

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTU-SENSU” EM ENGENHARIA
QUÍMICA – NÍVEL DOUTORADO

**TRATAMENTO DO EFLUENTE DE INDÚSTRIA COSMÉTICA
POR ELETROCOAGULAÇÃO EM REATOR ELETROQUÍMICO
CILÍNDRICO EM FLUXO ASCENDENTE CONTÍNUO**

ALINE RAQUEL MÜLLER TONES

TOLEDO – PR - BRASIL

Agosto de 2020

ALINE RAQUEL MÜLLER TONES

**TRATAMENTO DO EFLUENTE DE INDÚSTRIA COSMÉTICA
POR ELETROCOAGULAÇÃO EM REATOR ELETROQUÍMICO
CILÍNDRICO EM FLUXO ASCENDENTE CONTÍNUO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, área de concentração em **Monitoramento e Controle Ambiental**.

Orientadora: Prof. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Eyng

TOLEDO – PR - BRASIL

Agosto de 2020

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Tones, Aline Raquel Müller

Tratamento do efluente de indústria cosmética por eletrocoagulação em reator eletroquímico cilíndrico em fluxo ascendente contínuo / Aline Raquel Müller Tones; orientador(a), Márcia Regina Fagundes-Klen; coorientador(a), Eduardo Eyng, 2020.

107 f.

Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.

1. Efluente Cosmético. 2. Eletrodos de Alumínio. 3. Otimização estatística. I. Fagundes-Klen, Márcia Regina . II. Eyng, Eduardo. III. Título.

A Deus por minha vida e a minha família pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, por iluminar o meu caminho e me dar saúde e força para superar as dificuldades e me guiar até aqui, teu amor ampara as minhas fraquezas e supera todos os obstáculos que possam me impedir.

Ao meu esposo Juliano Jader Tones, por estar sempre ao meu lado, pelo apoio nas horas difíceis, por me fazer acreditar que sou capaz, por ser essa pessoa honesta, simplesmente luz na minha vida!

A minha filha Antonella Müller Tones, por fazer parte de cada um dos meus sorrisos, e por me fazer sentir esse amor inexplicável.

Aos meus irmãos Aldair José Müller e Ana Carolina Müller por estarem ao meu lado sempre, este amor que nos une será eterno. Aos meus sogros Juarez e Aleni Tones por todo o amparo e acolhida em vossa família, é uma benção ter vocês em minha vida. Aos meus cunhados João, Jessica, Jean e Fabiele por tornarem essa caminhada mais leve. Ao meu sobrinho Vicente e afilhados Lorenzo e Laura, por despertarem meus melhores sentimentos.

Todos os louvores e agradecimentos aos meus pais Darcy e Clemir Müller, pelo amor e apoio incondicional, que Deus os abençoe e me dê a alegria de tê-los por muito tempo ainda.

A minha orientadora, professora Márcia Regina Fagundes Klen pela confiança depositada, por todo auxílio e preocupação nos momentos difíceis, colaboração, conhecimento e amizade.

Ao meu co-orientador, professor Eduardo Eyng, por ser esse exemplo de ser humano e profissional, pela disponibilidade, colaboração e presteza, por partilhar seu conhecimento e guiar este trabalho de forma leve.

Aos professores, e a todos os colaboradores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE).

A Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) campus Cerro Largo/RS, local em que exerço com comprometimento e dedicação as atividades de Ensino, Pesquisa e Extensão, pela licença capacitação concedida para execução deste doutorado.

A todos os técnicos e colegas de laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campus Medianeira.

A todos os meus colegas de doutorado que se tornaram amigos, em especial a Liliane Hellmann, Evandro Alves Nakajima e Fabiane Corbari por toda ajuda e descontração nos tempos de calma e de muitas tarefas a serem executadas ao mesmo tempo, vocês tornaram essa jornada mais especial.

A Ionara Fernanda Hoffmann pela amizade, companheirismo e tudo o que representa em minha vida, agradeço por toda ajuda no laboratório quando eu estava impossibilitada e por todos os momentos partilhados ao longo destes anos.

A Alcione A. A. Alves, pela amizade, apoio e ajuda incondicional, por dividir as alegrias e tristezas do trabalho e da vida, por ser esse exemplo de ser humano e profissional.

A todos os meus amigos de longa data, em especial a Deise Diana Lava, Janaina Ferreira Carvalho, Natasthia Munik Servat, Marcos Fenali e Bruna Souza Santos por todo carinho e incentivo. E, a todos os amigos mais recentes que se tornaram também muito importantes em minha vida, muito obrigada!

*Você nunca sabe que resultados virão da sua ação. Mas se
você não fizer nada, não existirão resultados.”*

Mahatma Gandhi

TRATAMENTO DO EFLUENTE DE INDÚSTRIA COSMÉTICA POR ELETROCOAGULAÇÃO EM REATOR ELETROQUÍMICO CILÍNDRICO EM FLUXO ASCENDENTE CONTÍNUO

AUTORA: ALINE RAQUEL MÜLLER TONES

ORIENTADORA: PROF. DRA. MÁRCIA REGINA FAGUNDES KLEN

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO EYNG

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil.

RESUMO

A aplicação da eletrocoagulação (EC) para o tratamento de efluentes cosméticos considerados comumente tóxicos e de baixa biodegradabilidade tem apresentado bons resultados, entretanto a maioria dos estudos concentram-se em experimentos em batelada com aplicação de tecnologias complementares a EC. Neste sentido, a presente pesquisa buscou avaliar influência dos parâmetros operacionais pH inicial, densidade de corrente elétrica (j), condutividade elétrica (CE) e tempo de detenção hidráulica (TDH) de um reator eletroquímico cilíndrico em fluxo ascendente contínuo (REC-FAC) para o tratamento de efluente cosmético. Um Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} , composto por 12 testes, foi proposto com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros operacionais em relação as variáveis respostas DQO, COT, turbidez e concentração de Al residual. Os resultados demonstraram a um nível de 90% de confiança (p - valor $< 0,10$), que os parâmetros TDH, j e CE são significativos no tratamento do efluente cosmético por EC no REC-FAC. Assim, um DCCR 2^3 que considerou apenas os parâmetros operacionais significativos foi aplicado. Aos resultados das respostas DQO, turbidez e concentração de Al residual do DCCR 2^3 , a função de desejabilidade global, considerando os efeitos significativos no intervalo de 95 % de confiança foi aplicada e identificou-se os valores ótimos de tratamento das variáveis independentes, sendo estes: TDH (5 min), j (5 mA cm^{-2}) e CE ($2.000 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) para o REC-FAC. Nesta condições, o tratamento de EC por meio do REC-FAC, atingiu remoções de 61,96% de DQO e 44,71% de turbidez, e uma concentração de $33,54 \pm 1,82 \text{ mg L}^{-1}$ de Al residual, com um custo operacional igual a $0,96 \text{ R\$ m}^{-3}$. O reduzido TDH e densidade de corrente elétrica requerido pelo reator que operou em fluxo contínuo, é um indicio positivo do design proposto e representa um avanço, frente a trabalhos reportados na literatura. Desse modo, estes resultados encorajam a aplicabilidade da tecnologia da EC no REC-FAC, como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes da indústria cosmética.

Palavras-chave: Efluente Cosmético; Eletrodos de Alumínio; Otimização estatística; Toxicidade

COSMETIC EFFLUENT TREATMENT BY ELETROCOAGULATION IN CYLINDRICAL ELECTRIC CHEMICAL REACTOR IN CONTINUOUS ASCENDING FLOW

AUTHOR: ALINE RAQUEL MÜLLER TONES

ADVISOR: PROF. DRA. MÁRCIA REGINA FAGUNDES KLEN

CO-ADVISER: PROF. DR. EDUARDO EYNG

Graduate Program in Chemical Engineering; State University of Western Paraná; 645 Faculdade Street, ZIP: 85903-000, Toledo-Paraná-Brazil.

ABSTRACT

The application of electrocoagulation (EC) for the treatment of cosmetic effluents considered to be commonly toxic and of low biodegradability has shown satisfactory results, however, most studies focus on batch experiments with the application of technologies complementary to EC. In this sense, this research sought to evaluate the influence of operational parameters initial pH, electric current density, conductivity and hydraulic retention time (HRT) of a cylindrical electrochemical reactor in continuous upward flow (REC-FAC) for the treatment of cosmetic effluent. A Fractional Factorial Planning 2^{4-1} , composed of 12 tests, was used to verify the influence of operational parameters. The results demonstrated at a 90% confidence level (p - value <0.10), that the parameters HRT, density of electric current and conductivity are significant in the treatment of cosmetic effluent by EC in the REC-FAC. Thus, a DCCR 2^3 that considered only significant operational parameters was applied. To the results of the COD responses, turbidity and residual Al concentration of DCCR 2^3 , the global desirability function, considering the significant effects in the 95% confidence interval, was applied and the optimal treatment values of the independent variables were identified, these being: HRT (5 min), j (5 mA cm^{-2}) and conductivity ($2,000 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) for the REC-FAC. Under these conditions, the EC treatment through REC-FAC, reached removals of 61.96% of COD and 44.71% of turbidity, and $33.54 \pm 1,82 \text{ mg L}^{-1}$ of residual Al concentration, with an operational cost equal to $0.96 \text{ R } \$ \text{ m}^{-3}$. The reduced HRT and density of electric current required by the reactor that operated in continuous flow, is a positive indication of the proposed design and represents an advance, compared to works reported in the literature. Thus, these results encourage the applicability of EC technology in the REC-FAC, as a promising alternative for the treatment of effluents from the cosmetic industry.

Keywords: Cosmetic Effluent; Aluminum Electrodes; Statistical Optimization; Toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do LAS comercial	23
Figura 2 - Fases do desenvolvimento de <i>Daphnia magna</i> utilizadas nos testes agudos de toxicidade do efluente cosmético.	45
Figura 3 - Representação esquemática do REC-FAC acionado por fonte de energia convencional.	48
Figura 4- Detalhamento do reator eletroquímico cilíndrico em fluxo ascendente contínuo.	49
Figura 5 - Anomalias mitóticas do efluente cosmético sem tratamento causadas ao <i>Allium cepa</i> no teste de citotoxicidade.	64
Figura 6 - Efeito das variáveis independentes a 90% de confiança ($p < 0,10$).	67
Figura 7 - Correlação entre os valores observados e previstos para a variável resposta DQO.	74
Figura 8 - Correlação entre os valores observados e previstos para a variável resposta turbidez.	74
Figura 9 - Correlação entre os valores observados e previstos para a variável resposta concentração de Al.	75
Figura 10 - Efeito das variáveis independentes a 95% de confiança ($p < 0,05$) para a variável resposta DQO.	76
Figura 11 - Efeito das variáveis independentes a 95% de confiança ($p < 0,05$) para a variável resposta turbidez.	77
Figura 12 - Efeito das variáveis independentes a 95% de confiança ($p < 0,05$) para a variável resposta concentração de Al residual.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações nos últimos anos de diferentes tecnologias no tratamento de efluentes cosméticos	26
Tabela 2 - Aplicações recentes de EC no tratamento de efluentes reais diversos.	30
Tabela 3 - VMP para lançamento de efluentes em corpo hídrico classe II e III.	41
Tabela 4 - VMP para lançamento de efluentes contendo metais em corpo hídrico classe II e III.....	42
Tabela 5 - Parâmetros físicos- químicos analisados no efluente da indústria cosmética.	44
Tabela 6 - Valores codificados utilizados no Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}	50
Tabela 7 - Matriz de ensaios do Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}	50
Tabela 8 - Valores codificados utilizados no DCCR 2^3	51
Tabela 9 - Matriz de planejamento do DCCR 2^3	51
Tabela 10 - Caracterização físico-química do efluente cosmético sem tratamento.	56
Tabela 11 – Teor de metais identificados no efluente cosmético sem tratamento.	61
Tabela 12 - Teste de toxicidade aguda do efluente cosmético sem tratamento, com organismo teste <i>Daphnia magna</i>	62
Tabela 13 - Teste de citotoxicidade do efluente cosmético sem tratamento com a utilização de <i>Allium cepa</i>	63
Tabela 14 - Eficiência do reator eletroquímico cilíndrico em fluxo ascendente contínuo no planejamento 2^{4-1}	65
Tabela 15 - Estimativa dos efeitos das variáveis independentes utilizadas no Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}	68
Tabela 16 - Eficiência da EC contínua em REC-FAC com uso de eletrodos de sacrifício de Al e cátodo de grafite com base no DCCR 2^3	71
Tabela 17 - Estimativa dos efeitos das variáveis independentes utilizadas no DCCR 2^3	80
Tabela 18 - Resultados da ANOVA para as equações de regressão obtidas.	81
Tabela 19 - Validação do modelo de desejabilidade global.	83
Tabela 20 - Comparação entre a concentração média do teor de metais identificados no efluente cosmético sem tratamento e no efluente cosmético tratado e lodo gerado nas condições ótimas	84
Tabela 21 - Caracterização físico -química de parâmetros de interesse após tratamento por REC-FAC em condições operacionais ótimas.	87
Tabela 22 - Teste de toxicidade aguda do efluente cosmético tratado com organismo <i>Daphnia Magna</i>	89
Tabela 23 - Custo operacional do REC-FAC nas condições otimizadas.	90

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ABIHPEC - Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al - Alumínio

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

APHA - *American Public Health Association*

Ar – Argônio

As - Arsênio

Ba – Bário

C - Carbono

Ca - Cálcio

CE – Condutividade elétrica

CEE - Comunidade Europeia Econômica

CELA - *Canadian Environmental Law Association*

CEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Cl - Cloro

Co - Cobalto

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT - Carbono orgânico total

Cr - Cromo

Cu - Cobre

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DCCR – Delineamento composto central rotacional

DQO – Demanda química de oxigênio

EC - Eletrocoagulação

ETE - Estação de tratamento de esgoto

Fe – Ferro

j – densidade de corrente elétrica

K - Potássio

LAS - Linear alquilbenzeno sulfonato

LME - *London Metal Exchange*

Mg - Magnésio

Mn – Mangânes

Na - Sódio

Ni – Níquel

N - Nitrogênio

OD – Oxigênio dissolvido

OG – Óleos e Graxas

Pb - Chumbo

pH - Potencial Hidrogeniônico

REC – FAC – Reator eletroquímico cilíndrico em fluxo ascendente contínuo

Se – Selênio

ST – Sólidos totais

STF – Sólidos totais fixos

STV – Sólidos totais voláteis

SST – Sólidos suspensos totais

SSF – Sólidos suspensos fixos

SSV – Sólidos suspensos voláteis

SDT – Sólidos dissolvidos totais

SDV – Sólidos dissolvidos voláteis

T - Temperatura (°C)

t - Tempo de operação da eletrocoagulação (min)

TDH – Tempo de detenção hidráulico (min)

UV – Ultravioleta

V - Vanádio

VMP - Valores máximos permitidos

Zn – Zinco

Símbolos

[] - Concentração

Letras gregas

λ – Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivos Gerais	17
1.1.2 Objetivos específicos	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS (HPPC)	19
2.1.1 Efluente da indústria cosmética	21
2.1.1.1 Surfactantes	22
2.1.1.2 Toxicidade do efluente cosmético	24
2.2 REMOÇÃO DE POLUENTES DO EFLUENTE COSMÉTICO COM USO DE DIFERENTES TECNOLOGIAS	25
2.3 TECNOLOGIA DE ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS	28
2.3.1 Princípios inerentes à tecnologia de eletrocoagulação	32
2.3.1.1 Corrente elétrica, CE e tempo de eletrólise	33
2.3.1.2 Eletrodos de sacrifício	34
2.3.1.3 Arranjo, configuração e design dos eletrodos de sacrifício.....	35
2.3.1.4 Reações químicas que ocorrem no ânodo e no cátodo	37
2.3.1.5 Efeito do pH	38
2.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 EFLUENTE DA INDÚSTRIA COSMÉTICA.....	43
3.1.1 Caracterização do efluente da indústria cosmética	43
3.1.1.1 Caracterização físico química.....	43
3.1.1.2 Análise de toxicidade	45
3.1.1.3 Análise de metais.....	46
3.2 SISTEMA PILOTO	47
3.2.1 Módulo Experimental	47
3.3.2 Procedimento experimental	49
3.3.3 Planejamento experimental	50
3.3.4 Análise estatística.....	52

3.3.5 Estimativa do custo operacional.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE COSMÉTICO.....	55
4.1.1 Caracterização físico-química	55
4.1.2 Toxicidade	62
4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2^{4-1}	64
4.2.1 Análise estatística do Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}	67
4.3 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL – DCCR	70
4.3.1 Análise estatística do Delineamento Composto Central Rotacional 2^3.....	73
4.3.1.1 Otimização e validação do modelo de Desejabilidade Global	82
4.3.2 Caracterização do efluente cosmético tratado nas condições operacionais ótimas.....	83
4.3.2.1 Identificação dos metais no efluente tratado e lodo gerado.....	83
4.3.2.2 Parâmetros físico-químicos	87
4.3.2.3 Toxicidade aguda.....	89
4.3.3 Estimativa de custo operacional nas condições otimizadas	90
5 CONCLUSÕES.....	92
REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

As atividades da indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC), comumente denominada como indústria cosmética, tomaram grande notoriedade no país nas últimas décadas, devido à elevação dos padrões de vida da população e da crescente autoconsciência em cuidados pessoais e higiene. Este avanço social resultou posteriormente, em uma significativa parcela de contribuição econômica da indústria cosmética na economia global. Conseqüentemente, as variedades e quantidades destes compostos presentes no meio ambiente têm aumentado (ABIHPEC, 2018).

Os produtos da indústria cosmética de uso mais frequente incluem sabonetes, cuidados com a pele, cabelo, maquiagem, desodorantes, fragrâncias, solventes, surfactantes não-iônicos e aniônicos, branqueadores, corantes e protetores solares. Estes produtos são de especial interesse nos processos de tratamento, pois todos contêm compostos reativos, dentre os quais, destaca-se o Triclosan (éter 2,4,40-tricloro-20-hidroxiclorofenílico) que atua como agente microbiano, conservante e desinfetante, inibindo por exemplo, bactérias de odores desagradáveis (CELA, 2014).

O Triclosan têm sido relatado por apresentar efeitos toxicológicos em espécies de algas e invertebrados aquáticos, mesmo em concentrações a partir de 0,2 mg L⁻¹ (BANERJEE et al., 2016), induzir a resistência antimicrobiana no meio aquático (ZHANG et al., 2015), ser bioacumulativo (VITA et al., 2018), causar perturbação endócrina (ZHU et al., 2018) e ser uma ameaça potencial a estabilidade dos micro-organismos em um sistema de tratamento biológico (FAN; WANG, 2017).

Além do efeito toxicológico a biota, águas residuais cosméticas são caracterizadas por apresentarem baixa biodegradabilidade e valores relativamente altos de demanda química de oxigênio (DQO), cor, sólidos suspensos, gorduras, óleos e detergentes, surfactantes, corantes, tensoativos, sólidos em suspensão, fosfatos e polifosfatos (BOROSKI et al., 2009; PUYOL et al., 2011; MELO et al., 2013; FRIHA et al., 2014; ABIHPEC, 2016)

Os efeitos adversos destes compostos no meio ambiente, devido a proliferação de algas e plantas aquáticas, que causam desequilíbrio no pH do corpo aquoso, bem como grandes oscilações nas concentrações de oxigênio dissolvido (OD) pela presença de fosfatos e polifosfatos, resistência a biodegradação e baixa solubilidade de óleos e graxas que prejudica o tratamento por processos biológicos, facilidade de absorção por plantas e

animais, expondo o corpo humano e seres vivos em geral a substâncias mutagênicas e carcinogênicas (ABIHPEC, 2010; PUYOL, et al., 2011; KHANDEGAR; SAROHA, 2013), a sua remoção das águas residuais tornou-se uma questão importante (ORHON, 2017). Dada a relevância da água como recurso natural, é essencial monitorar continuamente e eliminar os contaminantes que afetam sua qualidade, de modo a possibilitar disposição em corpos hídricos (MARQUES et al., 2016).

No intuito de tratar eficientemente efluentes cosméticos, algumas tecnologias avançadas têm sido aplicadas, dentre as quais se destacam: biorreator de membrana (MBR) (BANERJEE et al., 2016); Fenton (BAUTISTA et al., 2007); reator anaeróbico de fluxo ascendente (RAFA) (PUYOL et al., 2011); ultrafiltração (HUISMAN et al., 2004); coagulação-Fenton (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010). Os processos avançados veem sendo empregados com maior frequência, devido a baixa estabilidade e eficiência dos processos convencionais na remoção de compostos recalcitrantes em efluentes (FRIHA et al., 2014). Contudo, apesar do progresso dos estudos supracitados, a remoção da maioria dos poluentes ainda não foi totalmente elucidada.

No entanto, nos últimos anos tem havido um crescente interesse no uso de processos eletroquímicos para remoção de poluentes orgânicos persistentes e de difícil degradação biológica (CHEN et al., 2004; VALERO et al., 2008; SINGH et al., 2016; MAMELKINA et al., 2017; YAVUZ; OGÜTVEREN, 2018). A eletrocoagulação (EC) é uma tecnologia emergente no tratamento de águas residuais, a qual combina os benefícios da coagulação, flotação e eletroquímica, capaz de reduzir efetivamente uma ampla gama de poluentes, como metais pesados e poluentes orgânicos persistentes (GARCIA-SEGURA, 2017).

A EC baseia-se na formação de coagulante *in situ*, devido a oxidação de eletrodos de sacrifício, geralmente ferro (Fe) e/ou alumínio (Al), provocada pela aplicação de corrente elétrica aos eletrodos. Além da geração do coagulante no ânodo, ocorre a evolução do gás hidrogênio no cátodo, o qual favorece a incorporação e flotação das partículas dos poluentes coagulados (YAVUZ; OGÜTVEREN, 2018). Durante o processo de EC, uma variedade de espécies e hidróxidos coagulantes são formados para desestabilizar e coagular as partículas suspensas e adsorver contaminantes dissolvidos (MOLLAH et al., 2001).

O material do eletrodo é essencial para a eficiência da EC e qualidade do efluente e do lodo resultante no processo (KUOKKANEN et al., 2014). Eletrodos de Al e Fe são amplamente utilizados (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; REINEHR et al.,

2019), devido ao bom desempenho de floculação, baixo custo e facilidade de obtenção (KHANDEGAR; SAROHA, 2013; TIAN et al., 2018). Eletrodos de grafite podem ser associados, devido à sua eficiência no tratamento de águas residuais e relativo baixo custo em comparação com outros materiais, como titânio e platina (CHEN, 2004). Eletrodos confeccionados com este material melhoram a formação de microbolhas, essenciais para a incorporação de partículas de poluentes (BASHIR et al., 2009).

O design do reator de EC, que alcance um equilíbrio entre alta capacidade de tratamento e baixo consumo de energia elétrica, continua a ser um desafio para aplicação industrial desta tecnologia (YÁÑEZ-VARELA et al., 2018), pois o tipo do reator influencia no desempenho do processo, além de afetar sua operação e escala.

Uma variação do design típico, com reator batelada e eletrodos em placas, consiste na utilização de reator e eletrodos cilíndricos, no qual os eletrodos podem ser alocados como tubos concêntricos, possibilitando a aplicação de corrente elétricas distintas, especialmente consideradas em configuração híbrida de eletrodos (GARCIA- SEGURA, et al., 2017). O fluxo de escoamento ascendente, tipicamente adotado para esse design de célula eletrolítica, promove a flotação de poluentes por meio do arraste, garantido pelo fluxo de escoamento e da formação de microbolhas no eletrodo, dispensando a agitação mecânica e, contribuindo para diminuição do consumo energético (AMMAR; AKBAR et al., 2017).

Assim, o objetivo deste estudo foi utilizar a EC com eletrodos de Al para tratar efluente cosmético por meio do reator eletroquímico cilíndrico em fluxo ascendente contínuo (REC-FAC), com o intuito de avaliar a influência dos parâmetros operacionais de pH inicial, TDH, densidade de corrente elétrica e CE elétrica e definir as condições ótimas de tratamento para máxima remoção de turbidez e DQO e mínima concentração de Al residual.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos Gerais

Avaliar o desempenho da tecnologia de eletrocoagulação em reator eletroquímico cilíndrico em fluxo ascendente contínuo (REC-FAC) com uso de eletrodos de Al aplicado no tratamento de efluente cosmético.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o efluente proveniente da indústria cosmética por meio da análise de parâmetros físico-químicos: temperatura, cor aparente, turbidez, pH, absorvância, condutividade elétrica (CE), OD, DQO, DBO, série de sólidos, teor de óleos e graxas, sulfato total, fósforo total, nitrogênio total, surfactantes, metais e de toxicidade;

- Definir as condições operacionais ótimas do REC-FAC para a máxima remoção de DQO e turbidez e menor concentração de Al residual, por meio do Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} e do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR);

- Realizar uma análise comparativa do efluente de indústria cosmética tratado e do lodo gerado em condições operacionais ótimas, em relação aos padrões para lançamento de efluentes em corpos hídricos, classes II e III estipulados pelas Resoluções N° 357/05 e N° 430/11 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e Resolução N° 070/2009 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste item, encontram-se descritos os pressupostos teóricos respectivos às águas residuais da indústria cosmética, ao tratamento desse efluente e às variáveis que compreendem a eletrocoagulação (EC).

2.1 INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS (HPPC)

No Brasil, mais de 2.700 empresas de produtos de HPPC estão regularizadas na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Desse total, cerca de 530 se encontram instaladas no Sul do país, e em maior número concentradas no estado do Paraná, com 224 empresas regularizadas. O crescimento deste setor manteve-se em torno de 8,2% nos anos de 2005 a 2017, tornando o Brasil o maior representante da indústria cosmética na América Latina (ABIHPEC, 2018).

A nível mundial, os Estados Unidos mantêm a liderança do setor, com um crescimento de 1,8% e faturamento de 73,26 bilhões de dólares em 2014. A China, neste mesmo ano, teve um crescimento de 8,7% e faturamento de 44,22 bilhões de dólares, ocupando o segundo lugar no ranking da indústria cosmética. O Brasil ficou na terceira posição, com faturamento de 42,95 bilhões de dólares. A indústria mundial de HPPC cresceu 6,4% no período 2013-2014 (PONCIONI, 2015). Em 2017, o Brasil ocupou a quarta posição como maior mercado de HPPC, com faturamento de R\$ 102,5 bilhões de e crescimento de 3,2% em relação a 2016 (ABIHPEC_b, 2018).

Este crescimento, no Brasil e no mundo, pode ser atribuído a maior inserção das mulheres no mercado de trabalho, aumento da expectativa de vida da população e do número de consumidores do sexo masculino, além de uma cultura atual voltada para saúde, bem estar e estética (MELO et al., 2013).

De acordo com a Resolução Nº 07 de 2015 da ANVISA, os produtos de HPPC são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, com o objetivo principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou alterar odores corporais (ANVISA, 2015).

Assim, a indústria cosmética incorpora produtos relacionados a cuidados com a pele, cabelos, maquiagem, fragrâncias, desodorantes, protetores solares, entre outros (BANERJEE et al., 2016; ULLAH et al., 2017). Embora, a tecnologia de produção de cosméticos seja relativamente simples, essa simplicidade de produção não evita a geração

de uma variedade de contaminantes que podem ser encontrados em seus efluentes, especialmente surfactantes, cor proveniente da utilização de corantes sintéticos, fragrâncias, óleos e graxas, detergentes, sólidos suspensos totais, fosfatos, polifosfatos e hormônios (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010; PUYOL et al., 2011; FRIHA et al., 2014).

Estes produtos são de especial interesse, pois contribuem para que as águas residuais cosméticas sejam caracterizadas com alta concentração DQO, baixa biodegradabilidade e elevada toxicidade (MELO et al., 2013; BANERJEE et al., 2016; REINEHR et al., 2019).

Muitos destes compostos utilizados na produção de cosméticos são frequentemente detectados em águas receptoras (CASSANI; GRAMATICA, 2015). Os principais meios de descarga de cosméticos em mananciais superficiais ocorrem pelo lançamento inadequado de efluentes cosméticos do fabricante e descargas de águas residuais domésticas (LIU; WONG, 2013).

A concentração detectável de componentes cosméticos, como o Triclosan em águas superficiais e subterrâneas, é da ordem de ppm ($\mu\text{g mL}^{-1}$). Contudo, a eficiência de remoção desses produtos em estações de tratamento de efluentes (ETE) convencionais é baixa. Esse fato pode ser atribuído à projeção das ETE priorizar a remoção de matéria orgânica e sólidos em suspensão para atender aos padrões de lançamentos estipulado nas legislações (YANG et al., 2017).

No entanto, o fato da detecção de cosméticos em baixas concentrações em águas superficiais e subterrâneas não ameniza seu potencial poluidor, pois a toxicidade proveniente de misturas complexas dos componentes cosméticos em baixas concentrações pode resultar no sinergismo de interações, de forma a potencializar os efeitos prejudiciais ao ambiente aquático e a saúde humana (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017).

Tendo em vista que as matérias-primas e produtos auxiliares utilizados no processo produtivo variam em função do tipo de produto (desodorantes, cremes corporais e faciais, protetores solares, maquiagens, sabonetes, álcool em gel, shampoos, condicionadores, etc.) é essencial conhecer as especificidades do efluente da indústria cosmética.

