

II-060 - AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DA TOXICIDADE DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS

Elisa Dias de Melo⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre em Saneamento e Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa. Doutoranda em Saneamento e Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa.

Ann Honor Mounteer⁽²⁾

Bióloga pela Universidade McGill, Canadá. Mestre em Engenharia Ambiental pela College of Environmental Science and Forestry/Syracuse University, Nova York. Mestre em Ciência Florestal (Tecnologia de Celulose e Papel) e Doutora em Microbiologia Agrícola, pela Universidade Federal de Viçosa. Professora Associada, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa.

Izabella Maria Ferreira Campos⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Viçosa. Atualmente mestranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Lucas Henrique de Souza Leão⁽⁴⁾

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Viçosa.

Endereço⁽¹⁾: Rua Dona Carlota, 32 - 201 - Santo Antônio - Viçosa - MG - CEP: 36570-000 - Brasil - Tel: +55 (31) 9212-3562 - e-mail: elisa.d.melo@ufv.br.

RESUMO

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

PALAVRAS-CHAVE: AIT, Efluente Industrial, *C. dubia*, *D. similis*, *P. subcapitata*, Surfactantes.

INTRODUÇÃO

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

Devido ao crescimento econômico e contínua demanda de bens e produtos, observa-se um forte desenvolvimento e diversificação do setor industrial. Porém, os diversos processos industriais existentes geram uma ampla variedade de contaminantes, que poderão ser detectados nos seus efluentes líquidos. Esses efluentes podem ser formados por misturas complexas de substâncias químicas, muitas delas tóxicas aos organismos aquáticos e também aos seres humanos. Assim, o lançamento direto e indireto de efluentes líquidos industriais não tratados ou insuficientemente tratados contribui com uma parcela significativa da poluição hídrica.

O monitoramento dos efluentes líquidos e dos corpos-d'água receptores, que era realizado somente com base em parâmetros físico-químicos e microbiológicos, passa a englobar também a avaliação ecotoxicológica, de acordo com a legislação federal para lançamento de efluentes, tornando os testes de toxicidade uma prática rotineira nos laboratórios. Porém, além da avaliação da toxicidade, há uma necessidade em se identificar os compostos ou classes de compostos responsáveis pela mesma, possibilitando a implantação de medidas mitigadoras e efetiva redução da toxicidade. Com esse objetivo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) desenvolveu uma metodologia para auxiliar a identificação de substâncias tóxicas em amostras ambientais, conhecida como Avaliação e Identificação da Toxicidade (AIT). O princípio da AIT baseia-se no fracionamento das amostras por meio de uma série de processos físicos e químicos, objetivando eliminar ou separar grupos de compostos para verificação de seu potencial tóxico.

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

Apesar de ser um mercado emergente no país, há ainda um número limitado de pesquisas publicadas relacionadas ao tratamento dos efluentes líquidos gerados pelas indústrias de cosméticos. E, que seja de conhecimento, nenhum trabalho até o presente empregou a metodologia de AIT para efluentes dessa tipologia industrial. Portanto, foi avaliada a hipótese de que o processo de tratamento de efluentes líquidos de uma indústria de cosméticos não cumpre o papel de reduzir a toxicidade dos efluentes e realizada a avaliação e identificação da toxicidade desses efluentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Após um levantamento de indústrias de cosméticos localizadas no estado de Minas Gerais, foi selecionada uma indústria de cosméticos de pequeno porte localizada na região da Zona da Mata, sendo confirmada a toxicidade dos efluentes líquidos por ela gerados.

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

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

Foram realizadas três coletas de amostras simples, nos meses de fevereiro, abril e junho de 2011 nos pontos de entrada e saída do sistema de tratamento. As amostras foram inicialmente caracterizadas pela análise de parâmetros físico-químicos, sendo analisados os parâmetros pH, condutividade elétrica, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST) e sólidos em suspensão totais (SST). O efluente coletado no ponto de saída da ETE foi ainda caracterizado em relação aos teores de surfactantes.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade da Água (LCQA) da Divisão de Água (DAG) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), de acordo com os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*¹, com exceção das análises de surfactantes, que foram realizadas pelo Laboratório Analog, localizado no município de Viçosa/MG, de acordo com o procedimento 8028 - Cristal Violeta, da *Hach Company*². Esse procedimento baseia-se no método colorimétrico, e detecta surfactantes do tipo aniônico, que são os empregados em maior quantidade na indústria de cosméticos.

