade do lodo, permitindo maior tempo para realizar a quebra dos compostos, além do fato de possibilitar maior adaptação da biomassa aos compostos recalcitrantes. Associação dos processos biológicos com materiais adsorventes também podem levar a resultados satisfatórios.

Apesar dos pré-tratamentos não terem alterado a biodegradabilidade das amostras, principalmente as da Ind.A, os mesmos processos como pós-tratamentos dos efluentes podem render bons resultados. A associação do tratamento biológico com filtração por membranas, nos denominados biorreatores a membranas (BRM), geraram resultados positivos nas pesquisas realizadas por Monsalvo et al. (2014) e Banerjee et al. (2016) para efluentes de indústrias de cosméticos. O sistema de tratamento por BRM é uma alternativa robusta, visto que pode atuar como barreira para sólidos, caso haja adsorção nos mesmos. A própria superfície das membranas pode atuar na retenção de determinados compostos, conforme afinidade ao material. O maior tempo de retenção do lodo no sistema também pode levar a uma maior biotransformação de compostos, além da possibilidade de isolar bactérias mais eficientes para a degradação de compostos recalcitrantes presentes nos efluentes e realizar a bioaugmentação nos tanques de oxidação. O processo de adsorção, de forma isolada ou nos próprios tanques de oxidação dos processos biológicos, se torna uma opção ainda mais atrativa, principalmente para as indústrias de pequeno porte, quando empregados materiais adsorventes de baixo custo, os quais devem ser avaliados quanto à sua eficiência e possível interferência negativa no processo como um todo.

4 CONCLUSÕES

Todas as amostras testadas apresentaram porcentagem de redução de COD acima de 70 %, o que sugere a existência de substratos biodegradáveis e, portanto, a possibilidade de emprego de processos biológicos aeróbios para o tratamento desses efluentes industriais. Foram observados indícios de que o processo de adsorção não tenha sido responsável pela redução de COD da solução, mas há uma contribuição de processos relacionados à aeração da amostra, como volatilização, sublação ou ainda oxidação abiótica.

Os pré-tratamentos realizados com os efluentes brutos da Ind.A não foram eficientes para elevar a taxa de biodegradabilidade dos mesmos. Para a Ind.B, entretanto, em todas as campanhas foram registradas velocidades de redução de COD superiores para as amostras pré-tratadas, em relação ao efluente bruto. Resultados para toxicidade aguda frente ao organismo-teste *D. similis* e análise microscópica do lodo indicaram que compostos dos efluentes ou

subprodutos da degradação dos mesmos podem ter influenciado microrganismos do lodo e o microcrustáceo de diferentes formas.

5 AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão de bolsa de estudos.

REFERÊNCIAS

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

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

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.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF. 22.ed., 2012.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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.H.; 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Recebido em 25/11/2019.

Aceito em 11/12/2019.