2.1.1 Efluente da indústria cosmética

A indústria cosmética utiliza ingredientes em seu processo produtivo que se tornaram compostos de crescente preocupação ambiental e são frequentemente detectados em águas naturais e residuais (CASANI; GRAMATICA, 2015; VITA et al., 2018). A presença de compostos químicos no ambiente aquático, não significa necessariamente que possa causar danos, no entanto, as principais preocupações surgem da detecção de substâncias químicas para as quais existem evidências de que elas podem afetar adversamente a vida aquática e a saúde humana, a exemplo do Triclosan (YANG et al., 2017).

Até o ano de 1980, a liberação de ingredientes cosméticos no meio ambiente não foi considerada (CHISVERT et al., 2018). A geração de efluentes líquidos da indústria cosmética ocorre nas etapas de produção e no envase, devido principalmente a limpeza de equipamentos e pisos (ABIHPEC, 2010).

As propriedades físico-químicas dos produtos cosméticos dificultam o processo de remoção por tratamentos convencionais de águas e efluentes (SNYDER, 2008). Desse modo, representa um risco potencial para organismos aquáticos e para a saúde pública. A extensa utilização destes a nível mundial, juntamente com a crescente introdução de novos produtos no mercado, está contribuindo substancialmente para a presença ambiental desses produtos químicos e seus componentes ativos no meio aquático (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017).

A utilização de ésteres de ácidos graxos, polímeros, Triclosan, glicerina, sais quaternários de amônio, álcool, vaselina, corantes, fragrâncias, solventes orgânicos, conservantes (derivados de fenol, metilparabeno, propilparabeno), misturas de tensoativos, óleos essenciais, vitamina E, surfactantes entre outros, são empregados na produção de cosméticos em função do tipo de produto a ser produzido (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010).

Quando produtos de enxágue, como shampoos, condicionadores, sabonetes, álcool em gel, cremes e óleos corporais, filtros solares, entre outros são utilizados, uma significativa quantidade, destes produtos são enviados para o esgoto e entram no meio aquático (VITA et al., 2018). Este efluente diversificado, com composição variável e flutuações nas concentrações de poluentes, muitas vezes dificultam o seu tratamento (MONSALVO et al., 2014).

Alguns produtos cosméticos de uso comum incluem:

(i) Filtros UV: são utilizados numa vasta gama de produtos cosméticos para proteger a pele de danos causados por raios ultravioletas. São liberados no meio aquático, tanto diretamente na superfície da água durante atividades e indiretamente por meio de estações de tratamento de esgoto. Os filtros UV são considerados pseudo-persistentes e possuem a característica de bioacumulação e potencial para atividade estrogênica (CHISVERT et al., 2018; VITA et al., 2018).

(ii) Repelentes de insetos: são produtos cosméticos aplicados na superfície da pele e que contém ingredientes ativos que interferem na percepção sensorial dos insetos, evitando ou minimizando o risco de picada. Os ingredientes mais utilizados na sua produção são: dietiltoluamida, icaridina, butóxido de piperonila e permetrina. Os efeitos prejudiciais destes compostos ao meio aquático estão associados à sua capacidade de interação com enzimas, principalmente colinesterase, envolvidas no sistema nervoso de vertebrados e insetos (CHISVERT et al., 2018).

(iii) Fragrâncias, shampoos, sabonetes e loções de barba: para estes cosméticos, os compostos frequentemente utilizados sozinhos ou em conjunto são: metil, etil, propil, isopropil, isobutil, pentil, heptil, benzilparabenos, metilparabenos, propilparabenos, Triclosan, ácido cítrico e cloreto de sódio, que são altamente insolúveis e bioacumulativos (KARTHIKRAJ; KANNAN, 2018).

2.1.1.1 Surfactantes

Os surfactantes são detergentes potentes com a capacidade de alterar propriedades interfaciais (ZHANG; SOMASUNDARAN, 2006), sendo normalmente empregados nas indústrias: têxteis, farmacêutica, de detergentes, cosmética, entre outras. O linear alquilbenzeno sulfonato (LAS) é um surfactante aniônico e representa a principal classe de surfactantes comercializados, com aproximadamente 25% a 30% do total (MURARI et al., 2017). O LAS contém uma cadeia de 10 a 14 átomos de carbono que estão ligados a um anel aromático sulfonado (OKADA et al., 2013).

A fórmula estrutural do LAS comercializado pode ser observada na Figura 1.

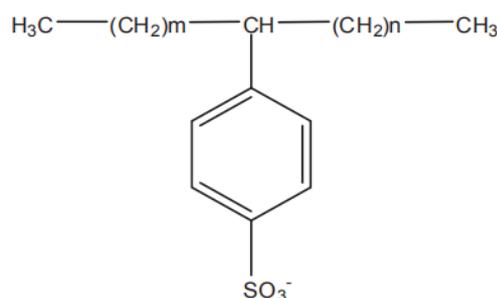


Figura 1 - Estrutura molecular do LAS comercial
Fonte: Murari et al. (2017).

Devido à ampla utilização industrial, a presença de LAS no ambiente é cada vez mais comum e pode levar a impactos adversos. No meio aquático, a presença deste surfactante pode aumentar as concentrações de compostos xenobióticos, diminuir a quantidade de oxigênio dissolvido, e causar formação de espuma, afetando a atividade fotossintética (MURARI et al., 2017).

Em concentrações a partir de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$, já demonstra efeitos tóxicos em organismos aquáticos. Por ser poluente persistente, gerado em grandes volumes na indústria cosmética, é essencial realizar um tratamento adequado para posterior lançamento em corpo hídrico receptor (BANERJEE et al., 2016).

Karray et al. (2016) estudaram o desempenho da tecnologia de biorreator de membrana (MBR) para o tratamento de águas residuais cosméticas, em um período experimental de um ano. Quatro cepas de bactérias foram isoladas: *Pseudomonas aeruginosa* (A4), *Pseudomonas stutzeri* (A10), *Bacillus safensis* (A13) e *Staphylococcus arlettae* (A14), promovendo uma remoção 99,6% de surfactante aniônicos e 92% de DQO.

Jangkorn et al. (2011) conduziram experimentos em jar-test para simular o processo de coagulação-floculação em batelada, utilizando o residual de alumínio (Al) presente no lodo de efluentes de coagulações anteriores. No valor de pH inicial ótimo de 10 e concentração de 400 mg L^{-1} de sulfato de Al fresco, obtiveram uma remoção de 71,5% de sólidos suspensos totais (SST), 76,4% de DQO, 95,4% de surfactantes aniônicos totais e 98,2% de turbidez. Com a adição do lodo de Al e do sulfato de Al fresco nas concentrações de 600 mg L^{-1} e 400 mg L^{-1} respectivamente, as eficiências de remoção de TSS, turbidez, DQO e surfactantes aniônicos totais foram 76,2%, 99,5%, 92,8% e 90%, respectivamente.

2.1.1.2 Toxicidade do efluente cosmético

A principal preocupação com as implicações tóxicas dos produtos da indústria cosmética é que eles foram projetados especificamente para maximizar a atividade biológica em baixas concentrações, sendo farmacologicamente ativos na biota aquática (FABBRI; FRANZELLITTI, 2016) e sua detecção nas águas superficiais ou subterrâneas é essencialmente uma função da capacidade de medição analítica (SNYDER, 2008).

Assim, representa um desafio único para os tratamentos convencionais, que desejam remover contaminantes orgânicos, pois a remoção completa é apenas um reflexo dos limites de detecção e de tratamentos adequados para os compostos identificados, de forma a minimizar a geração de subprodutos com potencial tóxico (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017).

Há evidências de que vários compostos presentes no efluente cosmético, como Triclosan, surfactantes e parabenos são persistentes no meio ambiente e nos organismos aquáticos, bioacumulativos, causam efeitos endócrinos, além de possuir toxicidade elevada, a qual interfere na reprodução e nos ciclos biogeoquímicos (CASSANI; GRAMATICA, 2015; VITA et al., 2018).

No entanto, tem havido poucas pesquisas de avaliação da toxicidade e genotoxicidade e o impacto ambiental dos produtos cosméticos em ambientes aquáticos, embora sejam usados com frequência no cotidiano das pessoas (VITA et al., 2018).

Melo et al. (2013) avaliaram a toxicidade do efluente de uma indústria cosmética brasileira de produtos capilares (shampoos, condicionadores, hidratantes e vitaminas para o cabelo). As amostras para análise foram coletadas na entrada e na saída da ETE da indústria que opera por processos físico-químicos de equalização, separação óleo-água, coagulação / floculação, sedimentação e ativação, filtração de carvão/areia. Tanto o efluente tratado como o não tratado, apresentaram elevada toxicidade para os organismos aquáticos *D. similis*, *C. Dubia* e *P. Subcapitata*. As propriedades associadas à toxicidade correlacionaram-se com parâmetros químicos (DBO, DQO, sólidos suspensos totais e surfactantes) nas águas residuais tratadas que excederam no efluente os limites de descarga estipulados pelas Resoluções do CONAMA, N° 357/2005 e N° 430/2011.

Tamura et al. (2017) analisaram riachos urbanos onde ocorre despejos de efluentes no Japão para determinar a contribuição de produtos farmacêuticos e cosméticos na toxicidade da água. Os testes foram conduzidos em três espécies aquáticas, a alga verde *Raphidocelis subcapitata*, cladocera *Ceriodaphnia dubia* e o zebrafish *Danio rerio*. A

contribuição dos produtos farmacêuticos e cosméticos considerados (Triclosan e Claritromicina), na toxicidade total para algas das 14 amostras analisadas, foi de até 69%.

Banerjee et al (2016) realizaram ensaios com células hepáticas e branquiais em um consórcio bacteriano identificado como *Klebsiella* sp., *Pseudomonas* sp., *Salmonella* sp. e *Comamonas* sp. Aumento na formação de nucleóides e danos ao DNA de ambas as células expostas ao efluente cosmético no período de 24 h foram observados. Tais resultados, indicam a vulnerabilidade à genotoxicidade aguda e crônica causada por compostos presentes neste efluente, especialmente surfactantes e Triclosan e revelam os riscos à saúde da água e à vida aquática, se não houver um tratamento adequado.

Com base nestas considerações, existe a necessidade de ampliar o conhecimento sobre as propriedades dos produtos da indústria cosmética, especialmente no que tange a toxicidade e os potenciais riscos ambientais, bem como sobre diferentes tratamentos com eficiência de remoção para os poluentes cosméticos, pois o lançamento de efluentes com toxicidade remanescente e parâmetros físico químicos em desacordo com a legislação ambiental, pode ser incompatível com a qualidade desejada para o corpo receptor e ameaçar a preservação da vida aquática.

2.2 REMOÇÃO DE POLUENTES DO EFLUENTE COSMÉTICO COM USO DE DIFERENTES TECNOLOGIAS

A presença de detergentes, surfactantes, hormônios e compostos orgânicos recalitrantes em águas residuais cosméticas, dificultam a aplicação de sistemas biológicos convencionais para o tratamento deste efluente (PUYOL et al., 2011). Apesar do baixo custo operacional, flexibilidade e versatilidade para tratar diferentes efluentes, concentrações elevadas especialmente de surfactantes em efluentes da indústria cosmética podem causar a formação de espuma e afetar o processo de tratamento biológico (FRIHA et al., 2014).

Os biorreatores de membrana são considerados uma tecnologia recente para o tratamento de águas residuais, no entanto, sua eficiência é maior que outros sistemas de tratamento biológicos devido à alta concentração de população microbiana que atuam na remoção dos poluentes antes que o efluente seja filtrado (GOSWAMI et al., 2018), oferecendo uma separação efetiva e menor produção de lodo, robustez e possibilidade de expansão para aplicação em escala real, sendo especialmente atraente para tratamento de águas residuais recalitrantes (BANERJEE et al., 2016). Apesar disso, a incrustação de

membrana é um fator limitante desta tecnologia, pois exige maior consumo de energia para retro lavagem e torna o sistema menos eficiente (FRIHA et al., 2014).

Processos físico-químicos que envolvem mecanismos de coagulação e floculação são amplamente utilizados no tratamento de águas residuais diversas, devido à alta eficiência na remoção de DQO e Carbono Orgânico Total (COT) (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010). Contudo, a remoção de micropoluentes com baixo potencial de sorção para coagulantes e/ou coloides formados durante este processo pode ser limitada (GOSWAMI et al., 2018).

Comumente, os efluentes cosméticos são tratados por meio de coagulação/floculação (LIU; WONG, 2013). No entanto, a eficiência de remoção limitada de poluentes persistentes e o aprimoramento de regulamentos mais rigorosos relativos às águas de consumo e residuais (PUYOL et al., 2011), incluindo análises de toxicidade (CONAMA, 2011), desencadearam a aplicação de diferentes tecnologias para o tratamento desse tipo de efluente.

A aplicação de processos oxidativos avançados (POA) como Fenton (BAUTISTA et al., 2007), ultrafiltração (HUISMAN et al., 2004), Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente (RAFA) (PUYOL et al., 2011); coagulação-Fenton (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010); photo-Fenton (EBRAHIEM et al., 2013); EC - TiO₂ (BOROSKI et al., 2009); membranas (FRIHA et al., 2014; BANERJEE et al., 2016), entre outros foram descritos e sua eficiência em relação a remoção de alguns parâmetros físico-químicos estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 – Aplicações nos últimos anos de diferentes tecnologias no tratamento de efluentes cosméticos

Tecnologia	% Remoção dos parâmetros avaliados	Modo de operação do reator	Referência
Fenton	60% COT	Batelada	Bautista et al. (2007)
EC - TiO ₂	91% DQO	Batelada	Boroski et al. (2009)
Eletro – Fenton	98% Surfactantes	Batelada	Aloui; Kchaou; Sayadi (2009)
Coagulação-Fenton	80% DQO		
	97% COT	Batelada	Perdigón-Melón et al. (2010)
	99% Fenol		
RAFA	95% DQO	Contínuo	Puyol et al. (2011)
	85% SST		
Floculação/Coagulação – MBR	43% Surfactantes	Batelada	Bradai, Sayadi e Isoda (2012)
	48% DQO		
Foto-Fenton	95% DQO	Batelada	Ebrahiem et al. (2013)
MBR	83,73% DQO	Batelada	Friha et al. (2014)
	98,13% Surfactante		

MBR	99,22% Cor 98,56% Triclosan 99,74% Surfactante	Batelada	Banerjee et al. (2016)
-----	--	----------	------------------------

Notas: (COT) Carbono Orgânico Total; (DQO) Demanda Química de Oxigênio; (SST) Sólidos Suspensos Totais; (MBR) Biorreator de Membrana.

No entanto, apesar da aplicação de POA de forma individual ou combinada com outras tecnologias proporcionar a atenuação de uma ampla gama de contaminantes por meio da geração *in situ* de oxidantes (MIKLOS et al., 2018) e ter sido empregada com sucesso para tratar diferentes águas residuais (BAUTISTA et al., 2007), a presença de carboidratos, proteínas ou íons inorgânicos como sulfeto, bicarbonato e carbonato, provocam a eliminação de hidroxilas responsáveis pela degradação de poluentes, reduzindo por vezes sua eficiência de remoção (GOSWAMI et al., 2018).

Desse modo, evidencia-se que apesar do progresso dos estudos reportados na literatura sobre o tratamento do efluente cosmético, a remoção da maioria dos poluentes ainda não foi totalmente elucidada. Além disso, a maioria das pesquisas apresentadas na Tabela 1, com uso de diferentes tecnologias no tratamento de efluente cosmético, realizaram experimentos em batelada, poucos trabalhos focaram no processo contínuo de tratamento.

Neste cenário, comparado aos demais tratamentos físico-químicos, a EC apesar da efetiva remoção em diversos poluentes (CHEN, 2004) teve poucos relatos de aplicação, sendo testada apenas em batelada e acoplada a outras tecnologias (BOROSKI et al., 2009; ALOUI; KCHAOU; SAYADI, 2009).

Boroski et al. (2009) combinaram a EC e tratamento fotoassistido com TiO_2 para tratar águas residuais de uma indústria farmacêutica e cosmética, localizada no noroeste do Paraná. Na EC utilizou eletrodos de Fe e obteve remoção de 91% de turbidez e 86% de DQO, nas condições ótimas de densidade de corrente (763 A m^{-2}), tempo de operação (90 min) e pH inicial 6,0. Após EC, aplicou fotocátalise: UV / TiO_2 / H_2O_2 (lâmpadas de mercúrio), nas seguintes condições: pH 3,0, irradiação de 4 h, $0,25 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ e $10 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ para remoção dos resíduos refratários que permanecerem no efluente. Nestas condições, a DQO do efluente sem tratamento que era de 1753 mg L^{-1} , reduziu para 160 mg L^{-1} após a EC e 50 mg L^{-1} após fotocátalise aplicado ao efluente eletrocoagulado.

Aloui; Kchaou; Sayadi (2009) avaliaram diferentes pré-tratamentos para remoção de surfactante do efluente de uma indústria cosmética na Tunísia. A floculação química com cal e sulfato de Al, e oxidação avançada com processos de EC (com eletrodos de Fe

e Al) e eletro-Fenton foi realizada. Como resultado, a combinação eletro-Fenton obteve o maior índice de remoção de surfactante. No reator eletro-Fenton, com volume de 0,2 L, um par de eletrodos de Fe, posicionados 1,5 cm de distância um do outro e área superficial total efetiva dos eletrodos de 0,2 dm² foram utilizados. O pH da solução foi ajustado a 4. O H₂O₂ na concentração ótima de 1g L⁻¹ foi adicionado à célula eletrolítica antes da corrente elétrica ser aplicada. Após pré-tratamento por eletro-Fenton, o efluente foi submetido a um tratamento biológico com exposição de 48h em cultura isolada de *Citrobacter braakii*, obtendo uma remoção de 100% de surfactantes aniônicos e 73% de remoção de DQO.

Sendo assim, a aplicação da EC no tratamento de efluentes da indústria cosmética necessita ser investigada.

2.3 TECNOLOGIA DE ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

A tecnologia de EC tem sido objeto de várias pesquisas nos últimos anos, com aplicações para tratamento de matrizes diversas, dentre elas as águas residuais industriais, de modo a aumentar a redução simultânea de diversos poluentes (GARCIA-SEGURA et al., 2017). Estes trabalhos fornecem subsidio teórico e prático para as condições de operação do reator, diferentes configurações da célula eletroquímica, materiais de eletrodos, fontes de alimentação de energia e até mesmo viabilidade técnica e econômica (HAKIZIMANA et al., 2017).

Un e Aytac (2013) avaliaram a eficiência da EC para redução de DQO e absorvância de efluente têxtil real, utilizando um reator eletroquímico cilíndrico de Fe com altura 50 cm e diâmetro de 4,3 cm, utilizado como cátodo e uma folha de rede de arame hexagonal de Fe com altura de 50 cm e diâmetro de fio de 1,6 mm enrolado de forma cilíndrica, o qual formava um leito fixo, localizado no centro do reator, utilizado como ânodo. O reator operava em fluxo contínuo e obteve uma remoção de 96,88% para DQO e remoção completa da variável cor em diferentes condições de pH (3, 5, 9,01), tempo de reação (60 min, 40 min, 30 min) e densidade de corrente (20, 30, 50 mA cm⁻²).

Singh et al. (2016) avaliaram a eficiência da EC em reator com configuração híbrida de eletrodos de aço inoxidável e Al, na remoção da cor, DQO e energia consumida por unidade de massa de DQO removida de efluente fármaco. Os pesquisadores constataram que em condições otimizadas de $j:99,81 \text{ A m}^{-2}$, $m: 1,5 \text{ g L}^{-1}$, pH: 6,0 e

t: 120 min, para os eletrodos de Al e j : $125,5 \text{ A m}^{-2}$, m : $1,25 \text{ g L}^{-1}$, pH: 7,5 e t 120 min para os eletrodos de aço inoxidável, a eficiência de remoção foi: 97,83% para variável cor; 58,35% para DQO e $27,12 \text{ kWh kg}^{-1}$ de energia consumida por unidade de massa de DQO removida com uso de eletrodos de Al. Para os eletrodos aço inoxidável, a remoção da cor, DQO, e energia consumida por unidade de massa de DQO removida, foi de 95,35%, 78,88% e $28,32 \text{ kWh kg}^{-1}$ respectivamente.

Yáñez-Varela et al. (2018) investigaram o desempenho de um reator eletroquímico com eletrodos de aço carbono na remoção do cromo (Cr) VI. Dois projetos de eletrodos foram testados: eletrodos com anéis rotativos e eletrodos de barra. O menor consumo de energia e tempo de tratamento foi obtido para a configuração com eletrodos de barra. No entanto, verificou-se que os anéis rotativos produziram uma região uniforme de baixa turbulência dentro do conjunto de anéis, sugerindo que a rotação de anel limitava a mistura desta região. Com a adição de um rotor extra, o desempenho do reator foi melhorado para os parâmetros supracitados.

Bashir et al. (2009) estudaram a eficiência do reator eletroquímico na remoção da DBO, DQO, razão DBO/DQO, cor e pH do lixiviado de aterro sanitário, com uso de eletrodos de carbono - grafite. Nas condições ótimas de tratamento (1414 mg L^{-1}) de concentração de DQO influente, densidade de corrente de $79,9 \text{ mA cm}^{-2}$ e tempo de reação de 4 h) os autores obtiveram uma remoção de 70% de DBO, 68% de DQO, 84% de remoção de cor, 0,04 de relação DBO/DQO e pH de 9,1. Os autores concluíram que eletrodos de carbono grafite foram eficazes para remoção de DBO, DQO e cor do lixiviado de aterro sanitário.

Khansorthong e Hunsom (2009) determinaram a condição ideal para a redução de cor e DQO total em águas residuais da indústria de celulose e papel usando tecnologia de EC em batelada e fluxo contínuo. Em condições ótimas (j : $20,7 \text{ A m}^{-2}$; pH inicial: 7,58; fluxo circulante: $2,6 \text{ l min}^{-1}$ e tempo de operação: 45 min), mais de 97% da cor e 77% do total de DQO foram efetivamente removidos nos ensaios em batelada. Já para o fluxo contínuo, utilizando as mesmas condições ideais, o processo de tratamento atingiu a condição de estado estacionário dentro de 2h 15 min e a eficiência da cor e a redução total de DQO foi de 91% e 77%, respectivamente. Na Tabela 2, observa-se um resumo de resultados relatados com a aplicação da tecnologia de EC em efluentes industriais diversos. A eficiência de remoção em termos de metais pesados, aminas aromáticas, cor, DQO, turbidez, sólidos suspensos (SS) em diferentes configurações de ânodo e cátodo, operação do reator e condições de tratamento podem ser observadas.

Tabela 2 - Aplicações recentes de EC no tratamento de efluentes reais diversos.

Categoria	Poluentes removidos	Operação do reator	Ânodo/Cátodo	Arranjo dos eletrodos	Condições de tratamento	Eficiência de remoção	Referências
Águas residuárias contendo metais pesados	Arsênio	Batelada	Fe - Fe	Monopolar / placas paralelas	pH: 7,6 t: 6 min i: 0,30 A	96,9 %	Kobyta et al. (2015)
Efluente têxtil	Cor Aminas aromáticas	Batelada	Fe – Al	Monopolar / placas paralelas	pH: 8 t: 80 min (DQO e cor) t: 180 min (aminas aromáticas) j: 20 A m ⁻² d: 3 cm	99% 78%	Verma (2017)
Efluente de laticínios	DQO Fosfato SS Turbidez	Batelada	Al – Al	Bipolar / Placas inclinadas 7°	pH: 6 j: 0,65 A m ⁻²	80% 98% 100% 100%	Bassala et al. (2017)
Efluente de cana de açúcar	Cor Turbidez Compostos fenólicos	Batelada	Al – Al	Monopolar / placas paralelas	pH: 5,5 Tensão: 65 V t: 40 min d: 1 cm T: 40°C	58,7% 99,7% 0%	Ogando et al. (2019)
Efluente de curtume	DQO Cromo	Batelada	Liga de Al – Al	Monopolar / placas paralelas	t: 360 min j: 400 A m ⁻² d: 2 cm	95% 99,7%	Elabbas et al. (2015)
Efluente petroquímico	Selênio	Batelada	Fe – Fe	Monopolar / placas paralelas	t: 360 min j: 153 A m ⁻²	90%	Hansen et al. (2018)
Efluente Municipal (esgoto doméstico)	DQO	Batelada	Al – Al Mg – Mg Fe – Fe	Monopolar / placas paralelas	t: 30 min j: 600 mA cm ⁻²	38% 49% 68%	Devlin et al. (2019)
Lixiviado de Aterro Sanitário	Cor DQO	Batelada	Fe – Fe	Monopolar / placas paralelas	pH: 7,73 d: 1,16 [] NaCl: 2 g L ⁻¹	82,7% 45,1%	Huda et al. (2017)

Efluente de destilaria a base de grãos de arroz	DQO Cor	Batelada	Cu – Cu	Monopolar / Placas em série	i: 1,0 A t: 60 min pH: 3,5 j: 89,3 A m ⁻²	80% 65%	Prajapati et al. (2016)
Efluente de Biodiesel	DQO Óleos Graxas SS	Batelada	Al – Gr	Monopolar / placas paralelas	pH: 6,06 Tensão: 18,2 V t: 23,5 min	55,43% 98,42% 96,59%	Chavalparit; Ongwandee (2009)

Notas: (t) tempo de operação; (j) densidade de corrente; (d) distância dos eletrodos; (i) corrente elétrica; (Fe) Ferro; (Al) Alumínio; (Cu) Cobre; (Mg) Magnésio; (Gr) Grafite; (SS) sólidos suspensos; (DQO) demanda química de oxigênio; (T) Temperatura; (V) Volts.

Por meio desta e de acordo com pesquisas supracitadas, evidencia-se que o tratamento de EC pode ser considerado eficiente no tratamento de ampla gama de efluentes, promovendo uma descontaminação significativa e assim, considerado uma alternativa promissora no tratamento de efluentes reais em escala industrial.

2.3.1 Princípios inerentes à tecnologia de eletrocoagulação

A EC é o processo de desestabilização de contaminantes emulsionados ou dissolvidos em meio aquoso devido à introdução de corrente elétrica a um metal condutor, comumente conhecido como eletrodo de sacrifício. Os eletrodos, geralmente são metais de Fe ou Al, devido ao baixo custo e facilidade de obtenção (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). No entanto, podem ser configurados de forma híbrida (MOLLAH et al., 2001), com utilização de eletrodos inertes, como grafite e titânio, a fim de reduzir a concentração de metais no efluente tratado (CHEN, 2004; TIAN et al., 2017).

Durante o processo de EC, a corrente elétrica provoca a oxidação de um ânodo sacrificial, produzindo coagulante *in situ*. Paralelamente ocorre a formação microbolhas de oxigênio no ânodo e de hidrogênio no cátodo. Por ser uma tecnologia que combina diferentes mecanismos para remoção dos poluentes em águas residuais, as reações químicas que ocorrem durante a EC podem ser resumidas da seguinte forma: (i) eletroquímica: reações eletrolíticas que culminam na dissolução de metais e produção de íons metálicos; (ii) química: equilíbrio ácido/base com alteração de pH e reação redox; e (iii) física: coagulação e flotação (HAKIZIMANA et al., 2017).

Joseph e Chigozie (2014), Garcia-Segura et al. (2017) e Moussa et al. (2016), relataram que a EC ocorre basicamente em etapas sucessivas: (i) formação de coagulantes por oxidação eletrolítica do eletrodo; (ii) desestabilização dos contaminantes, suspensão de partículas, e quebra de emulsões; (iii) agregação das partículas desestabilizadas para formar flocos; (iv) incorporação dos flocos poluentes nas microbolhas de H₂ geradas no cátodo e; (v) posterior transporte dos sólidos para o topo da solução.

É possível observar as vantagens e desvantagens da EC relatadas por Mollah et al. (2001), Hakizimana et al. (2017) e Garcia- Segura et al. (2017) resumidas no Quadro 1.

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens da aplicação da EC no tratamento de águas residuais.

Vantagens	Desvantagens
- Equipamento simples e de fácil operação;	- Os eletrodos de sacrifício sofrem passivação ao longo do tempo e precisam ser substituídos regularmente.
- Flocos formados são maiores, densos e estáveis em comparação a coagulação química, facilitando a remoção.	- O custo com eletricidade pode ser elevado.
- Combina oxidação, coagulação e precipitação, que contribui para redução dos custos de tratamento.	- É necessário alta CE da água / efluente.
- Eficiente na remoção de partículas coloidais.	- O lodo formado contém íons metálicos.
- Não utiliza produtos químicos no processo, o que reduz a chance de poluição secundária.	- Em alguns casos pode ocorrer a formação de hidróxidos gelatinosos que podem solubilizar.
- A eletrólise e consequente produção de microbolhas favorece a incorporação dos poluentes, que são conduzidos ao topo da solução para que sejam removidos com facilidade.	
- Pode ser utilizada em locais isolados, sem eletricidade, fazendo uso neste caso de painel fotovoltaico conectado diretamente ao reator.	

Nos itens subsequentes estão discriminados os principais parâmetros que afetam o desempenho e a viabilidade desta tecnologia.

2.3.1.1 Corrente elétrica, CE e tempo de eletrólise

O fornecimento de íons metálicos liberados durante a EC corresponde a corrente elétrica (i) aplicada na célula eletrolítica, geralmente expressa em termos de densidade de corrente (j), que corresponde a corrente elétrica por área do eletrodo ($j = i/A$) (HAKIZIMANA et al., 2017). Além da dosagem do coagulante no ânodo e a evolução do gás hidrogênio no cátodo coordenados pela Lei de Faraday, a produção de bolhas e o tamanho dos flocos, que afetam a eficiência da EC, também estão associados a densidade de corrente elétrica (KHANDEGAR; SAHORA, 2013).