As amostras coletadas na saída da ETE foram caracterizadas quanto à toxicidade aguda por meio de ensaios padronizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), de imobilidade com o microcrustáceo *Daphnia similis*³, toxicidade crônica mediante ensaios de inibição de crescimento da alga verde *Pseudokirchneriella subcapitata*⁴ e de sobrevivência e reprodução do microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*⁵. Para a quantificação dos índices de efeitos tóxicos foram utilizados os programas Dunnett, ICp, TSK ou Probit, disponibilizado gratuitamente pela USEPA⁶.

Após a caracterização inicial da toxicidade, foi feita uma série de manipulações nas amostras visando à identificação de grupos de compostos responsáveis pela mesma, de acordo com a metodologia da AIT proposta pela USEPA⁷. As manipulações convencionais realizadas nas alíquotas das amostras e os seus objetivos estão especificados na Tabela 1.

Tabela 1: Manipulações propostas na metodologia AIT, USEPA⁷, e respectivos objetivos.

MANIPULAÇÕES	OBJETIVOS
Ajuste de pH (pH 3 e 10)	Fornecer informações sobre a natureza dos compostos tóxicos e ainda funciona como branco para testes posteriores com ajuste de pH realizados em combinação com outros tratamentos. As amostras tratadas são reajustadas ao pH inicial do efluente (pH i) antes da realização do ensaio de toxicidade.
Ajuste de pH / Aeração	Avaliar a toxicidade associada a surfactantes e compostos voláteis, oxidáveis ou elimináveis por aeração.
Ajuste de pH / Filtração	Avaliar a toxicidade associada a materiais suspensos e a formação de complexos metálicos influenciados por alterações no pH.
Ajuste de pH / Extração em fase sólida com coluna C18	Avaliar a toxicidade associada a compostos orgânicos apolares e levemente polares e alguns metais.
Adição de Na ₂ S ₂ O ₃ (Oxiredução)	Avaliar a toxicidade associada a compostos oxidáveis, como cloro e derivados, brometos e iodetos, entre outros.
Adição de EDTA (Quelação)	Avaliar a toxicidade associada a metais catiônicos bivalentes.
Gradação de pH (pH 6 e 8)	Avaliar a toxicidade associada a compostos cuja especiação depende do pH, como de amônia, metais, sulfeto de hidrogênio, cianeto e compostos orgânicos ionizáveis. Para a gradação de pH não é realizado o reajustamento para o pH inicial.

Novos testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* foram realizados após as manipulações acima mencionadas para detectar ausência, redução ou continuidade dos efeitos, gerando informações sobre a natureza das substâncias tóxicas.

Testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* foram realizados com amostras provenientes da eluição das colunas C18 empregadas no processo de extração em fase sólida, com o objetivo de concentrar e identificar os compostos potencialmente tóxicos retidos nas mesmas. Os resíduos retidos na membrana de filtração e na parede do béquer empregado para a aeração da amostra foram ressuspensos em solução de metanol e testados com a alga verde, de forma a correlacionar a toxicidade removida nessas manipulações com a toxicidade inicial do efluente.

Além da correlação da toxicidade inicial com a toxicidade removida por meio das manipulações de extração em fase sólida, filtração e aeração, foi realizada avaliação de sensibilidade comparada de espécies.

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram detectadas concentrações de sólidos em suspensão totais, matéria orgânica (DBO e DQO) e surfactantes em desconformidade com os padrões para lançamento de efluentes (Tabela 2), de acordo com a legislação vigente no Estado de Minas Gerais⁸.

Tabela 2: Resultados das análises físico-químicas para as três amostras coletadas nos pontos de entrada e saída da ETE de uma indústria de cosméticos.