Chen (2004) relatou que valores entre 20-25 A m⁻² são recomendados quando a tecnologia opera por um longo período sem manutenção. No entanto, a densidade de corrente elétrica é comumente determinada experimentalmente, e em geral, a dissociação de íons metálicos é diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada.

De acordo com Moussa et al. (2016) quando uma corrente elétrica elevada é aplicada, aumentam-se as chances de se desperdiçar energia elétrica e aquecer o efluente causando uma diminuição na eficiência da EC se, por exemplo, exceder o valor crítico, a partir do qual não é evidenciado melhora significativa na qualidade do efluente tratado.

Para aumentar a CE do efluente e diminuir a carga elétrica aplicada, o cloreto de Sódio (NaCl) pode ser adicionado como eletrólito suporte (GOLDER et al., 2005; NANDI; PATEL, 2017). Evidencia-se então, que quanto maior for a concentração desses íons no efluente, maior será a capacidade de condução de corrente elétrica e de reações entre as substâncias presentes no efluente, possibilitando a redução do consumo energético. Espinoza-Quiñones et al. (2020) afirmaram que a CE dependente do tempo, atua nas tensões de ativação e de migração elétrica, além de impulsionar o desempenho da remoção de poluentes.

A fim de garantir um funcionamento normal da EC no tratamento de efluentes, recomenda-se que 20% dos ânions presentes sejam Cl (CHEN, 2004). No entanto, é necessário observar as restrições impostas pelo aumento da CE provocada pela adição de NaCl, pois além de uma poluição secundária, a Resolução N° 357/2005, estabelece o valor máximo de cloreto de 250 mg L⁻¹ que deve ser respeitado, para lançamento em corpo hídrico receptor (HAKIZIMANA et al., 2017).

A eficiência da EC também é função do tempo de eletrólise. Para uma densidade de corrente fixa, o número de hidróxidos de metal aumenta com o tempo de eletrólise e conseqüentemente contribui para um aumento na geração de flocos e remoção de poluentes (KHANDEGAR; SAHORA, 2013). A CE também diminui o tempo de eletrólise necessário para atingir um determinado rendimento de remoção (HAKIZIMANA et al., 2017).

2.3.1.2 Eletrodos de sacrifício

Em qualquer processo de EC, o metal usado como eletrodo de sacrifício é considerado um fator significativo que afeta o desempenho do processo (OMWENE; KOBYA; CAN, 2018), pois a qualidade do efluente tratado depende da quantidade de íons produzidos (mg L⁻¹) durante a EC e está relacionado diretamente ao material do eletrodo (CHEN, 2004). A seleção do eletrodo está condicionada ao tipo de efluente a

ser tratado, eletrodos metálicos como o Al, por exemplo, são geralmente utilizados no tratamento de águas tóxicas (MOOK; AROUA; ISSABAYEVA, 2014).

Nos últimos anos, embora muitos metais diferentes tenham sido examinados, como carbono, aço, titânio, platina, entre outros (VLYSSIDE et al., 2000; CHEN, 2004; BASHIR et al., 2009), as vantagens do uso de eletrodos de Al e Fe são amplamente discutidas (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015), sendo comumente utilizados devido ao bom desempenho de floculação, baixo custo e facilidade de obtenção (TIAN et al., 2018).

No entanto, o grafite foi usado durante o tratamento eletroquímico de águas residuais por muito tempo, devido ao custo-benefício e aos resultados satisfatórios (VLYSSIDE et al., 2000), e vem sendo considerado novamente, seja de forma individual (MASSOUDINEJAD et al., 2015), ou em configuração híbrida, como ânodo sacrificial ou cátodo inerte, devido a sua baixa resistividade, inércia química e potencialização na formação de microbolhas, essenciais a EC (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

2.3.1.3 Arranjo, configuração e design dos eletrodos de sacrifício

O arranjo dos eletrodos ou modo de conexão na célula de EC pode ser realizado em paralelo ou em série considerando reator monopolar. Quando realizado em série, cada par de eletrodos de sacrifício está conectado internamente, sem interconexão com eletrodos externos. Em conexões paralelas, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos, pois o ânodo e o cátodo estão conectados em paralelo. As conexões paralelas constituem a forma mais utilizada no tratamento de efluentes industriais (MOLLAH et al., 2004; KOBYA et al., 2011). No caso de reator bipolar os eletrodos externos são conectados em série à fonte de alimentação e não há conexão elétrica entre os eletrodos internos (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Os eletrodos podem ser dispostos na célula de EC na posição vertical ou horizontal. No entanto, comumente utiliza-se a tradicional placa paralela vertical na célula eletrolítica, apesar da melhor homogeneização do efluente ser obtida com eletrodos dispostos na posição horizontal (FOUAD et al., 2009). Hakizimana et al. (2017) relataram que a distância entre os eletrodos também é um fator importante, visto que o consumo de energia elétrica reduz com a diminuição da distância entre os eletrodos.

Daneshvar et al. (2007), avaliaram o efeito do distanciamento dos eletrodos em uma faixa de 0,5 cm à 3 cm, concluindo que com o incremento da distância ocorre um aumento na remoção da cor e do consumo específico de energia elétrica. Este aumento no consumo de energia está relacionado a maior tensão necessária para obter a densidade de corrente ótima, visto que os íons produzidos se movem mais lentamente quando a distância entre eletrodos é maior.

Com relação à geometria, além dos eletrodos retangulares planos, comumente utilizados, outros formatos como circular ou cilíndrico podem ser empregados. Estudos realizados com eletrodos de anéis rotativos (HUERTA-CHAVEZ et al., 2015; NAJE et al., 2016a) e eletrodos cilíndricos (SAVINOV et al., 2018) foram relatados.

Naje et al. (2016a) desenvolveram um reator cilíndrico (batelada) em Perspex com um eixo rotativo acoplado a um motor, para manter a rotação de dez anéis de Al, utilizados como cátodos, dispostos sequencialmente a uma distância de 30 mm cada, com área de superfície ativa de 500 cm² para tratar efluente têxtil. A uma densidade de corrente de 4 mA. cm⁻², 10 minutos de reação a uma velocidade de rotação do ânodo de 150 rpm e 1 cm de distância entre os eletrodos, obteve remoções de 97,10% de DQO, 95,55% de DBO, 98% de SST e 98,50% de turbidez.

Um reator de EC (batelada) confeccionado em acrílico, com *loop* interno (dois tubos concêntricos de tração), e uma entrada de ar na parte inferior e uso de dois eletrodos retangulares de sacrifício de Al foi utilizado por Ammar e Akbar (2017), para tratar água oleosa produzida no setor petrolífero. Os resultados experimentais mostraram que para uma remoção de óleo $\geq 90\%$ um tempo de reação de 15 min e uma densidade de corrente igual a 45,5 mA cm⁻² são necessários.

Para remover Fe de água potável, Hashim et al. (2017) projetaram um reator de EC (batelada) cilíndrico, confeccionado em Perspex com coluna de fluxo descendente por onde a água a ser tratada flui através dos eletrodos fixos de Al, com formato de discos, dispostos horizontalmente e perfurados de modo a aerar a mistura e dispensar a agitação mecânica. Eletrodos superiores não submersos, foram utilizados como difusores da água a ser tratada. Os resultados indicaram que a concentração de Fe reduziu 98,50% em 20 min de eletrólise no pH inicial de 6, distância entre eletrodos de 5 mm, densidade de corrente de 1,5 mA cm⁻².

Um reator de EC com geometria cilíndrica usando um sistema tridimensional de ânodos de lã de aço foi desenvolvido por López et al. (2016) para remover o corante têxtil Remazol Red RB 133. Operando em fluxo contínuo, com densidade de corrente de 3,75

mA cm⁻² remoções de até 99% do corante foram obtidas. Com este design, operando a longo prazo (j: 3,75 mA cm⁻², Q: 5 L h⁻¹, t: 11 h) os experimentos demonstraram ainda que, a exaustão do ânodo da lã de aço ocorre após 95% da massa ativa ser consumida.

No entanto, embora a EC tenha sido amplamente pesquisada nos últimos anos, as investigações permanecem puramente experimentais. Consequentemente a célula eletrolítica ainda não possui um design robusto com configuração e geometria de eletrodos definida, para uma compreensão adequada de todas as interações que ocorrem simultaneamente e que para uma metodologia de concepção da célula possa ser seguida na prática, com vistas à aplicação em escala industrial, assim como ocorre, por exemplo, no tratamento biológico (HAKIZIMANA et al., 2017).

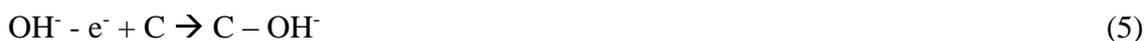
2.3.1.4 Reações químicas que ocorrem no ânodo e no cátodo

Durante a EC, ocorre a geração de coagulantes *in situ* por meio da corrente elétrica aplicada no metal (Me), a qual provoca a dissolução dos íons metálicos e perda de elétrons (e⁻) (Equação 1) consequente formação de microbolhas de oxigênio (O₂) no ânodo (Equação 2), enquanto o gás hidrogênio (H₂) e hidroxila (OH) são liberadas simultaneamente do cátodo (Equação 3), permitindo a coagulação, floculação e flotação dos compostos a serem removidos, e favorecendo a formação de hidróxidos metálicos insolúveis (Equação 4) (MOLLAH et al., 2004; MOUSSA et al., 2017).



Com a liberação do coagulante gerado por meio da oxidação eletrolítica no ânodo sacrificial, ocorre a desestabilização das partículas coloidais e respectiva quebra de emulsões. Posteriormente, as partículas de impurezas desestabilizadas pelo coagulante, são aglutinadas em flocos, os quais absorvem as microbolhas de gases geradas no processo eletrolítico e favorecem a flotação do contaminante para que possa ser removido, gerando efluente de melhor qualidade para disposição em corpos hídricos (CHEN, 2004; OMWENE; KOBYA; CAN et al., 2018).

Para os eletrodos de grafite, uma mistura de gases contendo O₂, CO e CO₂ podem ser geradas. O mecanismo de formação destas substâncias gasosas ainda não foi completamente elucidado; no entanto, a maioria dos estudos menciona transferência de carga de H₂O ou OH⁻. Neste caso, o mecanismo descrito nas Equações 5 e 6, podem ser considerados (HUNGER; LAPICQUE; STORCK, 1991).



Por meio da Lei de Faraday, a quantidade de metal dissolvido por oxidação anódica pode ser calculada teoricamente, usando a Equação 7. A quantidade de material do eletrodo dissolvido (w) é, portanto, uma função do tempo de eletrólise (t), da corrente elétrica (i); da massa molar (M) do material predominante do eletrodo (g mol^{-1}), do número de elétrons (n) envolvidos na reação de oxidação do ânodo (para o Al o $n = 3$), e da constante de Faraday (F) ($96.500 \text{ C mol}^{-1}$) (MOLLAH et al., 2004; ZHANG et al., 2013).

$$w = \frac{i \times t \times M}{(F \times n)} \quad (7)$$

2.3.1.5 Efeito do pH

Outro parâmetro importante que influencia no desempenho da EC é o pH, especialmente no que se refere ao mecanismo de coagulação, já que governa o metal hidrolisado em meios reativos (HAKIZIMANA et al., 2017). No entanto, é difícil estabelecer um relacionamento claro entre o pH da solução e a eficiência da EC, pois o pH varia durante a eletrólise, portanto, se houver condição controlada de pH, esta é realizada com base no pH inicial da solução (MOUSSA et al., 2016).

De acordo com Garcia–Segura et al. (2017), as condições de pH atuam nas seguintes propriedades físico-químicas dos coagulantes: (i) solubilidade dos hidróxidos metálicos; (ii) CE elétrica de hidróxidos de metal e; (iii) tamanho de partículas coloidais de coagulante complexos.

Assim, meios neutros e alcalinos são preferidos para coagulação e o pH deve ser otimizado de acordo com a natureza do poluente alvo ou efluente.

2.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

No Brasil, as Resoluções do CONAMA N° 430 de 2011, que complementa e altera a Resolução CONAMA N° 357 de 2005, dispõem 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.

A Resolução N° 430 de 2011, alterou os valores máximos permitidos (VMP) de lançamento de alguns parâmetros físico-químicos, incluindo parâmetros inorgânicos, como os metais e incorporou diretrizes mínimas a serem adotadas para os testes de ecotoxicidade, enquanto os critérios não são estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Anteriormente a publicação destas Resoluções a legislação federal de qualidade da água no Brasil, baseava-se exclusivamente na delimitação de parâmetros físico-químicos.

Em seu Art. 18, a Resolução N° 430/2011 do CONAMA estabelece que, “O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”. Para realização dos ensaios ecotoxicológicos, organismos aquáticos de pelos menos dois níveis tróficos diferentes devem ser utilizados. Ressalta-se que, com base em resultados de série histórica, o órgão ambiental, poderá reduzir o número de níveis tróficos utilizados para os testes de ecotoxicidade, para fins de monitoramento.

Para o estado do Paraná, além das Resoluções N° 357/2005 e N° 430/2011 do CONAMA, a Resolução CEMA N° 070 de 2009, estabelece as “Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos Industriais” para os parâmetros DBO, DQO e outros inerentes à atividade ou empreendimento listados no Anexo 7 desta Resolução, que deverão ser respeitadas. A Resolução CEMA N° 81/2010, estabelece que para testes de toxicidade aguda em efluentes de indústria química, deve ser utilizado os organismos *Vibrio fischeri* e *Daphnia magna*, enquanto que para toxicidade crônica, o organismo *Scenedesmus subspicatus* deve ser utilizado.

A fim de atender aos padrões de emissão e qualidade da água e garantir que o corpo receptor mantenha seu enquadramento, conforme definido na Resolução do

CONAMA N° 357/2005, observa-se na Tabela 3, alguns dos VMP para lançamento de efluente em corpo hídrico de água doce, Classe II e III, estipulados pelas Resoluções N° 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e Resolução N° 070/2009 da CEMA, para lançamento de efluente de indústria química.

Tabela 3 - VMP para lançamento de efluentes em corpo hídrico classe II e III.

Parâmetros	Lançamento em Corpo Hídrico Classe II			Lançamento em Corpo Hídrico Classe III		
	Resolução Nº 357/2005	Resolução Nº 430/2011	Resolução Nº 070/2009	Resolução Nº 357/2005	Resolução Nº 430/2011	Resolução Nº 070/2009
Cor verdadeira (mg Pt L ⁻¹)	≤ 75,0	≤ 75,0	VND	≤ 75,0	VND	50,0
Carbono Orgânico Total (mgL ⁻¹)	5,00	VND	VND	10,00	VND	VND
DBO (mg L ⁻¹)	≤ 5,0	≤ 5,0	50,0	10,0	VND	300,0
DQO (mg L ⁻¹)	VND	VND	300,0	VND	VND	VND
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	0,10	VND	VND	0,15	VND	VND
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	2,18	VND	VND	2,18	VND	VND
OD (mg L ⁻¹)	> 5,0	> 5,0	VND	> 4,0	VND	VND
Óleos minerais (mL L ⁻¹)	Virtualmente ausentes	≤ 20,0	VND	Virtualmente ausentes	VND	VND
Óleos vegetais e gorduras animais (mL L ⁻¹)	VND	≤ 50,0	VND	VND	VND	VND
pH	6,0 a 9,0	5,0 a 9,0	VND	6,0 a 9,0	5,0 a 9,0	VND
Sólidos dissolvidos totais (mL L ⁻¹)	500	VND	VND	VND	VND	VND
Sólidos sedimentáveis (mL L ⁻¹ h ⁻¹)	VND	≤ 1,0	VND	VND	VND	VND
Sulfato Total (mg L ⁻¹)	250	250	VND	250	250	VND
Surfactantes (mg L ⁻¹) LAS	0,2	VND	VND	0,5	VND	VND
Temperatura (°C)	VND	< 40,0	VND	VND	< 40,0	VND
Toxicidade Aguda -- FTbl para Vibrio fischeri	VND	CECR ≤ CL50/10 ou	8 (12,5%)	VND	CECR ≤ CL50/3	8 (12,5%)
Toxicidade Aguda - FTd para Daphnia magna	VND	VND	8 (12,5%)	VND	VND	8 (12,5%)
Toxicidade Crônica - Ftd para Scenedesmus subspicatus:	VND	CECR ≤ CENO	8 (12,5%)	VND	VND	8 (12,5%)
Turbidez (UNT)	≤ 100,0	VND	VND	≤ 100,0	VND	VND

Notas: (CECR) concentração do efluente no corpo receptor; (CENO) concentração de efeito não observado; (CL50) concentração letal mediana; (FTbl) fator de toxicidade para a bactéria luminescente; (FTd) fator de toxicidade para *Daphnia magna*; (VND) valor não definido; (UNT) unidade nefelométrica de turbidez; (pH) potencial Hidrogeniônico; (LAS) linear alquilbenzeno sulfonato.

Fonte: Adaptado das Resoluções do N° 357/2005 e N° 430/2011 do CONAMA e N° 070/2009 do CEMA (Anexo 7).

Para lançamentos em águas doces classe 4, considerando a Resolução N° 357/2005 e N° 430/2011 do CONAMA, devem ser observadas as seguintes condições como valor máximo permissível (VMP): (a) OD: > 2,0 mg L⁻¹ O₂; (b) pH: 5 a 9; (c) Óleos e graxas (óleos minerais: até 20 mg/L; óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L).

Na Tabela 4, estão listados alguns metais e seus respectivos VMP para o lançamento em corpo hídrico receptor de Classe II e III, de acordo com as Resoluções N° 357/2005 e N° 430/2011 do CONAMA.

Tabela 4 - VMP para lançamento de efluentes contendo metais em corpo hídrico classe II e III.

Metais (unidade)	Lançamento em Corpo Hídrico Classe II		Lançamento em Corpo Hídrico Classe III	
	Resolução N° 357/2005	Resolução N° 430/2011	Resolução N° 357/2005	Resolução N° 430/2011
Alumínio dissolvido (mg L ⁻¹)	0,1	VND	0,2	VND
Arsênio total (mg L ⁻¹)	0,069	0,5	0,033	0,5
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹)	0,3	15,0	5,0	15,0
Bário total (mg L ⁻¹)	0,7	5,0	1,0	5,0
Chumbo total (mg L ⁻¹)	0,01	0,5	0,033	0,5
Cobre dissolvido (mg L ⁻¹)	0,009	1,0	0,05	1,0
Cromo total (mg L ⁻¹)	0,05	VND	0,2	VND
Cobalto total (mg L ⁻¹)	0,05	VND	0,013	VND
Manganês dissolvido (mg L ⁻¹)	0,1	1,0	0,5	1,0
Níquel total (mg L ⁻¹)	0,025	2,0	0,025	2,0
Selênio total (mg L ⁻¹)	0,01	0,30	0,05	0,30
Vanádio total (mg L ⁻¹)	0,1	VND	0,1	VND
Zinco total (mg L ⁻¹)	0,18	5,0	5,0	5,0

Notas: Para a Resolução N° 070/2009 da CEMA, nenhum dos metais listados possui valores definidos, para lançamento de efluentes provenientes de indústria química.

A Resolução CONAMA N° 430/2011, alterou o limites estabelecidos para o cromo, que passou a se dividir em cromo hexavalente com um limite máximo de 0,1 mg L⁻¹ e cromo trivalente com um limite máximo de 1,0 mg L⁻¹.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item encontram-se descritos os materiais, os equipamentos e as metodologias empregadas nas análises e nos experimentos realizados por este estudo no Laboratório de Otimização e Controle de Sistemas de Tratamento de Efluentes – LOCOSTE, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *campus* Medianeira, Paraná, Brasil.

3.1 EFLUENTE DA INDÚSTRIA COSMÉTICA

O efluente cosmético sem tratamento, foi cedido por uma indústria cosmética, localizada no oeste do estado do Paraná, Brasil. Este efluente é resultado da limpeza de equipamentos utilizados na produção de sabonetes faciais, corporais e antissépticos, álcool em gel e cremes corporais e faciais. Após coleta, 5 L de efluente em temperatura ambiente, foram utilizados para caracterização inicial dos parâmetros físico, químicos e toxicológicos. O restante do efluente cosmético coletado, foi armazenado em refrigerador a $-1,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ até seu uso nos experimentos de EC.

De acordo com a referida indústria, alguns dos componentes utilizados na produção de sabonetes, cremes e álcool em gel, são:

- (a) Sabonetes: lauril éter sulfato de sódio, cocamidopropil betaína, dietanolamina, metilparabeno, propilparabeno, Triclosan, glicerina, ácido cítrico, ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), cloreto de sódio;
- (b) Cremes: álcool ceteostearílico etoxilado, álcool ceteostearílico, hidroxitolueno butilado (BHT), hidroxietilcelulose, propilenoglicol, metilparabeno, propilparabeno, vaselina líquida, glicerina, óleo de silicone, óleo semente de uva, vitamina oleosa, essências;
- (c) Álcool em gel: álcool etílico, carbopol 940, metilparabeno, Triclosan, glicerina, extrato glicólico de aloe vera.

3.1.1 Caracterização do efluente da indústria cosmética

3.1.1.1 Caracterização físico química

Na Tabela 5, encontram-se descritos os parâmetros e metodologias empregados na caracterização físico-química do efluente cosmético, realizada previamente a aplicação da EC.

Tabela 5 - Parâmetros físicos- químicos analisados no efluente da indústria cosmética.

Parâmetros (unidade)	Equipamentos e/ou Métodos	Referência Metodológica
Absorvância (u.a)	Espectrofotômetro UV-Visível – Evolution 201	5910B APHA (2012)
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Condutivímetro Digmed – DM 32	2510B (2012)
Cor aparente (u.C)	Colorímetro Del Lab – DLA-COR	2120 APHA (2012)
DBO	Incubadora de DBO	5110B APHA (2012)
DQO ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	Espectrofotômetro λ - 600 nm	5220D APHA (2012)
COT ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	TOC – L CPH Marca: Shimadzu	
Fósforo Total (mg L^{-1})	Método do Ácido Ascórbico	4500 – P E
Nitrogênio Total (mg L^{-1})	Método Kjeldahl	4500 N-B
OD ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	Sonda YSI Professional Plus	4500 G APHA (2012)
OG (mg L^{-1})	Aparelho de extração de Soxhlet	5520 D APHA (2012)
pH	pHmetro MS Tecnozon – mPA 210	4500 APHA (2012)
SS ($\text{mL L}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Cone Imhoff	2540F APHA (2012)
ST (mg L^{-1})	-	2540B APHA (2012)
STF (mg L^{-1})	-	2540B APHA (2012)
STV (mg L^{-1})	-	2540B APHA (2012)
SST (mg L^{-1})	Método Gravimétrico	2540D APHA (2012)
SSF (mg L^{-1})	Método Gravimétrico	2540D APHA (2012)
SSV (mg L^{-1})	Método Gravimétrico	2540D APHA (2012)
SDT (mg L^{-1})	-	2540C APHA (2012)
SDF (mg L^{-1})	-	2540C APHA (2012)
SDV (mg L^{-1})	-	2540C APHA (2012)
Sulfato Total (mg L^{-1})	Método Turbidimétrico	4500-SO ₄ ²⁻ e APHA (2012)
Surfactantes (mg L^{-1})	Método Quantitativo	5540C APHA (2012)
Temperatura (°C)	Sonda YSI Professional Plus	2550 B APHA (2012)
Turbidez (UNT)	Turbidímetro MS Tecnozon – TB 1000P	2130 B APHA (2012)

Notas: (CE) condutividade elétrica; (COT) carbono orgânico total; (pH) potencial Hidrogeniônico; (OD) oxigênio dissolvido; (DQO) demanda química de oxigênio; (DBO) demanda bioquímica de oxigênio; (SS) sólidos sedimentáveis; (ST) sólidos totais; (STF) sólidos totais fixos; (STV) sólidos totais voláteis; (SST) sólidos suspensos totais; (SSF) sólidos suspensos fixos; (SSV) sólidos suspensos voláteis; (SDT) sólidos dissolvidos totais; (SDV) sólidos dissolvidos voláteis; (Al) alumínio; (OG) óleos e graxas; (UNT) unidade nefelométrica de turbidez.

3.1.1.2 Análise de toxicidade

Os experimentos para avaliar a toxicidade aguda do efluente cosmético sem tratamento e após tratamento por meio do REC-FAC nas condições operacionais otimizadas, foram realizadas em duplicata utilizando-se o microcrustáceo *Daphnia magna* de acordo com os procedimentos estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) presentes na NBR N° 12.713/2016.

No teste de sensibilidade foram expostos organismos neonatos de *Daphnia magna* com idade entre 2 e 24 h, em soluções de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) por um período de 24 h. Após 24 h de exposição, foi observada a quantidade de organismos imóveis. Em seguida, foi calculada a concentração efetiva (CE_{50}) na qual 50% da população exposta sobreviveu as diluições de $K_2Cr_2O_7$ em 24 h. Os microcrustáceos *Daphnia magna* nas fases neonato, jovem, adulto em reprodução e adulto com neonato utilizados no teste de toxicidade aguda estão apresentados na Figura 2.

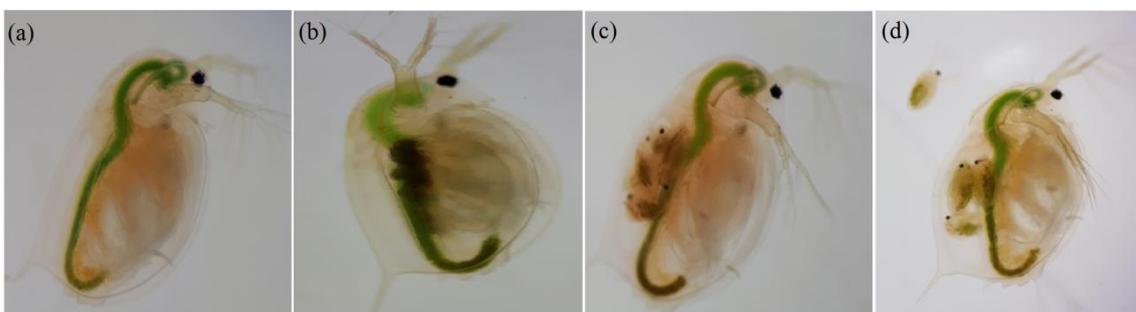


Figura 2 - Fases do desenvolvimento de *Daphnia magna* utilizadas nos testes agudos de toxicidade do efluente cosmético.

Notas: (a) Neonato; (b) Jovem; (c) Adulta em fase de reprodução; (d) Adulta com neonato.

Para a determinação da citotoxicidade do efluente cosmético sem tratamento, foram realizados testes de citotoxicidade com o indicador biológico *Allium cepa* da variedade *Baia Periforme*, e seguiu-se os procedimentos analíticos descritos por Fiskesjö (1985). Segundo o autor, a análise deste teste é resultado da avaliação celular do Índice Mitótico (IM), sendo o IM médio (IMm) a razão entre o número de células em divisão e o número de células observadas multiplicado por 100 para indicar a porcentagem.

Destaca-se que neste estudo foi avaliada a divisão celular de cerca de 3.000 células radiculares de *Allium cepa*, a fim de detectar a citotoxicidade do efluente cosmético sem tratamento por meio da dificuldade, inexistência ou indução de divisão celular.

3.1.1.3 Análise de metais

Foram determinadas as concentrações dos íons de metais presentes no efluente cosmético sem tratamento e após tratamento em REC-FAC nas condições operacionais ótimas, e para o lodo remanescente da EC. As análises foram realizadas por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), conforme descrito por Espinoza-Quiñones et al. (2015).

Para a análise, foi adicionado uma solução padrão de de 10 μL ($1,0 \text{ g Ga L}^{-1}$) a 990 μL da amostra. Posteriormente, uma alíquota de 5 μL foi coletada e adicionada em um disco de quartzo (\varnothing 30 mm e 3 mm de espessura), previamente limpos, com uma sequência de lavagens de solução de: RBS 50TM 5%, seguido de ácido nítrico 10%, e por fim água Milli-Q, com aquecimento a 80 °C em todas as etapas. Ao final dessas lavagens sequenciais, os discos foram secos em capela de fluxo laminar por 30 min e receberam 5 μL de silicone em isopropanol para posterior fixação da alíquota de amostra no centro do refletor. Em seguida, foi adicionado 5 μL da amostra previamente preparada com a adição de Ga, no centro do disco com posterior secagem a temperatura ambiente por 24 horas.

Para análise no TXRF, várias misturas de soluções padrões multi-elementares (Fluka Analytical, 90243 para ICP) em concentrações diferentes, foram utilizadas, contendo diversos elementos (Ag, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr e Zn, Al, B, Cr, Li, Mo, Na, Ni, K e Pb). Por fim, os discos de quartzo foram dispostos no amostrador do equipamento, e a irradiação por um feixe de raios-X gerados em uma fonte de Molibdênio com energia de 20 keV durante 600 segundos (Marca: Bruker, Modelo: S2 PICOFOX) foi realizada.

Os raios-X característicos, emitidos pela amostra são coletados em um detector semiconductor. O número de contagens de raios-X é então convertido em concentração elementar pelo programa Spectra, relacionando-se a sensibilidade e a intensidade relativa de cada elemento, e ainda a concentração do padrão interno presente na amostra.

3.1.1.3.1 Determinação da concentração de Al

Para determinação quantitativa dos íons de Al, realizou-se a digestão das amostras do efluente cosmético sem tratamento, do efluente cosmético tratado bem como lodo gerado nas condições operacionais ótimas (APHA, 2012). As amostras digeridas, foram então submetidas ao Espectrofotômetro de Absorção Atômica com chama e forno de grafite, marca Varian, modelo “AA240FS”.

3.2 SISTEMA PILOTO

Para determinar as condições ótimas de tratamento do efluente cosmético, em REC-FAC com uso de eletrodos de Al, os ensaios de EC considerando o planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} e completo 2^3 foram conduzidos com uso de energia convencional, proveniente de uma fonte de alimentação.

Com a determinação das condições ótimas de tratamento, prosseguiu-se com análise de toxicidade aguda para o efluente cosmético tratado nas condições operacionais ótimas. Complementarmente, análise elementar de metais por meio do TXRF, foi realizada para o efluente e para o lodo gerado. Ao final do processo de tratamento do efluente da indústria de cosmética, foi estimado o custo operacional do REC-FAC, operando em condições ótimas.

3.2.1 Módulo Experimental

O REC-FAC, com volume útil de 1,3857 L, diâmetro (\varnothing_e) de 75 mm, e altura total de 35 cm, foi confeccionado em Policloreto de Vinila (PVC). Na parte interna do reator, na altura de 30 cm, um defletor cilíndrico de PVC, com \varnothing_e 10 mm, foi instalado para reter parte do lodo gerado durante a EC.

Eletrodos de sacrifício cilíndricos de Al e um cátodo de grafite foram utilizados, nas seguintes especificações: (i) 1 eletrodo de Al: $\varnothing = 64$ mm x 200 mm altura x 0.5 mm de espessura; (ii) 1 eletrodo de Al: $\varnothing = 47$ mm x 200 mm x 0.5 mm.; (iii) 1 eletrodo de grafite: $\varnothing_e = 30$ mm e $\varnothing_i = 27$ mm x 200 mm de altura x 3.0 mm de espessura e; (iv) 1 tarugo de Al de $\varnothing = 10$ mm x 200 mm de altura.

O REC-FAC é precedido por uma bomba peristáltica (Masterflex/Modelo:7015-20) para direcionar o efluente a montante da coluna em fluxo sentido ascendente. Para

evitar caminho preferencial do efluente cosmético, um dispersor confeccionado na impressora 3D (CLONER Lab) em nylon com $\varnothing_e = 74$ mm, perfurado manualmente com orifícios de aproximadamente 4 mm, espaçados a cada 2 mm, foi instalado na base do reator. Além de evitar o caminho preferencial, o dispersor serviu como suporte para encaixe dos eletrodos, mantendo uma distância fixa de 1 cm entre eles. Na parte superior do reator um suporte em nylon, também confeccionado na impressora 3D no formato de cruz, foi instalado de modo a manter fixa a distância dos eletrodos e permitir a conexão com os jacarés para transferência da corrente elétrica, proveniente da fonte de alimentação.

A jusante do reator para separação do lodo do efluente tratado foi acoplado um decantador confeccionado em vidro, nas seguintes dimensões: 37 cm de comprimento x 12,5 cm de altura. Para separação do lodo, no comprimento de 32 cm, um defletor com altura de 11,5 cm foi instalado. O volume útil do decantador é de 1,150 L.

O REC-FAC foi conectado diretamente a uma fonte de alimentação convencional (DC POWER SUPPLY FA-3050), conforme observa-se na representação esquemática (Figura 3).

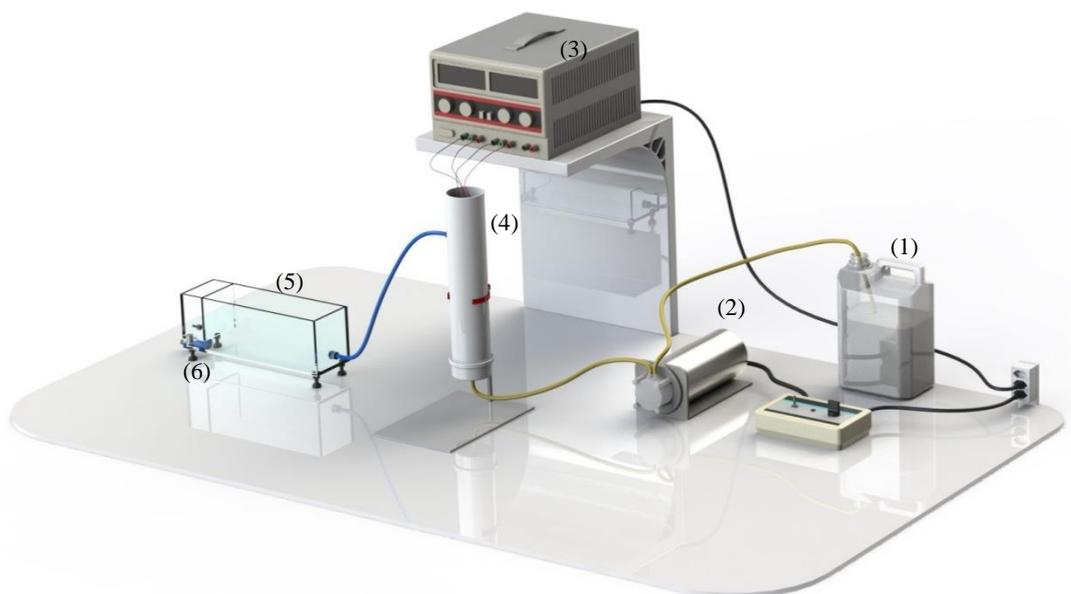


Figura 3 - Representação esquemática do REC-FAC acionado por fonte de energia convencional.

Notas: (1) efluente cosmético; (2) bomba peristáltica; (3) fonte de alimentação; (4) reator de EC com eletrodos de alumínio e cátodo de grafite; (5) decantador, com defletor para barramento do lodo resultante da EC; (6) torneira para coleta do efluente tratado.

Na Figura 4 é possível visualizar em detalhes o recorte frontal, a vista superior e interna do REC-FAC.

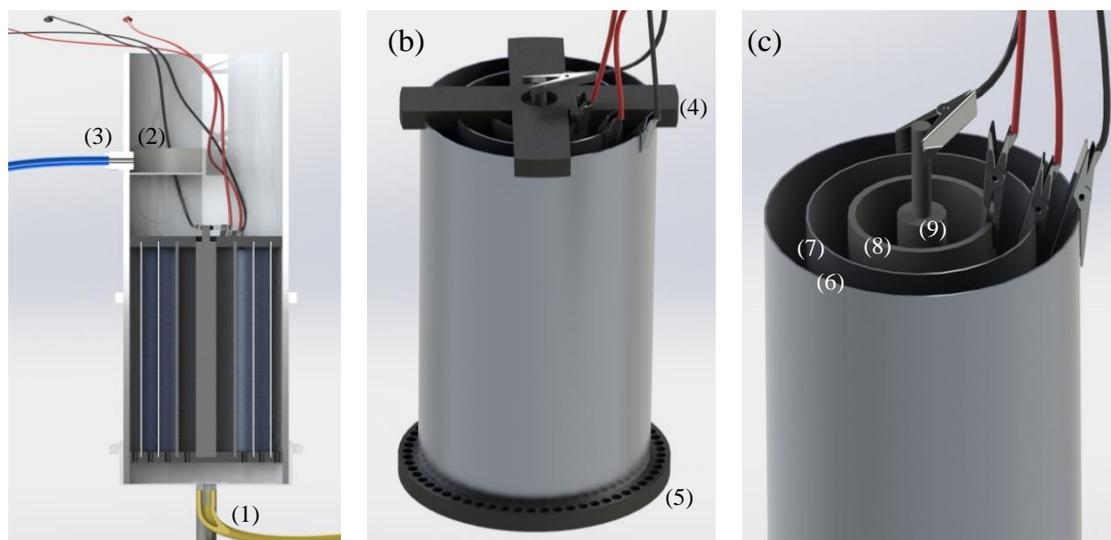


Figura 4- Detalhamento do reator eletroquímico cilíndrico em fluxo ascendente contínuo.

Notas: (a) recorte frontal do REC-FAC: (1) entrada do efluente no reator em fluxo ascendente; (2) defletor; (3) saída do efluente eletrocoagulado para o decantador; (b) vista interna dos eletrodos cilíndricos de sacrifício: (4) encaixe superior dos eletrodos; (5) dispersor e encaixe inferior dos eletrodos; (c) vista superior dos eletrodos de sacrifício sem o suporte de encaixe dos eletrodos: (6) e (7) eletrodos de alumínio; (8) eletrodo de grafite e; (9) tarugo de alumínio.

3.3.2 Procedimento experimental

Na aplicação da tecnologia de EC no REC-FAC, ânodos de Al foram utilizados com a adição de um cátodo de grafite. Fez-se a submersão total dos eletrodos no efluente cosmético, com área aproximada de 295,3 cm² (eletrodo de Al) e 62,83 cm² (eletrodo de grafite e tarugo de Al). Os eletrodos foram isolados eletricamente por meio dos suportes confeccionados em nylon a uma distância de 1 cm. O volume para tratamento e a vazão de entrada, foram estabelecidos de acordo com o TDH (Tabela 6) e realizados sob temperatura ambiente de 25 ± 3 °C. A CE do efluente cosmético foi ajustada por meio da adição de NaCl. Ressalta-se o uso de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de potássio (KOH) para atingir o pH desejado em cada ensaio de EC.

O efluente tratado para análise, foi imediatamente coletado por meio de uma torneira instalada na base do decantador, após o REC-FAC se encontrar em estado estacionário ao término de cada ensaio. Posteriormente, para identificar as melhores condições operacionais do REC-FAC, no Planejamento Fatorial Fracionado 2⁴⁻¹, foram

realizadas análises dos parâmetros físico-químicos: COT, DQO, turbidez e concentração de Al residual.

3.3.3 Planejamento experimental

Inicialmente, realizou-se testes preliminares para delimitar a faixa de estudo, construir um Planejamento Fatorial Fracionado e definir as variáveis significativas a serem consideradas no DCCR, executado posteriormente.

No Planejamento Fatorial Fracionado foram investigadas a significância a 90% de confiança (p – valor $< 0,10$) das quatro variáveis independentes: TDH, densidade de corrente elétrica (j), pH inicial e CE. Como variáveis respostas, os parâmetros de turbidez, COT, DQO e concentração de Al residual, foram considerados.

Os valores utilizados em cada nível das variáveis e a matriz de planejamento 2^{4-1} podem ser observadas na Tabela 6 e Tabela 7, respectivamente.

Tabela 6 - Valores codificados utilizados no Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}

Variáveis independentes	Código	-1	0	+1
TDH (min)	X ₁	5,0	12,5	20,0
j (mA cm ⁻²)	X ₂	5,0	7,5	10,0
pH	X ₃	4,0	7,0	10,0
CE (μS cm ⁻¹)	X ₄	2.000	3.000	4.000

Notas: (j) densidade de corrente elétrica (TDH) tempo de detenção hidráulico; (pH) potencial Hidrogeniônico; (CE) condutividade elétrica.

Tabela 7 - Matriz de ensaios do Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}

Ensaio	Valores codificados				Valores reais			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	TDH (min)	j (mA cm ⁻²)	pH	CE (μS cm ⁻¹)
1	-1	-1	-1	-1	5	5,0	4,0	2.000
2	1	-1	-1	1	20	5,0	4,0	4.000
3	-1	1	-1	1	5	10,0	4,0	4.000
4	1	1	-1	-1	20	10,0	4,0	2.000
5	-1	-1	1	1	5	5,0	10,0	4.000
6	1	-1	1	-1	20	5,0	10,0	2.000
7	-1	1	1	-1	5	10,0	10,0	2.000
8	1	1	1	1	20	10,0	10,0	4.000
9	0	0	0	0	12,5	7,5	7,0	3.000
10	0	0	0	0	12,5	7,5	7,0	3.000
11	0	0	0	0	12,5	7,5	7,0	3.000
12	0	0	0	0	12,5	7,5	7,0	3.000

Notas: (X₁) tempo de detenção hidráulico; (X₂) densidade de corrente elétrica; (X₃) pH; (X₄) condutividade elétrica.

Com base nos resultados obtidos com aplicação do Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} , o DCCR foi elaborado e executado, considerando apenas as variáveis significativas a um nível de 95% ($p - \text{valor} < 0,05$). Assim, apenas três variáveis independentes: TDH (X_1), j (X_2) e CE (X_3) foram avaliadas. Para tanto, realizou-se um DCCR 2^3 , com 8 pontos fatoriais, incluindo 4 pontos axiais e 4 repetições no ponto central. Ressalta-se que o pH inicial do efluente foi fixado em 6,0, com base no valor original do pH, para todos os ensaios da matriz DCCR, sendo necessários ajustes mínimos somente para padronizar.

Os valores das variáveis respostas são mostrados na Tabela 8, os escores dos fatores (-1 e +1) indicam o nível mínimo e máximo de cada variável, o ponto central (0) com quadruplicada fornece uma medida do erro puro, e os pontos axiais (-1,68 e +1,68) determinam os termos quadráticos.

Tabela 8 - Valores codificados utilizados no DCCR 2^3

Variáveis independentes	Código	-1,68	-1	0	1	1,68
TDH (min)	X_1	5	8,04	12,5	16,96	20
j (mA cm^{-2})	X_2	5	6,01	7,5	8,99	10
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	X_3	2.000	2.404,76	3.000	3.595,24	4.000

Notas: (TDH) Tempo de detenção hidráulico; (j) densidade de corrente elétrica; (X_3) condutividade elétrica.

Tabela 9 - Matriz de planejamento do DCCR 2^3

Ensaio	Valores Codificados			Valores reais		
	X_1	X_2	X_3	TDH (min)	j (mA cm^{-2})	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
1	-1	-1	-1	8,04	6,01	2.404,76
2	1	-1	-1	16,96	6,01	2.404,76
3	-1	1	-1	8,04	8,99	2.404,76
4	1	1	-1	16,96	8,99	2.404,76
5	-1	-1	1	8,04	6,01	3.595,24
6	1	-1	1	16,96	6,01	3.595,24
7	-1	1	1	8,04	8,99	3.595,24
8	1	1	1	16,96	8,99	3.595,24
9	-1,68	0	0	5	7,5	3.000
10	1,68	0	0	20	7,5	3.000
11	0	-1,68	0	12,5	5	3.000
12	0	1,68	0	12,5	10	3.000
13	0	0	-1,68	12,5	7,5	2.000
14	0	0	1,68	12,5	7,5	4.000
15	0	0	0	12,5	7,5	3.000
16	0	0	0	12,5	7,5	3.000
17	0	0	0	12,5	7,5	3.000
18	0	0	0	12,5	7,5	3.000

Notas: (X₁) tempo de detenção hidráulico; (X₂) densidade de corrente elétrica; (X₃) pH; (X₄) condutividade elétrica.

3.3.4 Análise estatística

Os resultados experimentais foram submetidos à análise estatística pelo software STATISTICA® 11, à um nível de confiança de 90% para o Planejamento Fatorial Fracionado (p-valor < 0,10), pois sempre que for utilizado um fatorial fracionado com o objetivo de triagem (avaliação dos efeitos principais, indicação das variáveis que devem ser incluídas nos delineamentos seguintes e definição das faixas de estudo) o nível de significância fixa, será de 10% (p<0,10) (RODRIGUES; LEMMA, 2009).

Para o DCCR, a Análise de Variância (ANOVA) a 95% de confiança (p-valor < 0,05) foi realizada e os modelos foram gerados, para verificar a resposta experimental e a estimada pelos modelos.

Aos resultados dos parâmetros físico-químicos, foi aplicado o método de Desejabilidade Global e o REC-FAC foi otimizado na melhor condição de ajustes das variáveis independentes, consideradas no DCCR 2³. Este método permite a determinação simultânea do desempenho ideal de cada variável independente para as múltiplas respostas (DQO, turbidez e concentração de Al residual).

Conforme Derringer e Suich (1980), na definição das condições ótimas individuais para cada resposta (Y_i), por meio da desejabilidade global $d_i(y_i)$ dentro dos limites desejáveis, uma função de conveniência atribui números entre 0 e 1 aos valores possíveis de y_i , com $d_i(y_i) = 0$, representando um valor completamente indesejável e y_i com $d_i(y_i) = 1$, representando um valor de resposta desejável ou ideal.

As desejabilidades individuais são então combinadas usando a média geométrica, que fornece o valor de conveniência geral D, conforme Equação 8.

$$D = (d_1(Y_1) \times d_2(Y_2) \times \dots \times d_k(Y_k))^{1/k} \quad (8)$$

Em que, k representa o número de respostas.

Se qualquer resposta i for completamente indesejável ($d_i(y_i) = 0$), o valor geral D é zero. Na prática, modelos de resposta ajustados (\hat{y}_i) são usados no método de desejabilidade.

Para maximizar uma resposta, como é desejável na remoção da DQO e turbidez, utiliza-se a seguinte equação:

$$(d_i(\hat{y}_i)) = \begin{cases} 0 & \text{Se } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x) - L_i}{T_i - L_i}\right)^s & \text{Se } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq T_i \\ 1.0 & \text{Se } \hat{y}_i(x) > T_i \end{cases} \quad (9)$$

Em que T_i , neste caso, é interpretado como um valor suficientemente alto para a resposta e o expoente s representa quão estritamente o valor é desejado. L_i , U_i e T_i , são os valores inferior, superior e desejado para resposta i , em que $L_i \leq T_i \leq U_i$.

Para minimizar uma resposta, como é desejável para a concentração de Al residual no efluente tratado, a seguinte equação será utilizada:

$$(d_i(\hat{y}_i)) = \begin{cases} 1.0 & \text{Se } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x) - U_i}{T_i - U_i}\right)^s & \text{Se } T_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 0 & \text{Se } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (10)$$

Em que, T_i representa um valor pequeno o suficiente para a resposta.

Após a obtenção das condições operacionais ótimas, foi realizado um novo experimento no REC-FAC para validação experimental.

3.3.5 Estimativa do custo operacional

O custo operacional total foi definido para as condições operacionais ótimas de tratamento do efluente da indústria de cosmético estudado, considerando o custo total do consumo de energia elétrica dos eletrodos com as seguintes Equações (BENER et al., 2019).

$$C_{energia} = \frac{U * t * I}{V} \left(\frac{kWh}{m^3} \right) \quad (11)$$

$$C_{eletrodo} = \frac{I * t * MW}{Z * F * V} \left(\frac{kg}{m^3} \right) \quad (12)$$

Em que U é a tensão aplicada (V), I é a corrente aplicada (A), t é o tempo (s) e V é o volume de águas residuais (m^3), MW é o peso molecular do Al (27 g mol^{-1}), Z é o

número de mols de elétrons envolvidos na reação ($Al = 3$) e F é a constante de Faraday ($F = 96.500 \text{ C mol}^{-1}$).

Assim, os custos totais de operação do sistema, considerando que o valor de energia elétrica é de aproximadamente R\$ 0,745 (ANEEL, 2020) e dos eletrodos de Al é (R\$ 7,88 kg^{-1}), considerando a London Metal Exchange (LMT), cujos preços são usados como referência global para comercialização de metais e da cotação do dólar em 13/06/2020 (1US\$ = 5,05 R\$), foram calculados conforme Equação 16.

$$\text{Custo Operacional} = y * C_{\text{energia}} + x * C_{\text{eletrodo}} \left(\frac{\text{R\$}}{\text{m}^3} \right) \quad (13)$$

Em que, C_{eletrodo} é o consumo de eletrodo para 1 m^3 de efluente, C_{energia} é a necessidade de energia para 1 m^3 de efluente tratado, x é o preço unitário do eletrodo de (R\$ kg^{-1}) e y é o preço da energia elétrica (R\$ kWh^{-1}).

O custo operacional do REC-FAC, apresentado pela Eq. 16, pode incluir outros custos, como manutenção, mão de obra, desidratação e disposição do lodo. No entanto, os custos mais importantes são relacionados ao consumo de energia e de eletrodos, conforme estimado neste estudo (KOBAYA et al., 2016; HENDAOUY et al., 2018).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item encontram-se descritos os resultados obtidos por meio da análise dos parâmetros físico-químicos e toxicológicos do efluente cosmético estudado, a influência das variáveis independentes consideradas no Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} a um nível de 90% de confiança (p – valor $< 0,10$), a ANOVA aplicada aos resultados do DCCR 2^3 , a definição das condições ótimas de tratamento no REC-FAC, e análise do lodo e de custos operacionais aplicada a estas condições, bem como uma síntese dos principais resultados deste estudo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE COSMÉTICO

4.1.1 Caracterização físico-química

A partir das informações obtidas com a análise dos parâmetros físico-químicos do efluente da indústria cosmética estudada, foi possível avaliar se os mesmos atendem a legislação ambiental vigente, Resoluções N° 357/2005 e N° 430/2011 do CONAMA e N° 070 de 2009 do CEMA, quanto aos VMP para lançamento de efluente em corpo hídrico receptor Classes II e III.

Na Tabela 10 estão resumidas as principais características físico-químicas do efluente cosmético avaliado e estudos similares que também realizaram caracterização do efluente cosmético.

Tabela 10 - Caracterização físico-química do efluente cosmético sem tratamento.

Parâmetros	Efluente cosmético sem tratamento	Valor limite de emissão	Relatos da literatura	Referências
Absorvância 350 nm (u.a)	0,515 ± 0,05	-	0,568 ± 0,003	Reinehr et al. (2019)
CE (µS cm ⁻¹)	382,00 ± 3,00	-	468,00 ± 42,00	Melo et al. (2013)
Cor aparente (uC)	485,4 ± 3,15	-	8.989,25 ± 7,83	Reinehr et al. (2019)
COT (mg L ⁻¹)	2.851,00 ± 2,18	-	1.220,00± 0,00	Perdigón – Melón et al. (2010)
DBO (mg L ⁻¹ O ₂)	269,00 ± 34,39	≤ 5,0 ⁽²⁾	1.065,00 ± 660	Bautista et al. (2007)
DBO/DQO	< 0,02	-	0,003	Perdigón – Melón et al. (2010)
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	14.848,67 ± 979,70	-	6.968,00± 0,00	Ebrahiem et al. (2013)
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	0,11± 0,03	0,10 ⁽¹⁾	-	-
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	34,06± 0,05	2,18 ⁽¹⁾	113,00 ± 7,00	Aloui, Kchaou e Sayadi, (2009)
OD (mg L ⁻¹)	4,31 ± 0,40	> 5,0 ⁽²⁾	1,78 ± 0,22	Reinehr et al. (2019)
OG (mg L ⁻¹)	0,19 ± 0,06	-	1,42–2,00	Puyol et al. (2011)
pH	5,77 ± 0,20	5.0 - 9.0 ⁽²⁾	5,38 ± 0,02	Reinehr et al. (2019)
SS (mL L ⁻¹ h ⁻¹)	1,9 ± 0,00	≤ 1,0	-	-
ST (mg L ⁻¹)	1.574,00 ± 10,00	-	1.398,00 ± 242,00	Melo et al. (2013)
STF (mg L ⁻¹)	323,00 ± 3,06	-	-	-
STV (mg L ⁻¹)	1.251,00 ± 9,26	-	-	-
SST (mg L ⁻¹)	28,00 ± 2,36	-	21,67 ± 2,36	Reinehr et al. (2019)
SSF (mg L ⁻¹)	0,00 ± 0,00	-	-	-
SSV (mg L ⁻¹)	28,00 ± 2,36	-	8,33 ± 2,36	Reinehr et al. (2019)
SDT (mg L ⁻¹)	1.546,00 ± 0,00	500.00 ⁽¹⁾	-	-
SDF (mg L ⁻¹)	323,00 ± 0,00	-	-	-
SDV (mg L ⁻¹)	1.223,00 ± 0,00	-	-	-
Sulfato Total (mg L ⁻¹)	141,41± 0,25	250,00 ⁽²⁾	893,7	Boroski et al. (2009)
Surfactantes LAS (mg L ⁻¹)	737,83± 0,25	< 0,5 ⁽¹⁾	1.220,00± 0,00	Karray et al. (2016)
Temperatura (°C)	25,30 ± 0,05	< 40 ⁽²⁾	25,90 ± 0,08	Reinehr et al. (2019)

Turbidez (UNT)	94,05 ± 1,86	≤ 100,0 ⁽¹⁾	818,67 ± 0,94	Reinehr et al. (2019)
----------------	--------------	------------------------	---------------	-----------------------

Notas: (±) Desvio padrão referente a duplicata analítica; (CONAMA) (*); valor limite para enquadramento de corpos hídricos e de emissão para descargas de águas residuais industriais em corpo hídrico receptor Classe II, de acordo com as Resoluções N° 357/2005⁽¹⁾ e 430/2011⁽²⁾ respectivamente; (CE) condutividade elétrica; (COT) carbono orgânico total; (pH) potencial Hidrogeniônico; (OD) oxigênio dissolvido; (DQO) demanda química de oxigênio; (DBO) demanda bioquímica de oxigênio; (SS) sólidos sedimentáveis; (ST) sólidos totais; (STF) sólidos totais fixos; (STV) sólidos totais voláteis; (SST) sólidos suspensos totais; (SSF) sólidos suspensos fixos; (SSV) sólidos suspensos voláteis; (SDT) sólidos dissolvidos totais; (SDV) sólidos dissolvidos voláteis; (Al) alumínio; (OG) óleos e graxas; (UNT) unidade nefelométrica de turbidez. (LAS) linear alquilbenzeno sulfonato.

Como pode ser visto na Tabela 10, os resultados referentes aos parâmetros físico-químicos DBO, fósforo total, nitrogênio, SS, SDT e surfactantes, estão em desacordo com os VMP estipulados na Resolução CONAMA N° 357/2009 e N°430/2011 para lançamento em corpo hídrico classes II e III. Para lançamento de efluentes provenientes de indústria química, em corpo hídrico classe III, a Resolução N° 070/2009, estipula um VMP de 300 mg L⁻¹ de DQO e 50 mg L⁻¹ de DBO para indústrias químicas, e neste caso, também em desacordo com a legislação. Destaca-se que, alguns parâmetros não possuem limites de emissão definidos pela legislação brasileira (absorvância, CE, DQO, OG, SDV, SSF, SST, SSV, ST, STF, STV), no entanto, é importante conhecer ao máximo a natureza dos compostos presentes no efluente, bem como sua complexidade.

O alto valor de DQO (14.848,67 ± 979,70) em comparação a DBO (269,00 ± 34,39) do efluente cosmético reflete uma quantidade elevada de matéria orgânica não biodegradável. No entanto, cabe ressaltar que as especificidades de formulação do produto cosmético permitem a identificação de valores elevados de DQO (11.423,00 ± 460,00) conforme relatado em estudo realizado por Aloui, Kchaou, Sayadi (2009), na caracterização do efluente cosmético de uma indústria localizada na Tunísia, ou ainda, discrepante, como o descrito por Reinehr et al. (2019), os quais obtiveram um valor de 1.042,19 ± 43,70 na caracterização de uma indústria cosmética localizada na região Sul do Brasil.

Por meio do índice de biodegradabilidade (DQO/DBO), a presença de matéria orgânica não biodegradável no efluente, foi confirmada. A relação DQO/DBO > 50,00 favorece a aplicação de tratamento físico-químico, pois valores elevados desta relação sugerem maior possibilidade de insucesso para o tratamento biológico, uma vez que a fração biodegradável, torna-se pequena (VON SPERLING, 2005).

A relação inversa (DBO/DQO), também pode ser aplicada. Neste caso, quanto mais próximo de zero for à relação, menor a biodegradabilidade deste efluente. A razão DBO/DQO < 0,02 corrobora o baixo índice de biodegradabilidade identificados na caracterização de efluente cosmético em estudos similares (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010; BOROSKI et al., 2009), os quais atribuíram este valor a presença de substâncias refratárias e consideradas de difícil degradação biológica. Neste sentido, tais resultados inferem o tratamento físico-químico para o efluente cosmético como sendo o mais adequado em comparação ao tratamento biológico.

Neste estudo, a análise de COT também foi realizada, por fornecer uma medida direta do teor de carbono, sem interferências, embora o limite legalmente permitido para

compostos orgânicos, seja expresso em termos de DQO. O valor $2.851,00 \pm 2.18 \text{ mg L}^{-1}$ referente ao COT, pode ser atribuído a possível presença de fenóis, os quais são compostos comumente presentes no efluente cosmético (PERDIGÓN- MELÓN et al., 2010)

Os OG em seu processo de decomposição reduzem o OD elevando a DBO e a DQO, causando alteração no ecossistema aquático (ABIHPEC, 2005). Na legislação brasileira, não existe limite estabelecido para esse parâmetro, no entanto, a recomendação é de que os OG sejam virtualmente ausentes em corpos hídricos para as classes I, II e III. Neste estudo, uma concentração de $0,19 \pm 0,06 \text{ mg L}^{-1}$ foi obtida. Monsalvo et al. (2014) relataram um valor de $1.700,00 \pm 300,00 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto Puyol et al. (2011) obtiveram concentração de OG igual a $2.000,00 \text{ mg L}^{-1}$. Quanto a CE, os autores Perdigón-Melón et al. (2010) e Monsalvo et al. (2014) relataram valores próximos a $894,00 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $900,00 \pm 0,10 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente.

O efluente cosmético sem tratamento apresentou valor de pH de acordo com os VMP pela Resolução N° 430/2011 do CONAMA, a qual determina que para lançamento em corpo hídrico receptor, classe II e III, deve estar entre 5,0 a 9,0. Boroski et al. (2009), relataram um pH inicial ótimo de 6,0 para o tratamento de efluente cosmético por EC, valor este próximo ao apresentado pelo efluente cosmético sem tratamento, utilizado nesta pesquisa que é igual a $5,77 \pm 0,20$.