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

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

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

Em relação aos sólidos totais, médias superiores a 1.000 mg/L foram detectadas tanto no ponto de entrada quanto no de saída da ETE, com remoção média de apenas 8,7% ao longo do tratamento. Os sólidos em suspensão corresponderam a mais da metade da concentração média de sólidos totais quantificados em ambos os pontos de coleta. A porcentagem média de remoção foi de 22,1% e tais resultados podem ser correlacionados com a elevada turbidez observada no efluente coletado na saída do tratamento (parâmetro não quantificado).

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

As concentrações de surfactantes detectadas nos efluentes tratados e, portanto, lançadas no corpo-d'água receptor, ultrapassaram o limite legal imposto de 2,0 mg/L LAS nas três coletas realizadas. O lançamento em corpos-d'água de efluentes contendo surfactantes provoca a diminuição da tensão superficial do meio, prejudicando os organismos que dependem dessa propriedade para locomoção e reprodução, por exemplo, e também acarreta na geração de espumas, inconveniente para o tratamento de efluentes. Os surfactantes também podem alterar quimicamente a estrutura das membranas de micro-organismos, como as bactérias, afetando o seu metabolismo e, conseqüentemente, os processos de biodegradação. As trocas gasosas realizadas entre a superfície da massa líquida e a atmosfera também podem sofrer alterações, levando à perda de oxigênio dissolvido no corpo-d'água⁹. Em estudo realizado por Coelho¹⁰, indicou-se que concentrações de surfactantes entre 3 a 6 mg/L detectadas em esgotos sanitários tratados poderiam comprometer populações de invertebrados aquáticos.

Todos os organismos testados apresentaram elevada sensibilidade às amostras coletadas na saída da ETE, que apresentaram-se muito tóxicas em todos os testes realizados (Tabela 3).

Tabela 3: Toxicidade aguda e crônica para as três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos.

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

^R Efeito na reprodução

^S Efeito na sobrevivência

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

Tais resultados indicam a necessidade em se ajustar o sistema de tratamento tanto para adequação dos parâmetros físico-químicos quanto ecotoxicológicos. A ineficiência do tratamento deve-se, em parte, à sobrecarga da estação, devido a um elevado aumento da produção industrial. Porém, melhorias poderiam ser observadas caso a operação do sistema seguisse um controle mais rigoroso.

Os resultados dos testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* realizados após as manipulações estabelecidas no protocolo de AIT foram comparados aos valores dos testes de toxicidade sem manipulação e reportados como porcentagem de redução da toxicidade na Figura 1.