O parâmetro de turbidez apresentou valor $< 100 \text{ UNT}$, em conformidade com os VMP estipulados pelas referidas Resoluções. Para o parâmetro cor aparente, o valor médio foi $485,4 \pm 3,15 \text{ uC}$. Reinehr et al. (2019), na análise de efluente cosmético de uma indústria localizada no Rio Grande do Sul, encontraram uma turbidez de $818,67 \pm 0,94 \text{ UNT}$ e cor aparente igual a $8.989,25 \pm 7,83 \text{ uC}$. Este resultado para o parâmetro cor aparente, pode estar relacionado ao conteúdo de sólidos e corantes sintéticos presentes no efluente (PUYOL et al., 2011; ABOUBARAKA; ABOELFETOH; EBEID, 2017).

Os parâmetros de CE, ST, STF, STV, SST, SSF, SSV e SDV não possuem VMP definidos nas Resoluções supracitadas. Contudo, ressalta-se que: (i) sólidos grosseiros e materiais flutuantes em geral, devem ser virtualmente ausentes (CONAMA, 2011); (ii) valores de CE superiores a $100,00 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicam que o ambiente está impactado (CETESB, 2009).

Na determinação de ST, Okada et al. (2013) identificaram uma concentração de $13,00 \pm 1,00 \text{ mg L}^{-1}$. Para a variável SST, um valor igual a $8.000,00 \pm 700,00 \text{ mg L}^{-1}$ foi

identificado por Monsalvo et al. (2014), enquanto Aloui, Kchaou e Sayadi (2009) e Bradai, Sayadi e Isoda (2009) relataram concentrações de $250,00 \pm 18,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $2.230,00 \pm 0,90 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

A concentração média de surfactantes aniônicos de $737,83 \pm 0,25 \text{ mg L}^{-1}$ está > 1.000 vezes acima do estabelecido pelas Resoluções do CONAMA N° 357/2005 e N° 430/2011, as quais estipulam um VMP de 0,2 e 0,5 mg L^{-1} para lançamento em corpo hídrico receptor, classes II e III, respectivamente. Friha et al. (2014) obtiveram uma concentração de surfactantes aniônicos de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que, para Karray et al. (2016), a concentração média obtida foi $2.926,80 \text{ mg L}^{-1}$. Estes dados reforçam a diversidade e flutuações existentes nas concentrações dos poluentes do efluente cosmético, resultantes de diferentes produtos fabricados (MONSALVO et al., 2014).

Para os parâmetros de nitrogênio total e fósforo total, a concentração média obtida foi $34,06 \pm 0,05$ e $0,111 \pm 0,03$, respectivamente. Ambos, se encontram em desacordo com o estipulado pela Resolução CONAMA N° 357/2005 que estabelece um VPM de $2,18 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$ e $0,10 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$, para rios Classe II. Contudo o parâmetro de fósforo total atende a referida Resolução para disposição em rios Classe III, pois o VMP definido é $0,15 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$. Considerando a disposição deste efluente em corpo hídrico receptor Classe II, é essencial minimizar o fenômeno de eutrofização por meio da remoção e/ou diminuição destes nutrientes (ZHAO et al., 2019).

Na caracterização do efluente de indústrias cosméticas localizadas na Tunísia, Aloui, Kchaou e Sayadi (2009) auferiram uma concentração de $3.148,00 \pm 36,00 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrogênio total, enquanto Bradai, Sayadi e Isoda (2009) identificaram uma concentração de $155,00 \text{ mg L}^{-1}$. Tais oscilações nas concentrações dos compostos analisados, podem ser atribuídas em função da diversidade de produtos fabricados.

Na análise de absorvância, além do efluente sem tratamento (pH inicial: 5,7), análises do efluente cosmético sem tratamento com o ajuste do pH, para atender diferentes condições iniciais (pH inicial = 2, 4, 6, 8 10), foram realizadas. O intuito destas modificações foi verificar se havia deslocamento do comprimento de onda (λ) de máxima absorção em diferentes condições de pH. Constatou-se que não houve deslocamento do λ e a máxima absorção ocorre em $\lambda - 350 \text{ nm}$ ($0,515 \pm 0,05 \text{ u.a}$), o qual corresponde aos grupos aromáticos conjugados (BOROSKI et al., 2009). O efluente cosmético caracterizado por Reinehr et al. (2019) apresentou valor próximo ($0,568 \pm 0,003 \text{ uA}$) para o mesmo comprimento de onda.

O valor médio de sulfato total ($141,411 \pm 0,25 \text{ mg L}^{-1}$) atendeu as Resoluções CONAMA, que estabelecem a concentração máxima de $250,00 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfato total em águas residuárias, para lançamento em corpos hídricos classes II e III.

Por meio da Tabela 10 e das pesquisas supracitadas, evidencia-se que a maioria dos estudos se concentram na caracterização de um reduzido número de parâmetros físico-químicos, com destaque para DQO, DBO, pH, turbidez, SST e OG.

Para conhecer o efluente cosmético utilizado na pesquisa de forma elementar, a concentração média do teor de metais foi determinada e pode ser observada na Tabela 11.

Tabela 11 – Teor de metais identificados no efluente cosmético sem tratamento.

Elemento	Concentração (mg L^{-1})	Desvio padrão (mg L^{-1})	Limite de Detecção (mg L^{-1})
Na	83,241	8,81	17,829
Mg	6,481	2,39	4,998
Al	2,01	0,003	1,95
S	32,761	0,214	0,226
K	1,958	0,033	0,052
Ca	10,075	0,044	0,031
Ti	0,033	0,008	0,017
Cr	0,016	0,005	0,011
Mn	0,054	0,005	0,01
Fe	0,98	0,007	0,008
Ni	0,022	0,003	0,006
Cu	0,015	0,003	0,006
Zn	0,111	0,003	0,006
Ga	50,42	0,035	0,006
As	0,084	0,002	0,003
Br	0,007	0,001	0,001
Sr	0,043	0,001	0,002
Pb	0,005	0,002	0,004

Na Tabela 11, verifica-se a presença de vários metais e ametais, incluindo os metais pesados, cuja densidade é cinco vezes maior que a densidade da água (ULLAH et al., 2013), no entanto, a baixas concentrações, próximos ao limite de detecção. Dentre os metais e ametais listados, cita-se a presença, em maior concentração de: Na, S, Ca, Mg e Ga. Mesmo os metais essenciais detectados, incluindo Na, K, Ca e Mg, quando presentes em maior concentração podem contribuir para a toxicidade do efluente (MELO et al., 2013).

Friha et al. (2014), identificaram na caracterização do efluente cosmético, íons metálicos similares aos deste estudo: Ca ($63,95 \text{ mg L}^{-1}$), K ($108,24 \text{ mg L}^{-1}$), Na ($263,5 \text{ mg L}^{-1}$), Mg (178 mg L^{-1}), Zn ($1,15 \text{ mg L}^{-1}$), Cr ($63,95 \text{ mg L}^{-1}$), porém em sua maioria, em concentrações superiores aos detectados neste estudo.

A presença de Al, embora tenha um VMP definido ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) pela Resolução N° 357/2005, apenas para fins de enquadramento de corpos hídricos e não para lançamento de águas residuais, é um parâmetro importante de monitoramento desta pesquisa, visto que o mesmo é tratado por EC com uso de eletrodos de sacrifício de Al, não sendo desejável fornecer ao efluente tratado uma concentração elevada deste metal.

Dentre os metais pesados encontrados no efluente cosmético, destaca-se que União europeia, por meio da Diretriz 76/768 / CEE de 1976, proibiu o uso dos metais pesados, Cd, Co, Cr, Ni e Pb, considerando-os como impurezas na preparação de cosméticos (CEE, 1976), devido especialmente a possível relação com a prevalência de câncer de mama quando usado cosméticos nas axilas (ULLAH et al., 2017).

4.1.2 Toxicidade

Os resultados obtidos no teste de sensibilidade, utilizando os microcrustáceos *Daphnia magna*, realizado previamente ao teste de toxicidade aguda, apresentou bons resultados de imobilidade sob concentração de $0,6$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sendo assim, os lotes de *Daphnia magna* estavam aptos para a realização dos testes de toxicidade aguda, conforme preconizado pela ABNT NBR N° 12.713 (ABNT, 2016), cuja faixa adequada da sensibilidade para *Daphnia magna* pode variar entre $0,6$ e $1,7 \text{ mg L}^{-1}$.

O teste de toxicidade aguda (Tabela 12) demonstrou que o efluente cosmético sem tratamento é tóxico para os organismos avaliados, pois apresentou um índice de imobilidade de 100% das *Daphnia magna* após 24 e 48 h de exposição ao efluente cosmético sem tratamento.

Tabela 12 - Teste de toxicidade aguda do efluente cosmético sem tratamento, com organismo teste *Daphnia magna*.

Efluente sem tratamento	Tempo dos testes (h)	Réplicas				Média de imobilidade	Índice de imobilidade (%)	Determinação qualitativa
		1		2				
		M	IM	M	IM			
Teste 1	24	0	10	0	10	10,00	100,00	Tóxico
Teste 2	48	0	10	0	10	10,00	100,00	Tóxico

Controle	24	10	0	10	0	0,00	0,00	Válido
	48	10	0	10	0	0,00	0,00	Válido

Notas: (M) organismos que apresentaram mobilidade; (IM) organismos que apresentaram imobilidade.

Observa-se na Tabela 12, que não ocorreu imobilidade dos microcrustáceos expostos no controle, desta forma, os resultados das análises puderam ser considerados válidos, pois a porcentagem dos organismos imóveis no controle foi inferior a 10% conforme indicado na ABNT NBR N° 12.713 (ABNT, 2016).

A toxicidade do efluente cosmético também foi estudada por Melo et al. (2013), que analisaram parâmetros físico-químicos e toxicológicos na entrada de três ETE. Os autores obtiveram para os testes de toxicidade aguda para *Daphnia*, elevada toxicidade deste efluente, a qual foi associada ao teor de SST, DBO, DQO e surfactantes presentes em elevadas concentrações.

Adicionalmente, testes de citotoxicidade do efluente cosmético com o indicador biológico *Allium cepa*, demonstraram complementarmente o potencial citotóxico do efluente cosmético (Tabela 13).

Tabela 13 - Teste de citotoxicidade do efluente cosmético sem tratamento com a utilização de *Allium cepa*.

Teste	Lâmina 1			Lâmina 2			Lâmina 3			IM _M (%)
	TCD	TCA	IM (%)	TCD	TCA	IM (%)	TCD	TCA	IM (%)	
Efluente sem tratamento	16	1.002	0,2	9	1.011	0,9	2	1.008	0,2	0,4
Controle	68	1.001	6,8	64	1.009	6,3	87	1.009	8,6	7,2

Notas: (ef) efluente; (TCD) total de células em divisão; (TCA) total de células analisadas; (IM) Índice mitótico; (IM_M) Índice mitótico médio.

Conforme apresentado na Tabela 13, o IM_M para o teste controle foi de 7,2%, e, portanto, foi possível contabilizar as células que estavam em interfase, bem como as fases mitóticas: prófase, metáfase, anáfase e telófase (Figura 5a).

Contatou-se ainda, que o IM_M referente ao efluente cosmético sem tratamento (0,4%) foi inferior ao IM_M controle. Segundo Smaka-Kincl et al. (1996), o decréscimo do IM_M é uma forma confiável de determinar a presença de substâncias citotóxicas, enquanto que um aumento do IM_M indica que houve uma indução da divisão celular, a qual pode ser considerada prejudicial às células, uma vez que pode levar ao aparecimento de tumorização nos seres vivos.

Desta forma, pode-se concluir que o efluente cosmético sem tratamento é citotóxico a espécie em estudo, pois indica anomalias mitóticas (Figura 5b), as quais podem ter sido ocasionadas devido a substâncias presentes no efluente cosmético sem tratamento, capazes de causar danos aos organismos expostos (LEME; MARIN-MORALES, 2009).

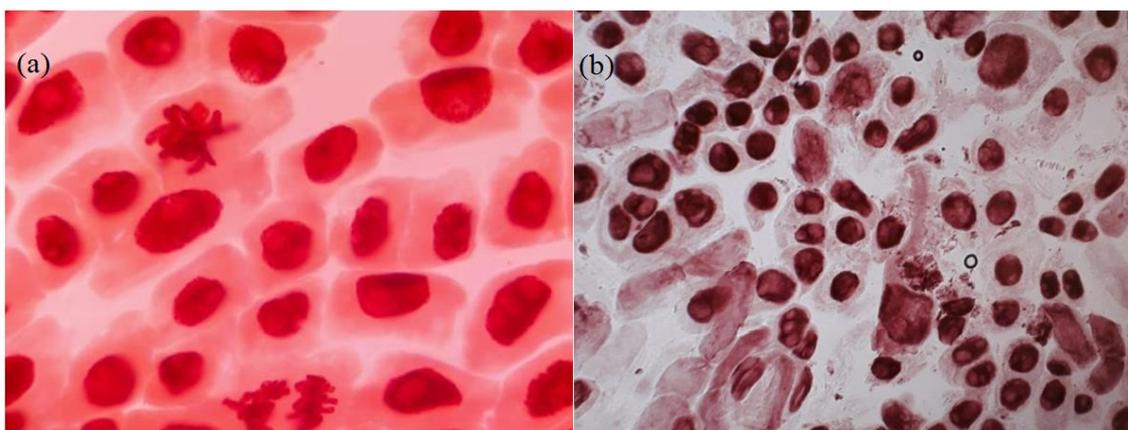


Figura 5 - Anomalias mitóticas do efluente cosmético sem tratamento causadas ao *Allium cepa* no teste de citotoxicidade.

Notas: (a) controle; (b) efluente cosmético sem tratamento.

Após a caracterização físico-química e de toxicidade do efluente cosmético, foi realizado os experimentos para estudo do tratamento do efluente cosmético pelo processo de EC utilizando REC-FAC.

4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2^{4-1}

Com o intuito de avaliar os efeitos das variáveis independentes, indicar as variáveis que devem ser incluídas no próximo planejamento e definir uma faixa de estudo para cada variável, o Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} , foi elaborado. Os resultados referentes à remoção e/ou diminuição das variáveis respostas turbidez, COT, DQO, expresso por meio da porcentagem de remoção do efluente tratado e concentração de Al residual em relação ao efluente cosmético sem tratamento, bem como a exatidão do método analítico podem ser averiguados na Tabela 14.

Na referida Tabela, encontram-se descritos os resultados de remoção média de DQO, turbidez e COT e concentração de Al residual de 12 ensaios, realizados

considerando quatro diferentes variáveis independentes: TDH (X_1), j (X_2), pH (X_3) e CE (X_4).

Tabela 14 - Eficiência do reator eletroquímico cilíndrico em fluxo ascendente contínuo no planejamento 2^{4-1} .

Ensaio	Variáveis independentes				Variáveis respostas (% Rem. e mg L ⁻¹ Al)			
	TDH	j	pH	CE	Turbidez	DQO	COT	Al
1	5,0	5,0	4,0	2.000	28,93±0,08	22,52±0,02	20,03±0,01	74,05±0,0
2	20,0	5,0	4,0	4.000	1,43±0,01	13,02±0,01	32,20±0,03	140,27±0,0
3	5,0	10,0	4,0	4.000	78,38±0,04	47,29±0,02	40,90±0,00	112,57±0,0
4	20,0	10,0	4,0	2.000	2,70±0,01	32,50±0,01	32,13±0,04	58,51±0,0
5	5,0	5,0	10,0	4.000	58,82±0,02	29,67±0,03	27,25±0,02	67,03±0,0
6	20,0	5,0	10,0	2.000	27,98±0,02	10,08±0,03	16,84±0,03	92,84±0,0
7	5,0	10,0	10,0	2.000	38,00±0,02	39,16±0,02	40,44±0,06	61,89±0,0
8	20,0	10,0	10,0	4.000	36,41±0,13	6,46±0,01	2,49±0,01	175,41±0,0
9	12,5	7,5	7,0	3.000	49,13±0,07	19,32±0,00	26,20±0,00	143,11±0,0
10	12,5	7,5	7,0	3.000	45,47±0,05	18,16±0,01	30,83±0,20	139,78±0,0
11	12,5	7,5	7,0	3.000	43,56±0,01	14,97±0,02	34,41±0,02	139,59±0,0
12	12,5	7,5	7,0	3.000	51,51±0,10	20,69±0,04	32,55±0,01	138,24±0,0

Notas: (±) desvio padrão referente a duplicata analítica; (j) densidade de corrente elétrica (mA cm^{-2}); (TDH) tempo de detenção hidráulico (min); (pH) potencial Hidrogeniônico, (CE) condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); (COT) Carbono Orgânico Total; (Rem.) Remoção.

Conforme apresentado na Tabela 14, os melhores resultados de eficiência do REC-FAC na diminuição simultânea das variáveis respostas, encontram-se no ensaio 3 (TDH: 5 min; j : 10,0 mA cm^{-2} ; pH: 4,0 e CE: 4.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$), proporcionando remoções de 78,38% de turbidez, 47,29% de DQO e 40,90 de COT.

O parâmetro físico turbidez, aponta para uma variabilidade entre os resultados, com eficiência de remoção que oscila de $1,43 \pm 0,01\%$ (TDH: 20 min; j : 5,0 mA cm^{-2} ; pH: 4,0 e CE: 4.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) para o ensaio 2, à $78,38 \pm 0,04\%$ (TDH: 5 min; j : 10,0 mA cm^{-2} ; pH: 4,0 e CE: 4.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) para o ensaio 3, mantendo uma remoção média de $47,42 \pm 3,57\%$ para ensaios centrais, 9 à 12 (TDH: 12,5 min; j : 7,5 mA cm^{-2} ; pH: 7,0 e CE: 3.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

Neste contexto, Reinehr et al. (2019) avaliaram a EC (batelada) para tratar efluente cosmético utilizando eletrodos de sacrifício de Fe e Al. Com uso de eletrodos de Al, relataram uma eficiência de remoção de turbidez que variou de 0% à 95,36% nas condições de j : 400,00 mA cm^{-2} , tempo de operação: 10,0 min e j : 1.000 mA cm^{-2} e 22, 5 min de tempo de operação, respectivamente. Observa-se que a maior porcentagem de remoção de turbidez obtida por Reinehr et al. (2019), possui valor próximo ao obtido no

ensaio 3 ($78,38 \pm 0,04\%$) deste estudo, com o REC-FAC operando a um menor tempo de tratamento (TDH: 5min) e menor densidade de corrente ($j: 10,0 \text{ mA cm}^{-2}$).

Na análise da variável DQO, verifica-se novamente, que a máxima eficiência de remoção, ocorreu no ensaio 3 (TDH: 5 min; $j: 10,0 \text{ mA cm}^{-2}$; pH: 4,0 e CE: $4.000 \mu\text{S cm}^{-1}$), com $47,29 \pm 0,02\%$, conforme já observado para variável resposta turbidez. No entanto, a menor eficiência de remoção $6,46 \pm 0,01\%$ foi identificada no ensaio 8 (TDH: 20 min; $j: 10,0 \text{ mA cm}^{-2}$; pH: 10,0 e CE: $4.000 \mu\text{S cm}^{-1}$). Mantendo uma média de remoção nos ensaios centrais (TDH: 12,5 min; $j: 7,5 \text{ mA cm}^{-2}$; pH: 7,0 e CE: $3.000 \mu\text{S cm}^{-1}$) de $18,28 \pm 2,44 \%$.

Em estudo similar com uso de EC combinada com TiO_2 , em reator batelada, Boroski et al. (2009) relataram remoção de 86% de DQO a uma densidade de corrente igual a $7.630,00 \text{ A cm}^{-2}$ e pH inicial 6,0 em tempo de reação de 90 minutos, bem superior ao tempo de 5 min (ensaio 3), no qual as melhores remoções das variáveis respostas obtidas no presente foram observadas.

Verifica-se que o aumento do TDH do reator REC-FAC não proporcionou melhorias na eficiência do tratamento do efluente cosmético. Esse comportamento pode estar mais relacionado a natureza dos contaminantes presentes no efluente cosmético (surfactantes, metais pesados, matéria orgânica e inorgânica, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, entre outros), do que ao tempo de permanência do efluente no reator. O aumento da eficiência REC-FAC no tratamento do efluente cosmético, associada a redução do TDH, poderá proporcionar redução nos custos operacional do sistema de tratamento do efluente cosmético com menor consumo energético.

Considerando a Tabela 14, verifica-se ainda, uma oscilação na remoção de COT entre $2,49 \pm 0,01$ (TDH: 20 min; $j: 10,0 \text{ mA cm}^{-2}$; pH: 10,0 e CE: $4.000 \mu\text{S cm}^{-1}$) à $40,90\%$ (TDH: 5,0 min; $j: 10,0 \text{ mA cm}^{-2}$; pH: 4,0 e CE: $4.000 \mu\text{S cm}^{-1}$) que correspondem aos ensaios 8 e 3 respectivamente. Tais valores, apresentaram concordância com os resultados de mínima e máxima eficiência de remoção referentes a análise de DQO. Estes resultados corroboram ainda, com estudo realizado por Bautista et al. (2007), os quais obtiveram valores de remoção entre 45% à 25°C e 60% à 50°C no tratamento de efluente cosmético por processo oxidativo, Fenton.

Na análise da concentração de Al residual, medida no efluente tratado no REC-FAC, constata-se que os ensaios 4 (TDH: 20 min; $j: 10,0 \text{ mA cm}^{-2}$; pH: 4,0 e CE: $2.000 \mu\text{S cm}^{-1}$) e 7 (TDH: 5 min; $j: 5,0 \text{ mA cm}^{-2}$; pH: 10,0 e CE: $2.000 \mu\text{S cm}^{-1}$)

apresentaram as menores concentrações. A máxima concentração de Al residual ($175,41 \text{ mg L}^{-1}$) foi observada no ensaio 8 (TDH: 20 min; j: $10,0 \text{ mA cm}^{-2}$; pH: 10,0 e CE: $4.000 \mu\text{S cm}^{-1}$). Embora não tenha um valor limite de emissão estipulado pela legislação, este parâmetro é importante para o monitoramento do REC-FAC, visto que a EC foi realizada com uso de eletrodos de sacrifício de Al, não sendo desejável fornecer ao efluente tratado uma concentração elevada deste metal.

Tais resultados e a comparação destes com a literatura, demonstram que o REC-FAC, pode ser uma alternativa viável para o tratamento do efluente cosmético, pois o reduzido TDH requerido pelo REC-FAC que operou em fluxo contínuo, por exemplo, é um indicio positivo do design proposto para este reator e representa um avanço, frente a trabalhos reportados na literatura.

4.2.1 Análise estatística do Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}

Na Figura 6, por meio do gráfico de Pareto, o efeito das variáveis independentes X_1 , X_2 , X_3 e X_4 , podem ser observados nas remoções de DQO, COT, turbidez e concentração de Al residual em três níveis distintos (-1, 0, 1). Em sequência, por meio da estimativa de regressão, as variáveis independentes significativas a 90% ($p < 0,10$) foram consideradas e os efeitos analisados (Tabela 15).

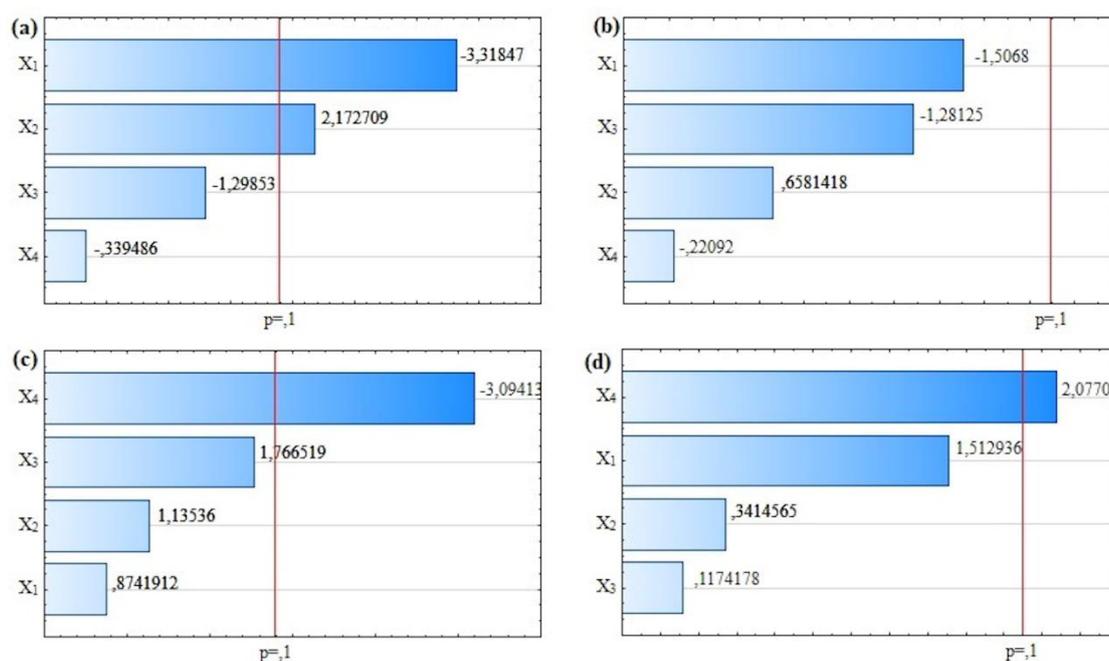


Figura 6 - Efeito das variáveis independentes a 90% de confiança ($p < 0,10$).

Notas: Gráfico de Pareto de efeitos padronizados; porcentagem de remoção das variáveis respostas: (a) demanda química de oxigênio; (b) carbono orgânico total; (c) turbidez; (d) concentração de Al residual; (X₁) tempo de detenção hidráulico; (X₂) densidade de corrente elétrica; (X₃) potencial Hidrogeniônico; (X₄) condutividade elétrica;

Tabela 15 - Estimativa dos efeitos das variáveis independentes utilizadas no Planejamento Fatorial Fracionado 2⁴¹.

DQO	Efeitos	Erro Padrão	t (7)	p – valor
	22,8200	2,354708	9,69120	0,000026
X ₁	-19,1404	5,767832	-3,31847	0,012792
X ₂	12,5318	5,767832	2,17271	0,066351
X ₃	-7,4897	5,767832	-1,29853	0,235244
X ₄	-1,9581	5,767832	-0,33949	0,744202
Turbidez	Efeitos	Erro Padrão	t (7)	p – valor
	38,5268	4,47326	8,61268	0,000057
X ₁	-33,9030	10,95721	-3,09413	0,017466
X ₂	9,5787	10,95721	0,87419	0,411001
X ₃	12,4404	10,95721	1,13536	0,293599
X ₄	19,3561	10,95721	1,76652	0,120648
Al	Efeitos	Erro Padrão	t (7)	p – valor
	111,9414	10,21922	10,95401	0,000012
X ₁	37,8716	25,03188	1,51294	0,174059
X ₂	8,5473	25,03188	0,34146	0,742781
X ₃	2,9392	25,03188	0,11742	0,909827
X ₄	51,9932	25,03188	2,07708	0,076414
COT	Efeitos	Erro Padrão	t (7)	p – valor
	28,0221	3,045684	9,20061	0,000037
X ₁	-11,2413	7,460371	-1,50680	0,175589
X ₂	4,9100	7,460371	0,65814	0,531488
X ₃	-9,5586	7,460371	-1,28125	0,240914
X ₄	-1,6481	7,460371	-0,22092	0,831460

Notas: (X₁) tempo de detenção hidráulico; (X₂) densidade de corrente elétrica; (X₃) pH (X₄) CE; (DQO) demanda química de oxigênio; (COT) carbono orgânico total; (t) graus de liberdade.

O p-valor das variáveis X₁ (TDH) e X₂ (j) mostrou-se estatisticamente significativas a 90 % (p < 0,10), para a variável resposta DQO (Tabela 15). O efeito negativo para a variável X₁, sugere uma diminuição do TDH para uma maior remoção da matéria orgânica. O contrário é observado para variável X₂, pois o efeito positivo sugere que ao aumentar a j poderá ocorrer uma maior geração de íons metálicos, importantes para a coagulação, e também um aumento na geração de microbolhas, que são

responsáveis pela flotação do lodo (BENER et al., 2019).

Os efeitos de sinais opostos observados para os fatores, quando comparados a diferentes respostas, sugerem que pode haver margem para otimizar a tecnologia de EC considerando as configurações do REC-FAC aplicado ao tratamento do efluente cosmético, e alcançar um equilíbrio entre TDH e j, de modo a manter a eficiência de tratamento.

Para variável turbidez, apenas X_1 se mostrou estaticamente significativa a 90% ($p < 0,10$). Observa-se uma coerência para esta variável independente, pois os efeitos dos fatores foram negativos, isto é, houve uma diminuição nas respostas das variáveis turbidez e DQO, com a diminuição do TDH.

Na concentração de Al residual, o X_4 (CE) apresentou um efeito significativo positivo, ou seja, com alteração do nível -1 para o +1, houve aumento na geração de íons metálicos e conseqüentemente na concentração de Al residual após o tratamento por EC. O fato de a CE ter sido significativa apenas para a concentração residual de Al, indica que este fator não é um limitante para as respostas que determinam a eficiência do tratamento, como a remoção de DQO, turbidez e COT. Assim, possivelmente bons resultados seriam obtidos com valores abaixo de $2.000 \mu\text{S cm}^{-1}$, utilizado no nível -1 do Planejamento Fatorial Fracionado desta pesquisa para a variável X_4 , com as vantagens de reduzir os custos com a adição do NaCl, além de minimizar a concentração de Al residual.

Quanto ao parâmetro operacional pH inicial (X_3), nenhum efeito significativo foi observado nas respostas analisadas. Esse comportamento pode ser considerado uma vantagem para o processo, pois dispensa o uso de produtos químicos para o ajuste do pH inicial, favorece a utilização do efluente in natura para o tratamento, facilita a operacionalização do processo e contribui para minimização dos custos inerentes a tecnologia. Boroski et al. (2009) relataram um pH inicial ótimo igual a 6,0 para tratar efluente cosmético, similar ao pH do efluente cosmético sem tratamento utilizado nesta pesquisa, que é igual a 5,7. Conseqüentemente, é razoável concluir que um pH 6,0 pode ser selecionado como o pH inicial ideal, para experimentos subsequentes.

Embora remoções de até 40% tenham sido alcançadas (Tabela 14) para variável resposta COT, nenhuma das variáveis independentes (X_1 , X_2 , X_3 , X_4) se mostrou significativa a um nível de 90% de confiança (p - valor $<0,10$) para o intervalo de estudo analisado (Tabela 15) utilizando o REC-FAC. Tal resultado, infere na ampliação do intervalo de estudo e/ ou aprofundamento do conhecimento dos processos envolvidos no

REC-FAC, especialmente as condições de mistura e diferentes densidades de corrente aplicadas, nos pares de eletrodos externos e internos.

Finalmente, por meio da análise simultânea dos efeitos apresentados na Tabela 15, constatou-se que:

(a) para a variável X_1 , mesmo que um efeito significativo negativo tenha sido obtido, indicando que uma maior remoção de matéria orgânica poderia ser alcançada com a diminuição do TDH, optou-se por manter o intervalo de estudo com um TDH mínimo de 5 min. Tal decisão, foi embasada em dados de estudos similares, os quais relataram tempos de tratamento ideais maiores que 5 min para tratar efluente cosmético, utilizando EC com uso de eletrodos de sacrifício de Al (REINHER et al., 2019; BOROSKI et al., 2009).

(b) para a variável X_2 , embora um efeito significativo positivo tenha sido observado, sugerindo que ao aumentar a j a remoção da matéria orgânica seria maior, optou-se por não ampliar o intervalo de estudo, de modo a manter uma boa eficiência de tratamento ao menor custo possível. Adicionalmente, a ampliação deste intervalo de estudo, poderia causar uma geração excessiva de íons metálicos e consequentemente uma concentração de Al residual elevada no efluente tratado.

(c) para X_4 , a última variável independente significativa identificada, a análise dos efeitos permitiu concluir que, por apresentar efeito significativo positivo apenas para concentração de Al residual, as demais respostas (DQO e turbidez) não seriam afetadas pela ampliação do intervalo de estudo e, portanto, não seria necessário modificá-la.

Assim, optou-se por transformar os limites de estudo do Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} (+1 e -1) em pontos axiais do DCCR (+1,68 e -1,68), realizando uma interpolação para obtenção dos novos valores fatoriais (+1 e -1) sem a necessidade de ampliação da faixa de estudo. Desse modo, o DCCR foi gerado considerando o intervalo de estudos do Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} e com base nas variáveis independentes significativas, identificadas na Tabela 15 supracitada, sendo elas: TDH, j e CE.

4.3 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL – DCCR

Na análise dos resultados da Tabela 15, realizado de acordo com o Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} , constatou-se que as variáveis independentes X_1 (TDH), X_2 (j) e

X₃ (CE) obtiveram efeitos significativos a 90% ($p < 0,10$), no tratamento do efluente cosmético por REC-FAC.

A variável pH não teve efeito significativo para a faixa de valores propostas, no entanto, com base nos resultados da Tabela 15 e na literatura (BOROSKI et al., 2009; REINEHR et al., 2019), optou-se então por fixar o pH em 6,0 para todos os ensaios da matriz DCCR.

O DCCR 2³, com 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 4 repetições no ponto central, totalizando 18 ensaios, foi elaborado para que o REC-FAC pudesse ser otimizado. Os resultados da eficiência do REC-FAC com uso de eletrodos de sacrifício de Al e cátodo de grafite, podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16 - Eficiência da EC contínua em REC-FAC com uso de eletrodos de sacrifício de Al e cátodo de grafite com base no DCCR 2³.

Ensaio	Variáveis independentes			Variáveis respostas		
	X ₁	X ₂	X ₃	% Rem. DQO	% Rem. Turbidez	[] Al (mg L ⁻¹)
1	-1	-1	-1	55,46 ± 3,12	35,96 ± 1,17	104,00 ± 5,00
2	1	-1	-1	85,77 ± 4,32	43,86 ± 3,19	142,22 ± 6,09
3	-1	1	-1	12,03 ± 0,19	41,48 ± 2,12	96,44 ± 4,34
4	1	1	-1	9,94 ± 1,12	39,35 ± 2,47	121,78 ± 2,12
5	-1	-1	1	59,04 ± 3,10	-0,38 ± 0,05	97,33 ± 3,98
6	1	-1	1	9,04 ± 0,42	57,27 ± 4,97	71,56 ± 2,10
7	-1	1	1	35,78 ± 1,22	2,26 ± 0,12	100,89 ± 2,33
8	1	1	1	6,46 ± 0,65	12,28 ± 1,08	63,56 ± 1,25
9	-1,68	0	0	8,15 ± 0,00	42,23 ± 1,54	84,44 ± 3,13
10	1,68	0	0	36,08 ± 2,16	56,77 ± 5,13	66,67 ± 2,44
11	0	-1,68	0	4,12 ± 0,22	33,98 ± 3,41	90,22 ± 4,21
12	0	1,68	0	6,66 ± 0,85	-11,40 ± 1,13	128,44 ± 4,35
13	0	0	-1,68	56,93 ± 2,61	50,25 ± 2,56	100,00 ± 2,76
14	0	0	1,68	6,96 ± 0,55	-22,93 ± 5,34	72,44 ± 2,12
15	0	0	0	15,50 ± 0,22	29,20 ± 2,21	107,56 ± 5,95
16	0	0	0	14,91 ± 0,46	21,18 ± 0,12	120,89 ± 6,12
17	0	0	0	12,92 ± 1,14	20,68 ± 1,78	122,22 ± 5,34
18	0	0	0	23,06 ± 2,89	24,69 ± 2,19	101,78 ± 4,45

Notas: (X₁) tempo de detenção hidráulico; (X₂) densidade de corrente elétrica; (X₃) condutividade elétrica; (COT) carbono orgânico total; (% Rem.) remoção.

Considerando os resultados da Tabela 16, observa-se que a máxima eficiência de remoção da variável resposta DQO atingiu 85,77 ± 4,32% nas condições de TDH: 20 min; j: 6,01 mA cm⁻² e CE: 2.404,76 µS cm⁻¹.

Remoções semelhantes de DQO foram observadas por Reinehr et al. (2019), utilizando reator de EC batelada para tratar efluente cosmético. Nas condições de tempo de reação de 22,5 min, j: 10.000 mA cm⁻² e pH: 5,38, removeram 66,12%.

Para a variável resposta turbidez, observa-se a máxima remoção alcançada foi igual a $57,27 \pm 4,97\%$ no ensaio 6, com condições operacionais de TDH: 16,96 min; j: $6,01 \text{ mA cm}^{-2}$ e CE: $3.595,24 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$. No entanto, ressalta-se a baixa concentração inicial da turbidez no efluente cosmético sem tratamento ($94,05 \pm 1,86$), o que pode dificultar a obtenção de elevados percentuais de remoção.

Boroski et al. (2009) combinaram EC com fotocatalise heterogênea (TiO_2) para tratar efluente cosmético e farmacêutico e relataram remoção de 91% de turbidez a uma densidade de corrente igual a 7.630 mA cm^{-2} e pH 6,0, entretanto, um elevado tempo de reação de 90 min foi necessário, se comparado ao utilizado no ensaio 6 (TDH: 16,96 min).

Embora a eficiência na remoção de contaminantes do efluente tende a ser maior, à medida que a densidade da corrente aumenta, em virtude da dissolução do ânodo, juntamente com os flocos de hidróxido de metal (DARBAN et al., 2020), bons resultados de remoção de DQO e turbidez, foram obtidos neste estudo (ensaio 2), a baixas densidades de correntes elétricas, quando comparados a literatura (BOROSKI et al., 2009; REINEHR et al., 2019). Tal fato, pode estar relacionado a geometria do reator, design e área de superfície ativa dos eletrodos, bem como o modo de operação contínuo, projetados para o REC-FAC. Tais características, influenciam a geração de coagulante, a taxa de produção de bolhas e o tamanho e crescimento dos flocos (YAZDANBAKHSI et al., 2015), que afetam a hidrodinâmica e conseqüentemente eficiência da EC (EMAMJOMEH, SIVAKUMAR, 2009).

Além disso, uma menor densidade de corrente elétrica está diretamente relacionada ao um menor consumo dos eletrodos e de energia elétrica e, portanto, um menor custo operacional pode ser esperado.

Na análise da concentração de Al residual, constata-se que o ensaio 2 (TDH: 20 min; j: $6,01 \text{ mA cm}^{-2}$ e CE: $2.404,76 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) apresentou a maior concentração, igual $142,22 \pm 6,09 \text{ mg L}^{-1}$. A mínima concentração de Al residual, igual a $63,56 \text{ mg L}^{-1}$, foi observada no ensaio 8 (TDH: 16,96 min; j: $8,99 \text{ mA cm}^{-2}$ e CE: $3.595,24 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$).

De acordo com Garcia-Segura et al., (2017), efluentes tratados por EC, tendem a apresentar altas concentrações de íons metálicos em função dos eletrodos de sacrifício utilizados. Zongo et al. (2009) constaram que, no tratamento de efluente têxtil, a redução da turbidez e da DQO ocorria rapidamente para quantidades mais altas de Al, com remoção total de turbidez a uma concentração de 200 mg L^{-1} de alumínio residual,

superior ao valor máximo encontrado neste estudo ($142,22 \pm 6,09 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$). No entanto, mesmo não havendo um limite de emissão para o Al, estipulado pela legislação brasileira, compreende-se que a sua concentração no efluente requer atenção e por isso, este fator de estudo, serviu como um limitante para as condições ótimas globais.

Além disso, como eletrodos de sacrifício de Al foram utilizados no REC-FAC, sua determinação é essencial para o monitoramento do tratamento proposto nesta pesquisa, visto que não é desejável fornecer ao efluente tratado uma concentração elevada deste metal.

4.3.1 Análise estatística do Delineamento Composto Central Rotacional 2³

Após a realização do tratamento do efluente cosmético por meio do REC-FAC, os resultados obtidos dos parâmetros analíticos referentes à DQO, turbidez e concentração de Al residual foram analisadas por meio de: (a) gráficos de dispersão; (b) gráficos de Pareto; (c) ANOVA; e por fim, (d) a desejabilidade global foi aplicada e a tecnologia de EC otimizada, nas condições de estudo consideradas nesta pesquisa.

Nas Figuras 7, 8 e 9 é possível observar a correlação entre os valores observados e os previstos para remoção das variáveis respostas DQO, turbidez e concentração de Al residual, respectivamente.

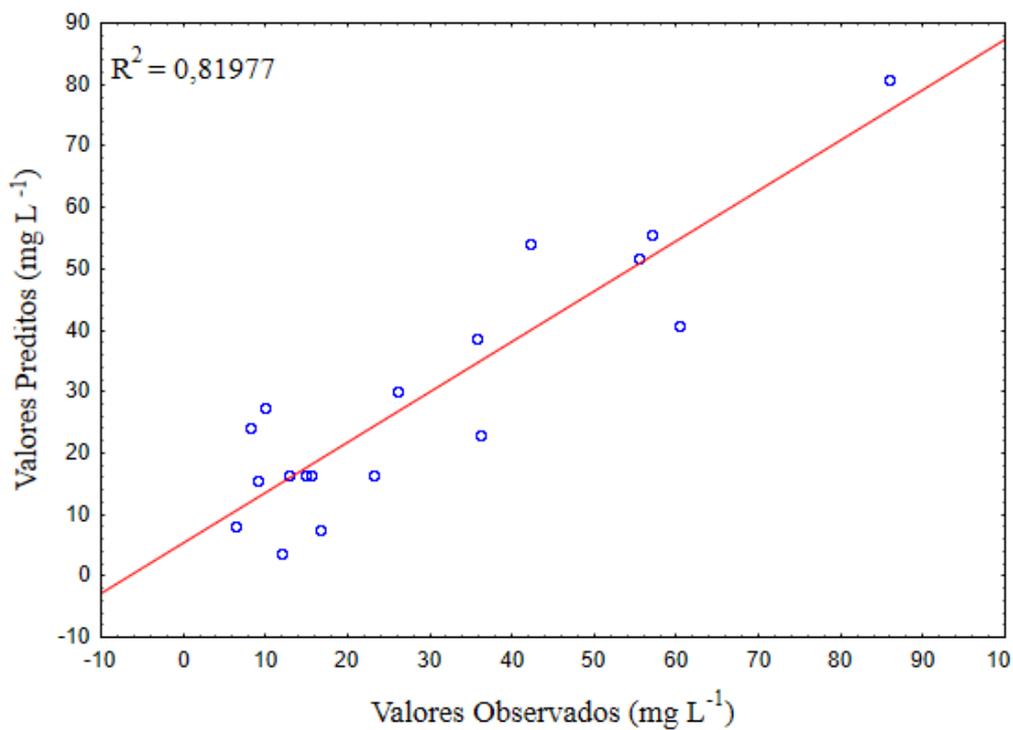


Figura 7 - Correlação entre os valores observados e previstos para a variável resposta DQO.

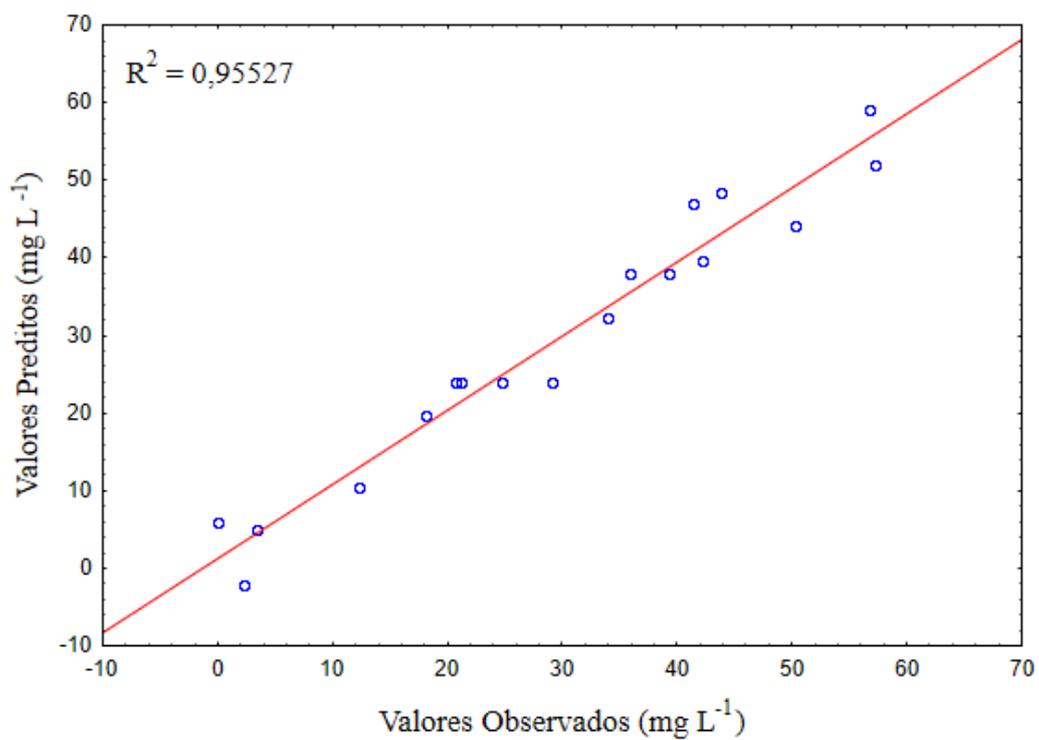


Figura 8 - Correlação entre os valores observados e previstos para a variável resposta turbidez.

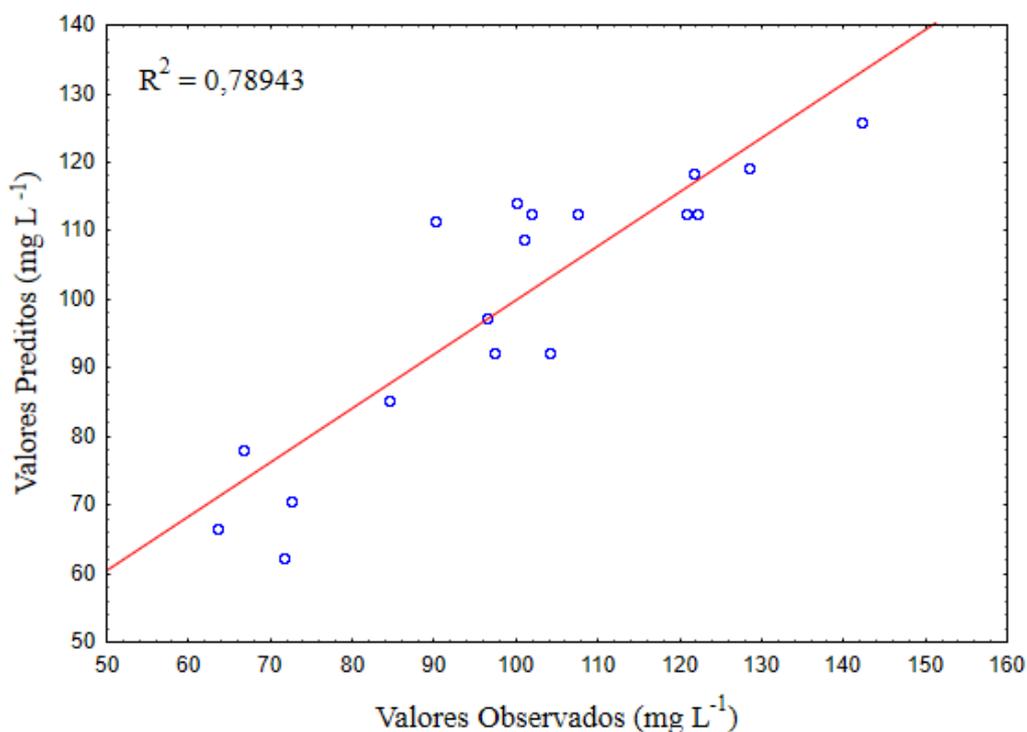


Figura 9 - Correlação entre os valores observados e previstos para a variável resposta concentração de Al.

Os valores obtidos pelo modelo matemático e os observados em experimentos mostraram pouca dispersão (Figuras 7, 8 e 9), o que pode ser considerado um indício de um bom ajuste do modelo para os dados experimentais, pois a dispersão está diretamente relacionada com a correlação entre os dados fornecidos e os dados experimentais.

Posteriormente, gráficos de Pareto foram gerados a fim de verificar as variáveis independentes significativas no intervalo de 95% de confiança ($p < 0,05$) do DCCR 2³ proposto, sobre as respostas DQO, turbidez e concentração de Al residual consideradas. Os resultados podem ser observados nas Figuras 10, 11 e 12.

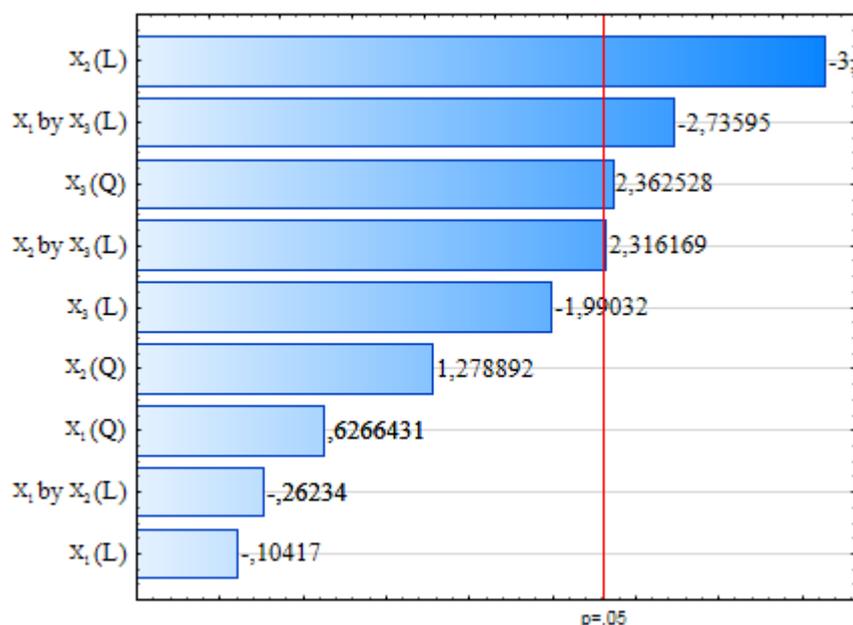


Figura 10 - Efeito das variáveis independentes a 95% de confiança ($p < 0,05$) para a variável resposta DQO.

Notas: (TDH) tempo de detenção hidráulico; (X_1) tempo de detenção hidráulico; (X_2) densidade de corrente elétrica; (j) densidade de corrente elétrica; (X_3) condutividade elétrica; (L) termos lineares; (Q) termos quadráticos.

Na análise dos efeitos das variáveis independentes sobre as variáveis respostas DQO, turbidez e concentração de Al residual, respectivamente, os efeitos positivos implicam que o parâmetro origina um ganho nas respostas do processo, enquanto o sinal negativo implica em um déficit.

O aumento na porcentagem de remoção da variável DQO é explicado pelo efeito significativo resultante da diminuição da densidade de corrente em termos lineares. A interação entre TDH e CE e densidade de corrente e CE, também possuem efeito significativo na redução da DQO do efluente cosmético (Figura 10).

O efeito negativo da densidade de corrente elétrica no desempenho da remoção de DQO pode estar relacionado a geometria e hidrodinâmica do reator contínuo proposto, uma vez que o fluxo ascendente, influencia no desempenho do processo da EC em termos de velocidade de reações, dosagem de coagulantes, produção de bolhas, interação do coagulante com o efluente, minimizando zonas mortas, crescimento dos flocos e posterior flotação, para eliminação dos poluentes (EMAMJOMEH, SIVAKUMAR, 2009; BASSALA et al., 2017).

Assim, mesmo a menores densidades de corrente, ainda ocorreria um desempenho satisfatório dessas reações no interior do REC-FAC. A interação entre TDH e CE e densidade de corrente e CE, também possuem efeito significativo na redução da DQO do efluente cosmético e, de acordo com Mores et al. (2016), a interação entre TDH e densidade de corrente, determinam a eficiência de remoção do poluente.

Além disso, a elevada concentração inicial de DQO no efluente cosmético sem tratamento ($14.848,67 \text{ mg L}^{-1}$), aliada ao tempo de contato do efluente com os íons de Al gerados, pode favorecer o aumento e crescimento dos flocos e posterior arraste, garantido pelo fluxo de escoamento, gerando um efluente de melhor qualidade.

Na Figura 11, observa-se o efeito das variáveis independentes a 95% de confiança ($p < 0,05$) para a variável resposta turbidez.

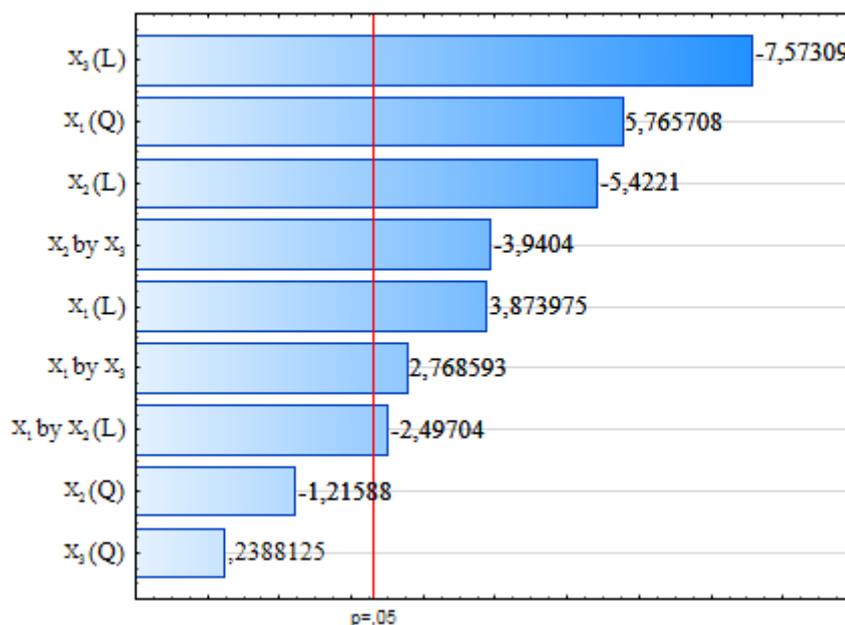


Figura 11 - Efeito das variáveis independentes a 95% de confiança ($p < 0,05$) para a variável resposta turbidez.

Notas: (TDH) tempo de detenção hidráulico; (X_1) tempo de detenção hidráulico; (X_2) densidade de corrente elétrica; (j) densidade de corrente elétrica; (X_3) condutividade elétrica; (L) termos lineares; (Q) termos quadráticos.

Observa-se na Figura 11, que o TDH e a interação entre TDH e CE, apresentaram efeito significativo positivo na redução da turbidez do efluente cosmético. Tal resultado infere que um aumento no TDH é necessário para uma maior remoção de turbidez.

O contrário é observado para CE, j e a interação entre ambas em termos lineares, bem como a interação entre TDH e densidade de corrente, pois ao apresentar efeito

significativo negativo, uma redução na remoção de turbidez foi observada com a diminuição destas variáveis.

Tal resultado infere que um aumento no TDH é necessário para uma maior remoção de turbidez. O contrário é observado para CE, densidade de corrente e a interação entre ambas, bem como a interação entre TDH e densidade de corrente, pois ao apresentar efeito significativo negativo, uma redução na remoção de turbidez foi observada com a diminuição destas variáveis.

O TDH define o tempo de contato entre as partículas de poluentes e o contaminante e juntamente com a densidade de corrente elétrica, são os parâmetros mais importantes para controlar as reações que ocorrem no reator em fluxo contínuo, uma vez que determinam a concentração de Al^{3+} gerado no ânodo, a quantidade de OH produzida no cátodo e, portanto, a taxa de geração de hidróxidos de alumínio no REC-FAC (MORES et al., 2016). Os baixos valores de TDH (5-20 min) e densidade de corrente elétrica (5-10 mA cm^{-2}) adotados neste estudo, aliados a baixa concentração inicial de turbidez no efluente cosmético sem tratamento (94,05 mg L^{-1}), podem ter influenciado na eficiência reduzida e/ou nula de turbidez (Tabela 16).

Complementarmente, o fato de o TDH ter efeito significativo positivo na remoção da turbidez e os demais fatores negativos, pode ser um indício de que os íons de alumínio estejam disponíveis, no entanto, um TDH maior, iria favorecer a probabilidade do choque entre as partículas dos poluentes a serem removidos e os íons, formando os flocos. Além disso, um TDH maior, portanto, com velocidade de escoamento menor, favorece a formação dos flocos, que ficariam com maior dimensão e poderiam arrastar outras partículas nesse processo, favorecendo a flotação.

Na Figura 12, o efeito das variáveis independentes a 95% de confiança ($p < 0,05$) para a variável resposta concentração de Al residual, pode ser observada.

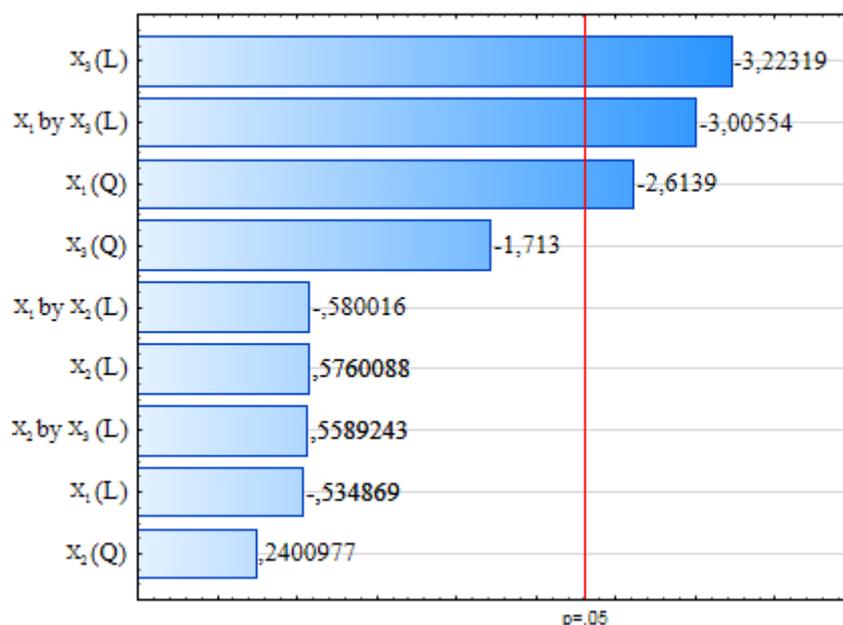


Figura 12 - Efeito das variáveis independentes a 95% de confiança ($p < 0,05$) para a variável resposta concentração de Al residual.