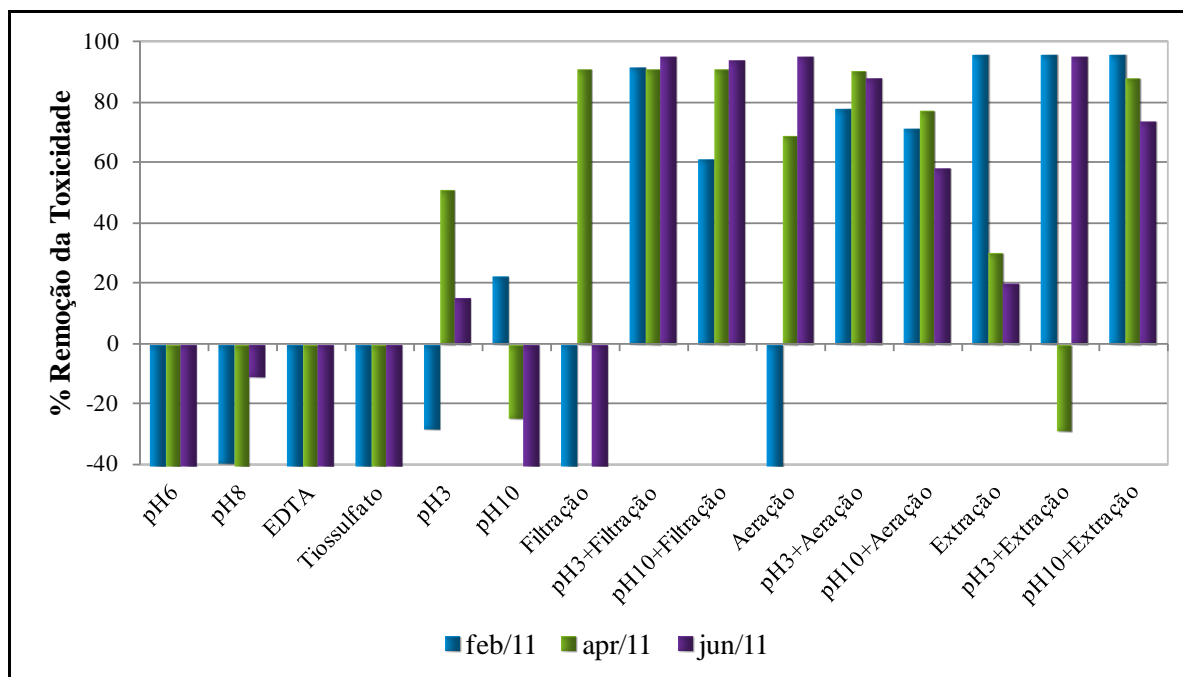


Figura 1: Porcentagem de remoção da toxicidade após manipulações para as três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos, em comparação aos testes iniciais sem manipulação.

Após a realização das manipulações para as três amostras coletadas pôde-se confirmar um padrão nas respostas obtidas. Foram, portanto, descartadas as fontes de toxicidade por amônia, metais catiônicos e de compostos oxidantes.

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

Consequentemente, pôde-se inferir que a toxicidade observada nas amostras estava associada a materiais particulados, a compostos voláteis ou sublúteis e a compostos orgânicos sensíveis a variações de pH. De acordo com os guias da USEPA^{7,11}, essas são indicações de que a toxicidade pode ser causada por surfactantes, os quais estão presentes em alta concentração nesse tipo de efluente. Tal conclusão pode ainda ser relacionada com os elevados valores de parâmetros físico-químicos em desconformidade legal (DBO, DQO, surfactantes e SST).

É reportado na literatura que os surfactantes podem interagir com superfícies biológicas, como as membranas celulares e causarem, por exemplo, a destruição da estrutura e da função de membranas de bactérias, aumentando a sua permeabilidade. Porém, sua toxicidade não se deve apenas à sua afinidade com as membranas celulares, mas também à sua capacidade de ser fixada em proteínas, causando a inibição da atividade de certas proteínas enzimáticas, dentre outros efeitos^{12,13}. Apesar dos resultados obtidos indicarem os surfactantes como principal suspeita para a causa da toxicidade, outras fontes secundárias devem ainda ser consideradas.

Os testes de toxicidade crônica com as amostras provenientes da eluição das colunas C18 (empregadas no processo de extração em fase sólida – fase I) com soluções de metanol demonstraram que esse procedimento não foi eficiente na recuperação da toxicidade, porque não foram observadas inibições ao crescimento dos organismos-teste, como indicado na Figura 2.



Figura 2: Soluções-teste ao final de 72 horas de exposição às amostras provenientes da eluição com metanol das colunas C18 empregadas no processo de extração em fase sólida.

Compostos orgânicos, como os surfactantes, podem ser de difícil identificação por técnicas analíticas tradicionais. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, por exemplo, normalmente não fornece boa identificação de surfactantes devido aos segmentos polares dessas moléculas. De uma forma geral, os surfactantes são associados a uma classe de compostos que podem consistir de uma mistura extremamente complexa de vários isômeros e homólogos¹⁴. Portanto, optou-se por adotar as abordagens descritas a seguir, no intuito de confirmar a fonte da toxicidade detectada no efluente.

Como forma de correlacionar a toxicidade eliminada na fase I e a toxicidade da amostra integral, foram realizados testes de toxicidade crônica com a alga verde *P. subcapitata* com os resíduos gerados nos processos de filtração e aeração para a amostra coletada em junho de 2011 (Figuras 3 e 4, respectivamente).



Figura 3: Resíduo gerado após manipulação com ajuste de pH seguida de aeração para a amostra coletada em junho de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos.



Figura 4: Resíduo gerado após manipulação com ajuste de pH seguida de filtração para a amostra coletada em junho de 2011 no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos.