Notas: (TDH) tempo de detenção hidráulico; (X_1) tempo de detenção hidráulico; (X_2) densidade de corrente elétrica; (j) densidade de corrente elétrica; (X_3) condutividade elétrica; (L) termos lineares; (Q) termos quadráticos.

Na concentração de Al residual (Figura 12), a CE e a sua interação com TDH em termos lineares apresentaram efeito significativo negativo, ou seja, com alteração do nível +1 para o -1, houve diminuição na geração dos íons metálicos e consequentemente na concentração de Al residual.

Considerando que a CE teve efeito negativo sobre a remoção da DQO, e também sobre a concentração residual do alumínio, isto pode ser um indicativo que apesar da CE ser relatada na literatura como um importante fator para a eletrocoagulação (CHEN et al., 2004; HAKIZIMANA et al., 2017; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2020), talvez a faixa de valores utilizadas neste trabalho tenha sido muito elevada. Isto fornece um indicativo de que melhores resultados sejam alcançados pelo tratamento, quando esse fator é fixado em um valor próximo aos menores valores avaliados nesse estudo.

Na Tabela 17, é possível observar o p- valor de todas as respostas. Salienta-se que, por apresentar um p- valor próximo a 0,05, a variável CE em termo linear (L) e quadrático (Q), foi considerada como significativa na ANOVA das respostas DQO e Al residual, respectivamente.

Tabela 17 - Estimativa dos efeitos das variáveis independentes utilizadas no DCCR 2³.

DQO	Efeitos	Erro Padrão	t (8)	p- valor
Média	16,4760	7,023828	2,34572	0,046994
(1)X ₁ (L)	-0,8001	7,617900	-0,10503	0,918934
X ₁ (Q)	4,9700	7,923725	0,62723	0,547986
(2) X ₂ (L)	-27,7286	7,617900	-3,63993	0,006590*
X ₂ (Q)	10,1254	7,923725	1,27786	0,237127
(3) X ₃ (L)	-15,1556	7,617900	-1,98947	0,081840*
X ₃ (Q)	18,7149	7,923725	2,36188	0,045823*
1L by 2L	-2,6089	9,948873	-0,26223	0,799771
1L by 3L	-27,2080	9,948873	-2,73479	0,025655*
2L by 3L	23,0335	9,948873	2,31518	0,049289
Turbidez	Efeitos	Erro Padrão	t (8)	p – valor
Média	23,9472	2,768252	8,65065	0,000025*
(1)X ₁ (L)	11,6365	3,002389	3,87574	0,004703*
X ₁ (Q)	18,0078	3,122922	5,76634	0,000421*
(2) X ₂ (L)	-16,2860	3,002389	-5,42435	0,000628*
X ₂ (Q)	-3,8060	3,122922	-1,21874	0,257658
(3) X ₃ (L)	-22,7454	3,002389	-7,57576	0,000064*
X ₃ (Q)	0,7364	3,122922	0,23581	0,819505
1L by 2L	-9,7945	3,921079	-2,49792	0,037062*
1L by 3L	10,8597	3,921079	2,76957	0,024313*
2L by 3L	-15,4561	3,921079	-3,94179	0,004285
Al residual	Efeitos	Erro Padrão	t (8)	p – valor
Média	112,5714	7,44132	15,12788	0,000000
(1)X ₁ (L)	-4,3126	8,07070	-0,53435	0,607624
X ₁ (Q)	-21,9232	8,39470	-2,61155	0,031056*
(2) X ₂ (L)	4,6566	8,07070	0,57697	0,579829
X ₂ (Q)	2,0123	8,39470	0,23971	0,816580
(3) X ₃ (L)	-26,0032	8,07070	-3,22193	0,012204*
X ₃ (Q)	-14,3646	8,39470	-1,71115	0,125417*
1L by 2L	-6,1111	10,54023	-0,57979	0,578015
1L by 3L	-31,6667	10,54023	-3,00436	0,016959*
*2L by 3L	5,8889	10,54023	0,55871	0,591653

Notas: (*) Parâmetros operacionais em termos lineares ou quadráticos, considerados na na ANOVA e posterior otimização por meio da desejabilidade global; (X₁) tempo de detenção hidráulico; (X₂) densidade de corrente elétrica; (X₃) CE; (t) graus de liberdade;

Para obtenção dos modelos matemáticos correspondentes as variáveis respostas e posterior otimização das variáveis independentes TDH, j e CE para fins de se obter a

máxima remoção de DQO (Eq. 14) e turbidez (Eq. 15) e menor concentração de Al residual (Eq. 16), foram considerados somente os termos significativos a 95% de confiança (Tabela 17) e os demais termos desconsiderados dos modelos, tiveram suas contribuições incorporadas aos resíduos.

$$\begin{aligned} \% \text{Rem. DQO} = & 23,1842 - 138642x_2 - 7,5778x_3 + 8,0558x_3^2 - \\ & 13,6040 x_1x_3 + 11,5167 x_2x_3 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \% \text{Rem. Turbidez} = & 22,5831 + 5,8182x_1 + 9,2686x_1^2 - 8,1430x_2 - \\ & 11,3727x_3 - 4,8973x_1x_2 + 5,4299x_1x_3 - 7,7280x_2x_3 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{Concentração Al residual} = & 113,6520 - 11,1713x_1^2 - 13,0016x_3 - 7,3920x_3^2 - \\ & 15,8333 x_1x_2 \end{aligned} \quad (16)$$

Adicionalmente, a eficiência do REC-FAC, foram estudadas pelos modelos, compostos pelos termos de F e p na ANOVA, conforme Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados da ANOVA para as equações de regressão obtidas.

Fonte de Variação	de	SQ	GL	MQ	F.		p - valor
					Calculado	Tabelado	
DQO							
Regressão		6.829,801	5	1.365,960	8,407	3,106	1,28E-03
Resíduos		1.949,695	12	162,475			
Total		8.779,496	17				
Turbidez							
Regressão		5.204,326	7	743,475	24,834	3,135	1,49E-05
Resíduos		299,383	10	29,938			
Total		5.503,709	17				
Al residual							
Regressão		6.677,885	4	1.669,471	10,476	3,179	5,11E-04
Resíduos		2.071,769	13	159,367			
Total		8.749,654	17				

Notas: (SQ) soma dos quadrados; (GL) graus de liberdade; (MQ) média da soma dos quadrados dos erros; (DQO) demanda química de oxigênio; (Al) alumínio.

Observa-se na Tabela 18, que os p-valor das variáveis X_1 , X_2 e X_3 mostraram-se estatisticamente significativas a 95 % ($p < 0,05$), para as três variáveis respostas: DQO, turbidez e concentração de Al residual. O coeficiente de correlação (R^2) obtidos em cada modelo foram: R^2 : 0,78, R^2 : 0,95 e R^2 : 0,75, para DQO, turbidez e concentração de Al residual, respectivamente e expressam a qualidade do ajuste.

Com base nos resultados da ANOVA, os valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ e o $p\text{-valor} < 0,05$ admitiram que os termos dos modelos são significativos a um nível de confiança de 95% (AMANI-GHADIM et al., 2013).

De acordo com Box et al. (1978), para que uma regressão seja não apenas significativa, mas também útil para fins preditivos, a relação de $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ deve ser superior a três. Contudo, mesmo quando a falta de ajuste para fins preditivos é identificada, como para o modelo que prevê a remoção de DQO ($F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}} < 3$), o p – valor foi menor que 0,05, o que mostra a significância do fator (KHAMPARIA, JASPAL, 2017).

Ao contrário de Box et al. (1978), outros autores (KUMAR et al., 2009; AMANI-GHADIM et al., 2013), sugerem que o modelo de regressão já é capaz de prever os resultados experimentais adequadamente se o valor de F calculado for maior que o F tabelado e o p – valor for menor que 0.05, confirmando que o modelo, além de significativo é preditivo, como o encontrado neste estudo.

Assim sendo, utilizou-se o método Desejabilidade Global, para determinar as melhores condições de ajuste do tratamento de efluente cosmético no REC-FAC, a fim de obter os valores operacionais ótimos de maneira global, para as variáveis independentes (X_1 , X_2 e X_3), e simultânea para múltiplas respostas (DQO, turbidez e concentração de Al residual).

4.3.1.1 Otimização e validação do modelo de Desejabilidade Global

A otimização por meio da desejabilidade global (Eq.8), foi baseada na seleção da meta de nível máximo para a remoção das respostas DQO e turbidez (Eq.9) e mínimo para concentração do Al residual (Eq.10).

Com base nas equações supracitadas, as condições ideais foram definidas como, X_1 : 5 min, X_2 : 5 mA cm⁻² e X_3 : 2.000 µS cm⁻¹. O projeto mostra boa concordância e alta correlação entre o valor real e as quantidades previstas de remoção das variáveis respostas DQO, turbidez e concentração de Al residual e revelam a adequação dos modelos para descrever a relação entre as variáveis independentes X_1 , X_2 , X_3 e as variáveis respostas, conforme Tabela 19.

Tabela 19 - Validação do modelo de desejabilidade global.

Parâmetros	% Remoção Prevista	% Remoção Real
DQO (mg L ⁻¹)	72,31	61,96 ± 2,17
Turbidez (UNT)	51,91	44,71 ± 0,72
	Concentração Prevista (mg L⁻¹)	Concentração real (mg L⁻¹)
Al residual (mg L ⁻¹)	39,27	33,54 ± 1,82

Notas: (±) Desvio padrão referente a triplicata analítica; (DQO) demanda química de oxigênio; (UNT) unidade nefelométrica de turbidez; (Al) alumínio.

Os resultados previstos para a remoção da DQO e turbidez no REC-FAC e determinados por meio da desejabilidade global, corroboraram com os valores experimentais, conforme apresentado na Tabela 19.

4.3.2 Caracterização do efluente cosmético tratado nas condições operacionais ótimas

O efluente cosmético tratado no REC-FAC sob condições operacionais ótimas, foi novamente analisado por meio da caracterização físico-química dos parâmetros de interesse, e análise de toxicidade com indicador *Daphnia Magna*. Complementarmente, a quantificação e análise elementar do lodo gerado no REC-FAC, operando em condições ótimas, também foi realizada.

4.3.2.1 Identificação dos metais no efluente tratado e lodo gerado

Após uso do REC-FAC para tratar o efluente cosmético, procedeu-se com a análise para identificação e determinação da concentração dos metais presentes no efluente tratado e o lodo gerado nas condições operacionais ótimas, com auxílio do TXRF. Os resultados podem ser averiguados na Tabela 20.

Tabela 20 - Comparação entre a concentração média do teor de metais identificados no efluente cosmético sem tratamento e no efluente cosmético tratado e lodo gerado nas condições ótimas

Elemento	Efluente sem tratamento			Efluente tratado nas condições otimizadas			Lodo gerado nas condições otimizadas		
	Concentração (mg L ⁻¹)	DP (mg L ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	DP (mg L ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	DP (mg L ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)
Na	83,241	8,810	17,829	107,348	14,454	28,328	19,965	6,936	14,236
Mg	6,481	2,390	4,998	-	-	7,567	-	-	3,842
Al	0,049	0,001	1,95	33,539	1,826	3,16	9,80	0,804	1,456
S	32,761	0,214	0,226	17,992	0,611	0,52	12,194	0,171	0,16
K	1,958	0,033	0,052	2,142	0,056	0,073	1,187	0,03	0,038
Ca	10,075	0,044	0,031	7,703	0,071	0,042	2,177	0,028	0,023
Ti	0,033	0,008	0,017	0,068	0,011	0,021	0,019	0,006	0,012
Cr	0,016	0,005	0,011	-	-	0,013	-	-	0,008
Cl	2,98	0,001	0,012	36,52	0,289	0,225	1,306	0,066	0,11
Mn	0,054	0,005	0,01	0,028	0,006	0,012	0,011	0,003	0,007
Fe	0,98	0,007	0,008	0,883	0,012	0,009	0,314	0,006	0,005
Ni	0,022	0,003	0,006	0,022	0,003	0,006	0,007	0,002	0,004
Cu	0,015	0,003	0,006	0,062	0,004	0,007	0,01	0,002	0,004
Zn	0,111	0,003	0,006	0,74	0,009	0,008	0,02	0,002	0,005
Ga	50,42	0,035	0,006	5,231	0,022	0,008	6,758	0,017	0,005
As	0,084	0,002	0,003	0,008	0,002	0,004	-	-	0,002
Br	0,007	0,001	0,001	0,02	0,002	0,003	0,003	0,001	0,001
Sr	0,043	0,001	0,002	0,022	0,002	0,004	0,002	0,001	0,002
Pb	0,005	0,002	0,004	-	-	0,005	-	-	0,002

Notas: (DP) Desvio padrão; (LD) limite de detecção.

Conforme Tabela 20, verifica-se um incremento na concentração de alguns metais para o efluente cosmético tratado nas condições otimizadas. O Na passou de $83,24 \pm 8,81 \text{ mg L}^{-1}$ para $107,35 \pm 14,54 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto o Cl passou de $02,98 \pm 0,00 \text{ mg L}^{-1}$ para $36,52 \pm 02,89 \text{ mg L}^{-1}$. Tais aumentos, eram esperados e podem ser explicados pela adição de NaCl ao efluente cosmético, afim de atender as condições de CE estipulada na otimização do REC-FAC ($2.000 \mu\text{S cm}^{-1}$). No entanto, a adição de NaCl também contribui para diminuição no consumo de energia devido ao aumento da condutividade (CHEN et al., 2004).

O teor de Al, passou de $0,049 \pm 0,00 14,54 \text{ mg L}^{-1}$ para $33,54 \pm 1,83 14,54 \text{ mg L}^{-1}$ e se deve a utilização dos eletrodos de sacrifício de Al no REC-FAC. Esse aumento, havia sido previsto por meio de modelo estatístico validado na Tabela 18.

Neste estudo, a quantidade de lodo produzido após 5 min de TDH, j: 5 mA cm^{-2} e $2.000 \mu\text{S cm}^{-1}$ de CE foi igual a 140 mg L^{-1} . Este resíduo foi então, analisado no TXRF e de acordo com a Tabela 20, os metais presentes em maior concentração são: Na, Al e S, $19,965 \pm 6,94 \text{ mg L}^{-1}$, e $9,80 \pm 0,804 \text{ mg L}^{-1}$, $12,194 \pm 0,171 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente. Resultados similares, quanto a composição, foram relatados na literatura.

Bener et al. (2019), analisaram o lodo decorrente da EC com uso de eletrodos de Al (j: $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$; pH inicial:5) para tratar efluente têxtil. De acordo com os resultados, a quantidade de lodo gerado, nestas condições, foi igual a 350 mg L^{-1} e incluiu principalmente Al, O, C, Mg e Ca.

Para Roa Morales et al (2014), os elementos C, O, Al, Ca, S e Cl apresentaram maior concentração, tanto no lodo produzido na EC (eletrodos de Al), quanto na coagulação química, com sulfato e hidróxido de Al, para tratar efluente têxtil.

Elazzouzi et al. (2018) verificaram que a composição do lodo decorrente da EC com eletrodos de Al, para tratar esgotos, era formada principalmente por Al, C, O e P. No entanto, uma produção de 1.500 mg L^{-1} de lodo foi gerada, após 6 min de tratamento a uma densidade de corrente igual a 20 mA cm^{-2} . Valor este, próximo ao obtido por Kobya et al. (2016), que foi igual a 1.100 mg L^{-1} de lodo, operando na mesma densidade de corrente (20 mA cm^{-2}).

Considerando a presença de diferentes elementos, um gerenciamento adequado do lodo é necessário, para minimizar possíveis problemas na destinação final e manter uma segurança ambiental (SINGH et al., 2016). A presença de metais e ametais, são um indicio de que o valor de aquecimento do lodo é alto, viabilizando seu uso como briquetes de combustível em fornos, e, após combustão, suas cinzas podem ser utilizadas para fins

de construção (SINGH et al., 2016; ZAIED et al., 2020), destinações alternativas ao usualmente praticado, que concerne na disposição em aterros sanitários.

De acordo com Kushwaha, Srivastava e Mall (2010), o lodo gerado na EC pode ser seco e reutilizado como combustível em caldeiras e incineradores. Golder e Ray (2006), confirmaram que os hidróxidos metálicos, retirados do lodo gerado na EC, podem ser utilizados para remoção de outros poluentes das águas residuais, após calcinação. Nesse contexto, Aragaw (2020) testou a utilização do óxido de ferro, obtido após calcinação, do lodo gerado na EC com eletrodos de ferro, e obteve sucesso na remoção de 28 corantes vermelhos de solução aquosa.

Wei et al. (2018), afirmam que o descarte e gerenciamento de lodo são um grande desafio no tratamento de águas residuais, sendo responsáveis por mais da metade do custo total em um sistema de tratamento. Nesse contexto, verifica-se no estudo de Drogui et al. (2008), que os custos de disposição do lodo residual, decorrente da EC aplicada para o tratamento de uma mistura de águas residuais diversas (abatedouros, processamento de cereais, processamento de carnes, bebidas) incluindo transporte (sem custos de secagem) foram estimados em CAN \$ 60,00 t⁻¹ de resíduos (aproximadamente R\$237,60 t⁻¹), assumindo neste caso, que os resíduos não eram perigosos.

Singh et al. (2016), relataram que o custo estimado de transporte e descarte de lodo, gerado durante a EC, aplicada no tratamento de efluentes farmacêuticos, foi igual a US \$ 61,00 t⁻¹ (aproximadamente R\$308,05 t⁻¹).

Para tratar efluente proveniente do processamento de metais, Demirbas e Kobya (2017) testaram os tratamentos por coagulação química e EC. Na coagulação química, para uma dosagem ideal de 500 mg L⁻¹ de coagulante (AlCl₃) e pH 6,5, ocorreu uma remoção de 96% de DQO e 80% de COT e uma produção de 280 mg L⁻¹ de lodo. Para EC, na melhor condição operacional a 80 A m⁻², pH 5,0 e 25 min de tratamento, uma remoção de 94% de DQO e 83% de COT, e uma produção de lodo igual a 82 mg L⁻¹.

O conhecimento da qualidade e quantidade de lodo produzidos durante a EC é de suma importância para o descarte e/ou disposição final (UN; AYTAC, 2013). Embora seja produzida uma menor quantidade de lodo em comparação a outros tratamentos, como a coagulação química (KHANDEGAR; SAHORA, 2013; NAJE et al., 2016b, MOUSSA et al., 2016), e normalmente menos tóxico, pois não há uso de produtos químicos extras (ZAIED et al., 2020), as concentrações de íons de alumínio no efluente e no lodo, devem ser consideradas, para um gerenciamento adequado e disposição segura no meio ambiente (GARCIA- SEGURA et al., 2017).

Complementarmente, salienta-se as vantagens na utilização da EC, frente a coagulação química por exemplo, usualmente utilizada em ETE, pois uma vez que o lodo tem o mesmo destino em ambos os tratamentos (aterro sanitário), gerar uma menor quantidade é vantajoso tanto sob o ponto de vista econômico, uma vez que o custo com a disposição do lodo é calculado em massa ou volume de lodo a ser depositado, como ambiental, já que ajuda a prolongar a vida útil do aterro.

4.3.2.2 Parâmetros físico-químicos

A caracterização físico-química de parâmetros de interesse adicionais, além dos considerados como respostas deste estudo (turbidez e DQO), foi realizada para o efluente cosmético tratado no REC-FAC em condições operacionais ideais. Os resultados estão descritos na Tabela 21.

Tabela 21 - Caracterização físico -química de parâmetros de interesse após tratamento por REC-FAC em condições operacionais ótimas.

Parâmetros	Efluente cosmético sem tratamento	Efluente tratado em condições operacionais ótimas
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	0,11± 0,03	<0,11
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	34,06± 0,05	5,38
SS (mL L ⁻¹ h ⁻¹)	1,9 ± 0,00	<1,0 ± 0,00
ST (mg L ⁻¹)	1.574, 00 ± 10,00	951,22 ± 2,65
STF (mg L ⁻¹)	323,00 ± 3,06	298,22 ± 4,09
STV (mg L ⁻¹)	1.251,00 ± 9,26	653,00 ± 8,33
SST (mg L ⁻¹)	28,00 ± 2,36	24,00 ± 1,16
SSF (mg L ⁻¹)	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
SSV (mg L ⁻¹)	28,00 ± 2,36	24,00 ± 1,16
SST (mg L ⁻¹)	1.546,00 ± 0,00	927,22 ± 11,13
SDF (mg L ⁻¹)	323,00 ± 0,00	298,22 ± 9,16
SDV (mg L ⁻¹)	1.223, 00 ± 0,00	629,00 ± 8,89
Sulfato Total (mg L ⁻¹)	141,41± 0,25	137,82 ± 0,00
Surfactantes LAS (mg L ⁻¹)	737,83± 0,25	532,16 ± 0,00

Notas: (±) Desvio padrão referente a triplicata analítica; (SS) sólidos sedimentáveis; (ST) sólidos totais; (STF) sólidos totais fixos; (STV) sólidos totais voláteis; (SST) sólidos suspensos totais; (SSF) sólidos suspensos fixos; (SSV) sólidos suspensos voláteis; (SST) sólidos dissolvidos totais; (SDV) sólidos dissolvidos voláteis; (Al) alumínio; (OG) óleos e graxas; (UNT) unidade nefelométrica de turbidez. (LAS) linear alquilbenzeno sulfonato.

Os resultados mostraram que o REC-FAC, operando em condições otimizadas, promoveu uma diminuição na concentração de todos os parâmetros analisados, com redução de 27,87% de surfactantes, 84,20% de nitrogênio total e 39,57% de sólidos totais. Os resultados corroboram com estudos relatados na literatura.

Boroski et al. (2009) obtiveram uma remoção de 24% de nitrogênio do efluente cosmético, utilizando EC-TiO₂ em condições ideais (eletrodos de Fe, pH inicial:6, 90 min, 763 A m⁻²).

Bradai et al. (2012) removeram 43% de surfactantes do efluente cosmético, por meio de processo físico-químico de coagulação-floculação, usando cal e sulfato de alumina em condições ideais de pH igual 7,02 e dosagem de coagulante de 4,011g L⁻¹.

Aloui et al. (2009) obtiveram remoção <12% e >98% para nitrogênio e surfactantes respectivamente, no tratamento de efluente cosmético, por meio da tecnologia combinada de EC-Fenton com uso de eletrodos de Fe, nas condições de: 60 min de tratamento, pH: 12,5 e densidade de corrente elétrica igual a 2,5 A dm⁻².

Melo et al. (2013) observaram uma redução de 9,0 % do teor de sólidos totais e 22% de sólidos suspensos totais, do efluente cosmético tratado por ETE e os correlacionaram com a toxicidade do efluente (MELO et al., 2018).

De acordo com Aloui, Kchaou e Sayadi (2009), águas residuais contendo uma grande quantidade de surfactantes e DQO, a exemplo de efluente cosmético, não podem ser facilmente tratadas nem por processos físico-químicos convencionais nem processos biológicos.

Contudo, o REC-FAC apresentou uma remoção importante para as variáveis respostas deste estudo: DQO e turbidez, com 61,96% e 44,71%, respectivamente. O desempenho deste reator de EC pode ser explicado pela combinação de vários fatores (BASSALA et al., 2017), dentre os quais destaca-se: (i) a superfície ativa dos eletrodos que propicia a formação de uma quantidade significativa de coagulantes; (ii) a disposição dos eletrodos no reator, que favorece uma distribuição mais uniforme do coagulante, minimizando a possibilidade de zonas mortas; (iii) o dispersor instalado na base do reator, o qual evitou que o efluente cosmético tivesse um caminho preferencial dentro do reator, o que poderia resultar em diferentes TDH para o mesmo escoamento e, por fim (iv) a geometria do reator, visto que, uma vez que há flotação, reatores de fluxo contínuo cuja geometria favorecem o fluxo ascendente, podem ter melhores resultados em termos de remoção de partículas contaminantes.

4.3.2.3 Toxicidade aguda

Para o efluente cosmético tratado nas condições otimizadas, procedeu-se ainda, com análise de toxicidade aguda, utilizando o organismo indicador *Daphnia Magna*. Os resultados estão descritos na Tabela 22.

Tabela 22 - Teste de toxicidade aguda do efluente cosmético tratado com organismo *Daphnia Magna*.

Efluente tratado (%)	FTd	Réplicas				Determinação qualitativa
		1		2		
		IM	M	IM	M	
100	1	10	0	10	0	Toxico
50	2	10	0	10	0	Toxico
25	4	8	2	8	1	Toxico
12,5	8	8	2	8	4	Toxico
6,2	16	5	5	5	7	Toxico
3,1	32	0	10	0	10	Não tóxico

Note: (FTd) Fator de toxicidade aguda para *Daphnia magna*; (M) organismos que apresentaram mobilidade; (IM) organismos que apresentaram imobilidade.

No estado do Paraná, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA), por meio da Resolução N° 70 de 2009, estabelece que efluentes provenientes de indústria química, somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que apresentem, FTd para *Daphnia Magna* ≤ 8 (12,5%). Verifica-se na Tabela 22, que o efluente tratado, apresentou-se como não tóxico para FTd igual a 32 (3,1 %), não atendendo a referida legislação.

Conforme Melo et al. (2018), este resultado pode estar relacionado à presença dos parâmetros físicos e químicos residuais de DBO, DQO, sólidos totais em suspensão e surfactantes e que podem ser apontados como principais responsáveis pela elevada toxicidade aguda em efluentes cosméticos.

Compreende-se que a toxicidade aguda no efluente cosmético tratado por EC requer atenção e de acordo com Melo et al. (2013), um pós tratamento, pode ser a alternativa para o lançamento de efluente cosmético não tóxico ao corpo hídrico. Portanto, para eliminar e/ou diminuir a toxicidade aguda do efluente cosmético tratado por EC no REC-FAC, sugere o uso de um tratamento combinado de polimento.

4.3.3 Estimativa de custo operacional nas condições otimizadas

Para as condições ideais de TDH de 5 min, j : 5 mA cm^{-2} e CE $2.000 \mu\text{S cm}^{-1}$, o consumo de energia e o consumo do eletrodo, bem como o custo operacional total foram calculados, de acordo com as Equações 11, 12 e 13. A estimativa de custo operacional pode ser conferida na Tabela 23.

Tabela 23 - Custo operacional do REC-FAC nas condições otimizadas.

Eletrodos	U (V)	I (A)	V (m³)	t (s)	MW (g/mol)	Z	C_{energia} (kWh/m³)	C_{eletrodo} (kg/m³)	Custo Operacional (R\$/m³)
Cilíndrico de Al	8.4	1,48	0,0013857	300	27	3	0,745	0,030	0,83
Tarugo de Al	5.6	0,31	0,0013857	300	27	3	0,104	0,006	0,13
Total							0,849	0,036	0,96

Notas: (U) tensão; (I) corrente elétrica; (V) volume do efluente tratado; (t) tempo de detenção hidráulico; (MW) massa molar do alumínio; (Z) Número de mols envolvidos na reação.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 23, verifica-se que o consumo de energia foi equivalente a $0,849 \text{ kWh m}^{-3}$ e o consumo de eletrodo foi igual a $0,036 \text{ kg m}^{-3}$. Finalmente, o custo operacional para tratar o efluente cosmético no REC-FAC, operando nas condições otimizadas de TDH (5 min), j (5 mA cm^{-2}) e CE ($2.000 \mu\text{S cm}^{-1}$) foi de R\$ 0,96 por m^3 . Na literatura, diferentes valores foram relatados. Considera-se conversões de moedas estrangeiras para o real, conforme cotações do dia 13 de junho de 2020.

Um valor superior, foi obtido por Bener et al. (2019), com um custo operacional $1,5 \text{ \$ m}^{-3}$ (aproximadamente $7,57 \text{ R\$ m}^{-3}$) para tratar efluente têxtil por EC em reator batelada, com uso de eletrodos de Al, nas condições ideais de j igual a 25 mA cm^{-2} , tempo de tratamento de 120 min e pH 5,0.

Kobyia, Omwene e Ukundimana (2019) estudaram os custos operacionais do tratamento de águas residuárias resultantes do processamento de metais por um reator de EC contínuo. Em condições ótimas de operação, com tempo de EC: 40 min, TDH: 70 min e j : 90 A m^{-2} , os custos operacionais para eletrodos de Fe e Al foram $3,09 \text{ \$ m}^{-3}$ (aproximadamente $15,60 \text{ R\$ m}^{-3}$).

Singh, Goyal e Mondal (2019) avaliaram a remoção simultânea de arsênio e fluoreto de solução sintética por EC contínua com uso de eletrodos de Al. O custo operacional em condições ideais de pH inicial: 7,0, distância entre eletrodos de 1 cm, j

igual a 10 A m^{-2} , concentração de NaCl: $0,71 \text{ g L}^{-1}$, fluxo de $0,88 \text{ L h}^{-1}$ e TDH de 95 min, foi igual a $0,358 \text{ \$ m}^{-3}$ (aproximadamente $1,80 \text{ R\$ m}^{-3}$).

Para Priya e Jeyanthi (2019), o custo da EC em reator batelada, com uso de eletrodos de Al, para o tratar efluentes de água de lavagem de automóveis foi estimado em $386,01 \text{ INR m}^{-3}$ (aproximadamente $23,52 \text{ R\$ m}^{-3}$), nas condições otimizadas de distância entre os eletrodos de 5 cm, j de 25 A m^{-2} , tempo de reação de 40 min e pH 6,0.