Nas Figuras 5 e 6 estão apresentadas as séries de dados (em N^o células/mL) do teste inicial, sem manipulação da amostra, e dos testes de toxicidade crônica com os resíduos dos processos de aeração e filtração, respectivamente.

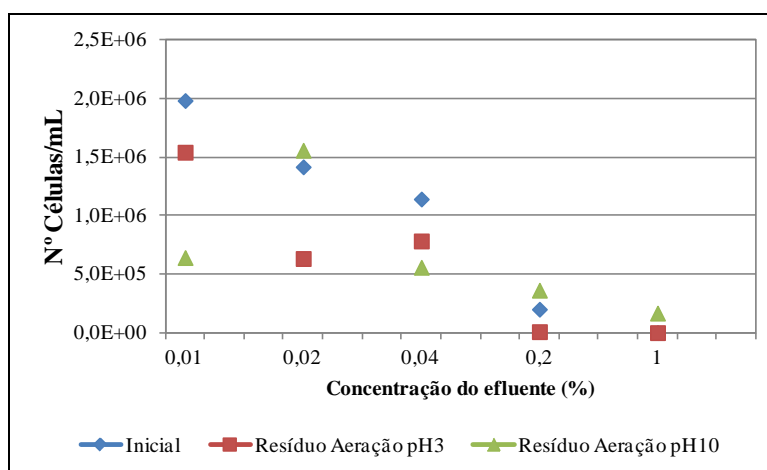


Figura 5: Toxicidade crônica à alga verde *P. subcapitata* inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de aeração, para a amostra coletada em junho de 2011 na saída da ETE de uma indústria de cosméticos.

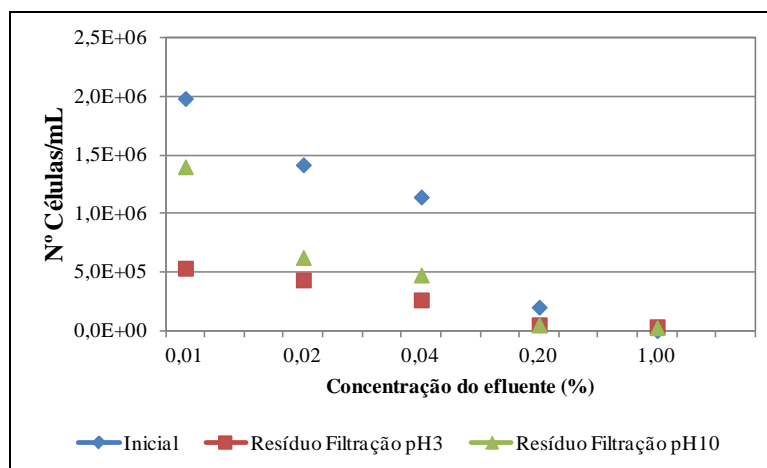


Figura 6: Toxicidade crônica à alga verde *P. subcapitata* inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de filtração, para a amostra coletada em junho de 2011 na saída da ETE de uma indústria de cosméticos.

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

Em relação à sensibilidade comparada entre espécies, constatou-se que as manipulações que resultaram em maiores reduções da toxicidade à alga verde (extração em fase sólida, aeração e filtração) também apresentaram os mesmos efeitos para o microcrustáceo *D. similis* (Tabela 4), indicando que ambos os organismos apresentaram sensibilidade aos mesmos grupos de compostos tóxicos.

Tabela 4: Toxicidade aguda à *D. similis* inicial e após manipulações com ajuste de pH seguida de aeração, filtração ou extração em fase sólida, para as três amostras coletadas no ponto de saída da ETE de uma indústria de cosméticos.

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

NT: Não Tóxico

NR: Não Realizado

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

Uma vez que não foi possível recuperar a toxicidade pela eluição das colunas com metanol e realizar testes analíticos mais específicos para a identificação dos compostos tóxicos, foram selecionados os principais surfactantes empregados nas linhas de produção da indústria, objetivando correlacionar a toxicidade individual e combinada (de acordo com a proporção utilizada) desses surfactantes com a toxicidade total do efluente. Maiores detalhes sobre os surfactantes selecionados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Informações sobre os principais surfactantes empregados no processo produtivo da indústria de cosméticos selecionada.

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

* Em relação ao produto final

** Dados fornecidos pela indústria de cosméticos

NI: Não Informado

Na Tabela 6 estão listados os resultados dos testes de toxicidade crônica a alga verde *P subcapitata* realizados com os surfactantes selecionados.

Tabela 6: Toxicidade crônica à alga verde *P. subcapitata* para os principais surfactantes empregados no processo produtivo de uma indústria de cosméticos.

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

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

Não foi possível quantificar a toxicidade do álcool cetosteárico etoxilado, pois o mesmo é comercializado na forma sólida e não é solúvel no meio de cultivo L.C.Oligo. Os resultados apresentados na Tabela 6 indicam que esses ingredientes empregados no processo produtivo são altamente tóxicos para a alga verde.

Foi avaliada ainda a toxicidade da mistura desses surfactantes, sendo respeitadas as proporções utilizadas nos processos produtivos, como listado na Tabela 5. A solução-estoque com a mistura dos surfactantes foi diluída a 8% v/v, considerando o elevado volume de água empregado no processo produtivo e também na etapa de lavagem dos reatores. Na Figura 7 é apresentada imagem das soluções-teste e controles ao final de 72 horas de exposição à alga verde *P. subcapitata*.



Figura 7: Soluções-teste e controles* ao final de 72 horas de exposição a uma mistura 8% v/v dos principais surfactantes empregados no processo produtivo de uma indústria de cosméticos (Controles: Frascos à esquerda com tonalidade verde).

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

A avaliação da toxicidade aguda dessa mesma solução-estoque (mistura dos surfactantes selecionados) ao microcrustáceo *D. similis* resultou em $CE50(48h) < 0,025\%$. Tais resultados apresentaram-se ainda mais severos do que os obtidos para as amostras integrais dos efluentes coletados nos meses de fevereiro, abril e junho (Tabela 3). Foram levantadas as possibilidades de que o efluente analisado poderia estar ainda mais diluído do que a solução-estoque preparada, ou ainda que a mistura de substâncias no efluente provocou um efeito antagônico em relação à toxicidade dos surfactantes. Esses resultados alertam para a importância do controle dessas substâncias no meio ambiente.

Apesar de serem empregadas em concentrações relativamente baixas, as fragrâncias dos produtos cosméticos também podem ser fonte da toxicidade observada nos efluentes da indústria de cosméticos estudada. Essas matérias-primas geralmente representam uma mistura complexa de substâncias químicas estruturalmente diferentes e de solventes alcoólicos^{12,15} e, de acordo com Zeng e colaboradores¹⁶, as fragrâncias sintéticas têm atraído atenção devido ao seu potencial de persistência e de bioacumulação no ambiente.

Suárez e colaboradores¹⁷ relataram que as fragrâncias podem ser removidas dos efluentes por meio de três mecanismos distintos: a volatilização, a biodegradação e a sorção, devido ao seu forte caráter lipofílico. Essas informações podem ser relacionadas às manipulações que se mostraram mais eficientes na remoção da toxicidade, uma vez que esses compostos (orgânicos semi-voláteis) também podem ser removidos das amostras por meio das manipulações de aeração, filtração e extração em fase sólida.

Visto que o sistema de tratamento de efluentes adotado pela empresa não se mostrou suficiente para atender aos padrões legais para lançamento de efluentes, sugere-se sua otimização e, ou ainda a incorporação de sistema biológico após o tratamento físico-químico, já que a fração biodegradável (DBO/DQO) do efluente é elevada. Em relação à remoção ou degradação dos surfactantes no sistema de tratamento, é estipulado legalmente que as substâncias tensoativas aniônicas, tipo de surfactantes mais empregado na indústria de cosméticos, devem ser biodegradáveis¹⁸; sendo, portanto, passíveis de tratamento por processos biológicos.

CONCLUSÕES

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

Os efluentes líquidos da indústria de cosméticos selecionada apresentaram-se altamente tóxicos aos três organismos testados;

A caracterização físico-química dos efluentes para as três campanhas realizadas revelou a ineficiência do sistema de tratamento implantado na indústria em reduzir as concentrações dos contaminantes avaliados a níveis aceitáveis para seu lançamento;

Os resultados obtidos após as manipulações propostas pelo protocolo de avaliação e identificação da toxicidade indicaram os compostos orgânicos apolares ou moderadamente polares, voláteis ou sublúteis e suspensos como principais responsáveis pela toxicidade do efluente, o que pôde ser correlacionado com os parâmetros físico-químicos em desconformidade legal (matéria orgânica, sólidos em suspensão totais e surfactantes). Foram ainda descartadas as possibilidades de toxicidade proveniente de amônia, metais catiônicos e compostos oxidantes.

Os principais surfactantes empregados no processo produtivo da indústria apresentaram elevada toxicidade à alga verde *P. subcapitata*. Porém, não foram descartadas outras possíveis fontes da toxicidade, como as fragrâncias, por exemplo.

Devido aos resultados obtidos sugere-se a adequação do sistema implantado na indústria e ou ainda a adoção de novas técnicas de tratamento que empreguem mecanismos de remoção por meio da volatilização ou sublação, sorção e transformação química ou biológica dos contaminantes, como forma de obtenção de uma efetiva redução da toxicidade do efluente.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pela fornecimento de uma bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20th ed., 1998.
2. HACH COMPANY. Method 8028: Crystal Violet Method. Disponível em: <<http://www.hach.com>>. Acesso em: 28 jan. 2011.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12713: Ecotoxicologia aquática: toxicidade aguda: método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2004. 21p.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12648: Ecotoxicologia aquática: toxicidade crônica: método de ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro, 2005. 24p.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13373: Ecotoxicologia aquática: toxicidade crônica: método de ensaio com *Ceriodaphnia spp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2005. 15p.
6. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Statistical Analysis for Biological Methods. Disponível em: <<http://www.epa.gov/eerd/stat2.htm>> Acesso em: 14 fev. 2011.
7. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Methods for aquatic toxicity identification evaluations: Phase I toxicity characterization procedures. EPA-600/6-91/003, 1991.
8. CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL (COPAM) / CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS DE MINAS GERAIS (CERH-MG). Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N° 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. Diário do Executivo - Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.
9. BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L. et al. Introdução à engenharia ambiental. São Paulo: Prentice Hall, 2002.
10. COELHO, K. S. Estudos ecotoxicológicos com ênfase na avaliação da toxicidade de surfactantes aniônicos aos cladóceros *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Ceriodaphnia silvestrii*. 2008. Dissertação de mestrado-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
11. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Toxicity Identification Evaluation: Characterization of Chronically Toxic Effluents, Phase I. EPA/600/6-91/005F, 1992.
12. TOLLS, J.; BERGER, H.; KLENK, A.; MEYBERG, M.; MÜLLER, R.; RETTINGER, K.; STEBER, J. Environmental Safety Aspects of Personal Care Products - A European Perspective. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 28, n. 12, p. 2485–2489, 2009.
13. ALOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. Journal of Hazardous Materials, v. 164, p. 353–359, 2009.
14. NORBERG-KING, T.; AUSLEY, L.; BURTON, D.; GOODFELLOW, W.; MILLER, J.; WALLER, W. T. Toxicity reduction and toxicity identification evaluations for effluents, ambient waters, and other aqueous media. In: Workshop on Toxicity Identification Evaluation: What works, what doesn't, and developments for effluents, ambient waters, and other aqueous media, 2001, Florida, EUA. Anais...Florida, 2001.
15. CALIMAN, F. A.; GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. Clean, v. 37, n. 4–5, p. 277–303, 2009.
16. ZENG, X.; SHENG, G.; GUI, H.; CHEN, D.; SHAO, W.; FU, J. Preliminary study on the occurrence and distribution of polycyclic musks in a wastewater treatment plant in Guandong, China. Chemosphere, v. 69, p. 1305–1311, 2007.
17. SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? Reviews in Environmental Science and Biotechnology, v. 7, p.125–138, 2008.
18. BRASIL. Portaria N°. 874, de 5 de novembro de 1998. Dispõe sobre a biodegradabilidade dos tensoativos aniônicos para produtos saneantes domissanitários. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 de novembro de 1998.