De acordo com Bassala et al. (2017), operando em condições experimentais ótimas de j igual a $0,65 \text{ A m}^{-2}$, carga de $0,59 \text{ m}^{-3}$ e pH inicial de 6,0, para tratar efluente lácteo por EC em reator batelada, com uso de eletrodos de Al, o custo operacional foi igual a $0,026 \text{ \$ m}^{-3}$ (aproximadamente $0,13 \text{ R\$ m}^{-3}$).

Para Garcia- Segura et al. (2017), os custos operacionais decorrentes da EC são muito menores quando comparados a tecnologias convencionais de tratamento e segundo Song et al. (2017), reatores de EC em fluxo contínuo, em geral, são mais econômicos do que reatores que operam em batelada.

Embora a comparação dos custos da EC aplicada no tratamento de águas residuais diversas possa ser irracional devido às diferentes condições operacionais, uma análise com estudos similares é importante para contribuir com a compreensão a respeito da EC, uma vez que a implantação desta tecnologia e ampliação para escala real, depende da sua relação custo-benefício (KOBYA et al., 2020; HAKIZIMANA et al., 2017).

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, a caracterização do efluente cosmético sem tratamento apresentou relação DBO/DQO $< 0,02$, demonstrando a necessidade de tratamento físico-químico devido à baixa biodegradabilidade, em consonância com o apresentado na literatura para este tipo de efluente. Constatou-se ainda, por meio dos testes de toxicidade aguda e citotoxicidade com os organismos *Daphnia magna* e *Allium cepa* respectivamente, que o efluente cosmético sem tratamento é tóxico aos organismos testes corroborando com a necessidade de tratamento prévio ao lançamento destes efluentes em corpos hídricos.

Assim sendo, o tratamento de efluente cosmético foi realizado por um REC-FAC, com eletrodos cilíndricos de Al e cátodo de grafite. Não há relatos na literatura da utilização de reator em fluxo contínuo, com eletrodos cilíndricos de Al e cátodo de grafite, aplicados no tratamento de efluentes cosméticos. Desse modo, efeitos de vários parâmetros operacionais do REC-FAC: j, TDH, pH inicial e CE na eficiência de remoção das variáveis resposta, DQO, COT, turbidez e concentração de Al residual foram estudadas preliminarmente, por meio de um Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} .

Verificou-se por meio da estimativa dos efeitos, que as variáveis independentes TDH, j e CE, foram significantes para o intervalo de estudo proposto pelo Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} , ao nível de 90% confiança (p - valor $< 0,10$). A análise estatística inferiu que para uma maior remoção de DQO e turbidez e diminuição da concentração de Al residual no efluente tratado, o TDH poderia ser reduzido e uma maior densidade de corrente poderia ser aplicada.

A CE apresentou um efeito significativo positivo apenas para a concentração de Al residual, indicando que este fator não é um limitante para as respostas que determinam a qualidade do tratamento, como a remoção de DQO, turbidez e COT.

O fato de o pH inicial não ser significativo (p- valor $< 0,10$) e a CE se apresentar significativa apenas para a concentração de Al residual, viabilizou a utilização do efluente in natura nas condições de tratamento estudadas posteriormente. Assim, um DCCR 2^3 que considerou apenas os parâmetros operacionais significativos (j, TDH e CE), a fim de otimizar o REC- FAC foi realizada.

O DCCR empregado como delineamento experimental foi bem-sucedido, e associado a ANOVA para análise dos resultados, foram fundamentais para afirmar com confiabilidade estatística a significância das variáveis independentes TDH, densidade de

corrente elétrica e CE, e garantir o ajuste dos modelos de regressão para a máxima remoção de DQO e turbidez e menor concentração de alumínio residual.

Aos resultados do DCCR 2³ a função de desejabilidade global, considerando os efeitos significativos no intervalo de 95% de confiança (p -valor $< 0,05$) foi aplicada e identificou-se os valores ótimos de tratamento das variáveis independentes, sendo estes: TDH (5 min), j (5 mA cm⁻²) e CE (2.000 μS cm⁻¹) para o REC-FAC.

A partir das condições otimizadas, acima supracitadas, o REC-FAC promoveu a remoção de 61,96% de DQO, 44,71% de turbidez, fornecendo uma concentração de $33,54 \pm 1,82$ mg L⁻¹ de Al residual ao efluente tratado, com um custo operacional relacionado, igual a 0,96 R\$ m⁻³. Contudo, não obteve êxito na eliminação da toxicidade aguda do efluente, apesar dos aspectos positivos em termos de tratabilidade das variáveis respostas.

O REC-FAC é um projeto complexo, que abrange a geometria da célula eletrolítica, dos eletrodos e o modo de alimentação e condições de mistura. Tais características podem afetar condições operacionais, como a distribuição da densidade de corrente, além de influenciar condições de sedimentação ou flotação das partículas de poluentes e, portanto, interferir na remoção destas partículas do efluente cosmético tratado.

O reduzido TDH e densidade de corrente elétrica requerido pelo reator que operou em fluxo contínuo, é um indicio positivo do design proposto e representa um avanço, frente a trabalhos reportados na literatura. Desse modo, estes resultados encorajam a aplicabilidade da tecnologia da EC no REC-FAC, como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes da indústria cosmética.

REFERÊNCIAS

ABIHPEC. Associação Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmética. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – Por uma Produção Mais Limpa**. São Paulo, 2005.

_____. Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**. São Paulo, 2010. Disponível em: <www.crq4.org.br/downloads/higiene.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2019.

_____. Associação Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmética. **Anuário 2016**. São Paulo, 2016. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/institucional/publicacoes/anuario-abihpec/>>. Acesso em: 31 de 31 out. 2018.

_____. Associação Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmética. **Panorama do Setor 2018**. São Paulo, 2018. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2018/>> Acesso em: 31 out. 2018.

_____. Associação Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmética. **Anuário ABIHPEC 2018**. São Paulo, 2018. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/anuario-2018-flip/mobile/index.html#p=56>>. Acesso em: 19 fev. 2019.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12713: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda: Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera)**. 4. ed. Rio de Janeiro, 2016.

ABOUBARAKA, A.E.; ABOELFETO, E.F.; EBEID, E.M. Coagulation effectiveness of graphene oxide for the removal of turbidity from raw surface water, **Chemosphere**, v.181, p. 738–746, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.137>.

ALLOUI, 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. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.009>.

AMMAR S. H.; AKBAR A. S. Oilfield produced water treatment in internal-loop airlift reactor using electrocoagulation/flotation technique. **Energy, Resources and Environmental Technology**, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.020>.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Tarifas vigentes por Estado**. 2020. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/493.htm>> Acesso em: 13 Jun. 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução geral do Colegiado (RDC) nº 07 de 10 de fevereiro de 2015**. Diário Oficial [da] União Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, 11 de fevereiro de 2015. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2867685/RDC_07_2015_.pdf/. Acesso em: 31 de outubro de 2018.

AMANI-GHADIM, A. R., ABER, S., OLAD, A., ASHASSI-SORKHABI, H. Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions. **Chem. Eng. and Proces.** 64, 68–78, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.10.012>.

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22^a ed. Washington, USA. APHA-AWWA-WEF, 2012. Disponível em: <<https://www.standardmethods.org>>. Acesso em: 20 de fev. 2019.

ARAGAW, T. A. Utilizations of electro-coagulated sludge from wastewater treatment plant data as an adsorbent for direct red 28 dye removal. **Data in Brief**, v.28, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104848>.

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. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.004>.

BASHIR, M. J.K.; ISA, M. H.; KUTTY, S. R. M.; AWANG, Z. B.; AZIZ, H. A.; MOHAJERI, S.; FAROOQI, I. H. Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation. **Waste Management**, v. 29, p. 2534–2541, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.05.004>.

BASSALA, H. D.; DEDZO, G.K.; BEMEMBA, C. B. N.; SEUMO, P. M. T.; DAZIE, J. D.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E. Investigation of the efficiency of a designed electrocoagulation reactor: Application for dairy effluent treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 122–127, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.002>.

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. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.004>.

BENER, S.; BULCA, O.; PALAS, B.; TEKIN, G.; ATALAY, S.; ERSÖZ, G. Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 129, p. 47–54, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.010>.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, L. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photo assisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 448-454, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.062>.

BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER. J.S. **Statistics for Experimenters**. John Wiley and Sons. New York. 1978.

BRADAI, M.; SAYADI, S.; ISODA, H. Optimization of a physicochemical pretreatment combined with biological treatment for a highly loaded wastewater with anionic surfactants, using response surface methodology (RSM). **Journal of Arid Land Studies**, v.22, p.323-327, 2012.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166–167, p. 603–643, 2015. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.

CASSANI, S.; GRAMATICA, P. Identification of potential PBT behavior of personal care products by structural approaches. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v.1, p. 19–27, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2015.10.002>.

CEE. Comunidade Econômica Européia. **Council Directive 76/768/EEC of 27 July 1976 on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products**. OJEC L262 of 1976-09-27, p. 169–200. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31976L0768:EN:HTML>>. Acesso em: 20 de mar de 2019.

CELA. Canadian Environmental Law Association. **Chemicals in Consumer Products are Draining Trouble into the Great Lakes Ecosystem**. GreenScreen® Assessment Shows Triclosan and Triclocarban Should Be Avoided. Clean Production Action. ISBN # – 978-1-77189-017-5. 2014. Disponível em: <http://www.cela.ca/sites/cela.ca/files/TC-TCC-CELA-997_0.pdf>. Acesso em: 18 abr. de 2019.

CEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução 070/2009**. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. Diário Oficial do Estado do Paraná, Curitiba, 2009.

_____. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução 081/2010**. Dispõe sobre critérios e padrões de ecotoxicidade para o Controle de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná. Diário Oficial do Estado do Paraná, Curitiba, 19 out. 2010.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 1491–1496, 2009. Doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62445-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62445-6).

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>.

CHISVERT, A.; GIOKAS, D.; BENEDÉ, J. L.; SALVADOR, A. **Chapter 16: Environmental Monitoring of Cosmetic Ingredients.** p. 435-547, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63508-2.000,0016-3>.

CONAMA. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. **Resolução N° 357, de 18 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

_____. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. **Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; AMANI GHADIM, A. R.; RASOULIFARD, M. H. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 566–572, 2007. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.028>.

DARBAN, A. K., SHAHEDI, A., TAGHIPOUR, F., JAMSHIDI-ZANJANI, A. 2020. A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes, **Current Opinion I Electrochemistry**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.009>.

DEMIRBAS, E.; KOBAYA, M. Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes. **Process Safety and Environment Protection**. 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.10.013>.

DERRINGER, G., SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v.12:4, p. 214-219, 1980. Doi: <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>.

DEVLIN R. T.; KOWALSKI M. S.; PAGADUAN E.; ZHANG X.; WEI V.; OLESZKIEWICZ J. A. Electrocoagulation of raw wastewater using aluminum, iron, and magnesium electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 36815, p. 862-868 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.017>.

DROGUI, P.; ASSELIN, M.; BRAR, S. K.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. O. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 301–310, 2008. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.013>.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A. E.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, p.1-16, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>.

EBRAHIEM, E. E.; MOHAMMEDNOOR, N.; MAGHRABI, A. L.; MOBARKI, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.012>.

ELABBAS, S.; OUAZZANI, N.; MANDI, L.; BERREKHIS, F.; PERDICAKIS, M.; PONTVIANNE, S.; PONS, M-N.; LAPICQUE, F.; LECLERC J. P. Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 3195 p. 69-77, 2015. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.067>.

ELAZZOUI, M., EL KASMI, A., HABOUBI, K., ELYOUBI, M.S. A novel electrocoagulation process using insulated edges of Al electrodes for enhancement of urban wastewater treatment: techno-economic study. *Process. Saf. Environ. Prot.* v.116, p.506–515, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.006>.

EMAMJOMEH, M., SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v.90, p.1663–1679, 2009.. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., MÓDENES, A. N., SANTOS, J., OBREGÓN, P. L., PAULI, A. R., Insights on limits of detection, precision and accuracy in TXRF analysis of trace and major elements in environmental solid suspensions. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 137, p.80-90, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.03.016>.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., MÓDENES, A. N., PAULI, A. R., PALÁCIO, S.M. Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards. **Water Air Soil Pollut**, v. 226, p. 32, 2015. Doi: [10.1007/s11270-015-2315-8](https://doi.org/10.1007/s11270-015-2315-8).

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., ROMANI, M., BORBA, C. A., MÓDENES, A. N., UTZIG, C. F. DALL'OGGIO, I. C. A mathematical approach based on the Nernst-Planck equation for the total electric voltage demanded by the electrocoagulation process: Effects of a time-dependent electrical conductivity. **Chemical Engineering Science**, v 220, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115626>.

FABBRI, E.; FRANZELLITTI, S. Human pharmaceuticals in the marine environment: Focus on exposure and biological effects in animal species. **Environmental and Toxicology Chemistry**, v.35, p. 799-812, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1002/etc.3131>.

FAN, C.; WANG, S. C. Co-metabolic enhancement of organic removal from waste water in the presence of high levels of alkyl paraben constituents of cosmetic and personal care products. **Chemosphere**, v. 179, p. 306-315, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.120>.

FISKESJÖ, G. The Allium teste as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**, Lund, n. 102, p. 99-112, 1985.

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. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.12.015>.

FOUAD, Y. O. A.; KONSOWA, A. H.; FARAG, H. A. SEDAHMED, G. H. Performance of an electrocoagulation cell with horizontally oriented electrodes in oil separation compared to a cell with vertical electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, p. 436–440, 2009. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.027>.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S.G.; MELO, J. V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267–299, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>.

GOLDER, A. K.; HRIDAYA, N.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.127, p.134-140, 2005. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.032>

GOSWAMI, L.; KUMAR, R. V.; BORAH, S. N.; MANIKANDAN, N. A.; PAKSHIRAJANA, K.; PUGAZHENTHI, G. Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutant removal from wastewater: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 314–328, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.024>.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p.1–21, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>.

HANSEN, H. K.; PENA, S. F.; GUTIERREZ, C.; LAZO, A; LAZO, P.; OTTOSEN L. M. Selenium removal from petroleum refinery wastewater using an electrocoagulation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 364, p. 78-81, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.090>.

HASHIM, K., S.; SHAW, A.; KHADDAR, R.; A., PEDROLA, M. O.; PHIPPS D. Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 189, p. 98-108, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.035>.

HENDAOU, K., AYARI, F., RAYANA, I. B., AMMAR, R. B., DARRAGI, F., TRABELSI-AYADI, M. Real indigo dyeing effluent decontamination using continuous electrocoagulation cell: study and optimization using Response Surface Methodology. **Process Safety and Environment Protection**. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.007>.

HUERTA-CHAVEZ, O.; RODRIGUEZ-ARIAS, Y.; VICTOR, X.; MENDOZA, E.; MOLLINEDO, H.; MORALES-MORA, M.; MARTÍNEZ-DELGADILLO, S. The effect of internal impellers on mixing in an electrochemical reactor with rotating rings electrodes. **Chemical Engineering and Processing**, v. 88, p. 37–46, 2015. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2014.12.003>.

HUDA, N.; RAMAN, A. A. A.; BELLO, M. M.; RAMESH, S. Electrocoagulation treatment of raw landfill leachate using iron-based electrodes: Effects of process

parameters and optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 75-81, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.028>.

HUNGER, T.; LAPICQUE, F.; STORCK, A. Electrochemical oxidation of sulphite ions at graphite electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 21, p.588–596, 1991. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF01024846>.

HUISMAN, I.; MAMELKINA, M. A.; COTILLAS, S.; LACASA, E.; SÁEZ, C.; TUUNILA, R.; SILLANPÄ, M.; HÄKKINEN, A. Optimising UF for wastewater treatment through membrane autopsy and failure analysis. **Filtration & Separation**, v. 41, p. 26–27, 2004. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(04\)00146-6](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(04)00146-6).

JANGKORN, S.; KUHAKEW, S.; THEANTANOO, S.; KLINLA-OR, H.; Sriwiriyarat, T. Evaluation of reusing alum sludge for the coagulation of industrial wastewater containing mixed anionic surfactants. **Journal of Environmental Science**, v. 23, p. 587-594, 2011. Doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60451-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60451-2).

JOSEPH, N. T.; CHIGOZIE, U. F. Effective decolorization of eriochrome black T, furschin basic and malachite green dyes from synthetic wastewater by electrocoagulation-nanofiltration. **Chemical and Process Engineering Research**, v. 21, p. 98 – 106, 2014.

KARRAY, F.; MEZGHANI, M.; MHIIRI N.; DJELASSI, B.; SAYADI, D. Scale-down studies of membrane bioreactor degrading anionic surfactants wastewater: Isolation of new anionic-surfactant degrading bacteria. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 114, p. 14-23, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.05.020>.

KARTHIKRAJ, R.; KANNAN, K. **Chapter 15: Human Biomonitoring of Select Ingredients in Cosmetics**. p. 387-434, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63508-2.000,0015-1>.

KHAMPARIA, S., JASPAL, D. Study of decolorisation of binary dye mixture by response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, v.201, p.316-326, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.050>.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p.949-963, 2013. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>.

KHANSORTHONG, S.; HUNSOMA M. Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 228–234, 2009. Doi: [10.1016/j.cej.2009.02.038](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.038).

KOBYA, M.; ULU, F.; GEBOLOGLU, U.; DEMIRBAS, E.; ONCEL, M. S. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. **Separation and Purification Technology**, v.77, p. 283–293, 2011. Doi: [10.1016/j.seppur.2010.12.018](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.018).

KOBYA, M.; OZYONAR, F.; DEMIRBAS, E.; SIK, E.; ONCEL, M. S. Arsenic removal from groundwater of Sivas-S, Sarkisla Plain, Turkey by electrocoagulation process:

comparing with iron plate and ball electrodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1096 - 1106. 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.014>.

KOBYA, M.; OMWENE, P. I.; UKUNDIMANA, Z. Treatment and operating cost analysis of metalworking wastewaters by a continuous electrocoagulation reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103526>.

KOBYA, M.; SOLTANI, R. D. C.; ISAAC, P.; OMWENE, A.; KHATAEE, A. A review on decontamination of arsenic-contained water by electrocoagulation: Reactor configurations and operating cost along with removal mechanisms. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100519>.

KUMAR, M., MALVIYA, J. R., SRIVASTAVA, V. C., MALL, I. D. Treatment of biogas digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, 165, 345–352, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.041>.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 198–205, 2010. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.10.008>.

KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, T.; RÄMÖ, J.; LASSI, U.; ROININEN, J. Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes – Techno-economic studies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. e50-e57, 2014. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.11.008>.

LEME, D. M.; MARIN-MORALES, M. A. Allium cepa test in environmental monitoring: A review on its application. **Mutation Research**. v. 682, p. 71-81, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2009.06.002>.

LIU, J. L.; WONG, M. H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. **Environment International**, v. 59, p.208–224, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.012>.

LME. London Metal Exchange. **Preços LME em destaque**. 2020. Disponível em: <https://www.lme.com/> Acesso em: 21 fev. de 2020.

LÓPEZ, A.; VALERO, D.; GARCÍA-CRUZ, L.; SÁEZ, A.; GARCÍA-GARCÍA, V.; EXPÓSITO, E.; MONTIEL, V. Characterization of a new cartridge type electrocoagulation reactor (CTECR) using a three dimensional steel wool anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 793, p. 93-98, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.036>.

MAMELKINA, M. A.; COTILLAS, S.; LACASA, E.; SAÉZ, C.; TUUNILA, R.; SILLANPÄÄ, M.; HAKKINEM, A.; RODRIGO, M. A. Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 182, p.87-93, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.044>.

MARQUES, I.; MAGALHÃES-MOTA, G.; PIRES, F.; SERIO, S.; RIBEIRO, P. A.; RAPOSO, M. Detection of traces of triclosan in water. **Applied Surface Science**, v. 421, p. 142-147, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.170>.

MASSOUDINEJAD, M.; SHARIFIMALEKSARI, H.; ADIBZADEH, A.; SHAHBAZI, A. Investigation of Electrolysis Process Performance by Graphite Electrodes for De-Colorization of Phenolphthalein and Phenol Red from Aqueous Solution. **Iranian Journal of Health, Safety & Environment**, v.2, p.341-347, 2015.

MELO, E. D. M.; ANN, 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. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.051>.

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. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.036>.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K.G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC): science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v.84, p. 29-41, 2001. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5).

MOLLAH, M. Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A.G., KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCK, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B114, p. 199–210, 2004. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>.

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. Doi: <https://doi.org/10.1007 / s11356-014-3208-x>.

MOOK, W. T.; AROUA, M. K.; ISSABAYEVA, G. Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in waste water treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.38, p. 36–46, 2014. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.042>.

MORES, R., TREICHEL, H., ZAKRZEWSKI, C.A., KUNZ, A., STEFFENS, J., DALLAGO, R.M. Remove of phosphorous and turbidity of swine wastewater using electrocoagulation under continuous flow. **Separation and Purification Technology**, 2016. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.016>.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of**

Environmental Management, v. 186, p. 24-41, 2016.
Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>.

MURARI, G. F.; PENIDO, J.A.; SILVA, H. M.; BAËTA, B. E. L.; AQUINO, S. F.; LEMOS, S. F.; RODRIGUES, G. D.; MAGESTE, A. B. Use of aqueous two-phase PEG-salt systems for the removal of anionic surfactant from effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 43-49, 2017.
Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.046>.

NAJE, A. S.; CHELLIAPAN, S.; ZAKARIA, Z.; ABBAS, S. Electrocoagulation using a rotated anode: A novel reactor design for textile wastewater treatment. **Journal of environmental management**, v. 176, p. 34-44, 2016a.
Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.03.034>.

NAJE, A. S.; CHELLIAPAN, Z. ZAKARIA, M. A. AJEEL AND P. A. ALABA. "A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater: Reviews. **Chemical Engineering**, v.33, p. 263-292, 2016b. Doi: <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0019>.

NANDI, B, K.; PATEL, S. Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p.S2961–S2968, 2017.
Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.032>.

OGANDO, F. I.; BRAGA; A. C. L.; VIOTTO, J. V. N.; HEREDIA, F. J.; HERNANZ, D. Removal of phenolic, turbidity and color in sugarcane juice by electrocoagulation as a sulfur-free process. **Food Research International**, v. 122, p. 643-652, 2019.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.01.039>

OKADA, D. Y.; DELFORNO, T. P.; ESTEVES, A. S.; SAKAMOTO, I. K.; DUARTE, I. C. S.; VARESCHE, M. B. A. Optimization of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) degradation in UASB reactors by varying bioavailability of LAS, hydraulic retention time and specific organic load rate. **Bioresourch Technology**, v.128, p. 125 – 133, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.073>.

OMWENE, P. I.; KOBYA, M.; CAN, O. T. Phosphorus removal from domestic wastewater in electrocoagulation reactor using aluminium and iron plate hybrid anodes. **Ecological Engineering**, v. 123, p. 65–73, 2018.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.08.025>.

ORHON, K. B. Triclosan removal from surface water by ozonation - Kinetics and by-products formation. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p.327-336, 2017.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.025>

PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GARCÍA-CALVO, E. Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 127-132, 2010. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.104>.

PONCIONI, A. G. **Competição na indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos brasileira**. Monografia de bacharelado em Economia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/963/1/AGPoncioni.pdf>>. Acesso em: 19 de fev. de 2019.

PRAJAPATI, A. K.; CHAUDHARI, P. K.; PAL, D.; CHANDRAKAR, A.; CHOUDHARY, R. Electrocoagulation treatment of rice grain based distillery effluent using copper electrode. **Journal of Water Process Engineering**, v. 11, p. 1–7, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.03.008>.

PRIYA, M.; JEYANTHI, J. Removal of COD, oil and grease from automobile wash water effluent using electrocoagulation technique. **Microchemical Journal**, v. 150 p.104070, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104070>.

PUYOL, D.; MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F. Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 1059-1065, 2011. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.014>.

REINEHR, R. C. R.; GIORDANNI, P. R.; ALVES, A. A. A.; KLEN, M. R. F.; TONES, A. R. M. Application of the statistical experimental design to optimize the electrocoagulation technology in the treatment of cosmetic industry wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 138, p. 27–35, 2019. Doi: <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23282>.

ROA-MORALES, G., BARRERA-DÍAZ, C., BALDERAS-HERNÁNDEZ, P., ZALDUMBIDE-ORTIZ, F., REYES PEREZ, H., BILYEU, B. Removal of color and chemical oxygen demand using a coupled coagulation-electrocoagulation-ozone treatment of industrial wastewater that contains offset printing dyes. **J. Mex. Chem. Soc.** v.58, p.362–368. 2014. Doi: 10.29356/jmcs.v58i3.146.

RODRIGUES, M. I. LEMMA, A.R. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2 ed – Campinas, São Paulo: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

SAVINOV, A. V.; POLESSKIY, O. A.; LAPIN, I. E.; LYSAK, V. I.; KRASIKOV, P. P.; CHUDIN, A. A.; Influence of non-consumable electrode configuration on arc welding characteristics. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 262, p. 319-325, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.07.002>.

SINGH, S.; SINGH, S.; LO, S. L.; KUMAR, N. Electrochemical treatment of Ayurveda pharmaceuticals wastewater: Optimization and characterization of sludge residue. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p.385–396, 2016. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.028>.

SINGH, T. L.; GOYAL, H.; MONDAL, P. Simultaneous removal of arsenic and fluoride from synthetic solution through continuous electrocoagulation: Operating cost and sludge utilization, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102829>.

SMAKA-KINCL, V.; STEGNAR, P.; LOVKA, M.; TOMAN, M. J. The evaluation of waste, surface and ground water quality using the Allium test procedure. **Mutation Research/Genetic Toxicology**, v. 368, p.171-179. 1996. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0165-1218\(96\)90059-2](https://doi.org/10.1016/S0165-1218(96)90059-2).

SNYDER, S. A. Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water. **Ozone Science and Engineering**, v.30, p. 65-69, 2008. Doi: <https://doi.org/10.1080/01919510701799278>.

SONG, P.; YANG, Z.; ZENG, G.; YANG, X.; XU, H.; WANG, L.; XU, R.; XIONG, W.; AHMAD, K. Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 707-725, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.086>.

TAMURA, I.; YASUDA, Y.; KAGOTA, K. I.; YONEDA, S.; NAKADA, N.; KUMAR, V.; KAMEDA, Y.; KIMURA, K.; TATARAZAKO, N.; YAMAMOTO, H. Contribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) to whole toxicity of water samples collected in effluent-dominated urban streams. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 144, p. 338–350, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.032>.

TIAN, Y.; HE, W.; ZHU, X.; YANG, W.; REN, N.; LOGAN, B. E. Improved Electrocoagulation Reactor for Rapid Removal of Phosphate from Wastewater. **ACS Sustainable Chemical Engineer**, v. 5, p. 67-71, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01613> ACS.

TIAN, Y.; HE, W.; LIANG, D.; YANG, W.; LOGAN, B. E.; REN, N. Effective phosphate removal for advanced water treatment using low energy, migration electric–field assisted electrocoagulation. **Water Research**, v.138, p. 129-136, 2018. Doi: [10.1016/j.watres.2018.03.037](https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.037).

ULLAH, H.; SHAMSA, N.; FOZIA, R. A.; WASEEM, A.; ZUBAIR, S.; ADNAN, M.; AHMAD, I. Comparative study of heavy metals content in cosmetic products of different countries marketed in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p.10–18, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.021>.

UN, U. T.; AYTAC, E. Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 123, p. 113-119, 2013. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.016>.

VALERO, D.; ORTIZ, J. M.; EXPÓSITO, E.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Electrocoagulation of a synthetic textile effluent powered by photovoltaic energy without batteries: direct connection behavior. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p.291–297, 2008. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2007.09.006>.

VITA, N. A.; BROHEM, C. A.; CANAVEZ, A. D. P. M.; OLIVEIRA, C. F. S.; KRUGER, O.; LORENCINI, M.; CARVALHO, C. M. Parameters for assessing the aquatic environmental impact of cosmetic products. **Toxicology Letters**, v.287, p.70–82, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.01.015>.

VERMA, A. K. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 168–172, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.11.001>.

VLYSSIDE A. G.; PAPAIOANNOU D.; LOIZIDOY M.; KARLIS P. K.; ZORPAS A. A. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. **Waste Management**, v.20, p. 569-57, 2000. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00028-3](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00028-3).

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos - Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**, v. 1. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 452p. 2005.

WEI, H.; GAO, B.; REN, J.; LI, A.; YANG, H. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. **Water Research**, V. 143, P. 608-631, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.029>.

YANG, Y.; OK, Y. S.; KIM, K. H.; KWON, E. E.; TSANG, Y. F. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p.303–320, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>.

YÁÑEZ-VARELA, J. A.; MENDOZA-ESCAMILLA, V. X.; ALONZO-GARCIA, A.; MARTINEZ-DELGADILLO, S. A.; GONZALEZ-NERIA, I.; GUTIÉRREZ-TORRES, C. CFD and experimental validation of an electrochemical reactor electrode design for Cr (VI) removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p.119–128, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.067>.

YAZDANBAKHSH, A. R., MASSOUDINEGAD, M., ELIASI, S., MOHAMMADI, A. S. The influence of operational parameters on reduce of azithromycin COD from wastewater using the peroxi -electrocoagulation process. **Journal of Water Process Engineering**, v.6, p.51–57, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.03.005>.

YAVUZ, Y.; ÖGÜTVEREN, Ü. B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p.151-158, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.034>.

ZAIED, B.K.; RASHID, M.; NASRULLAH, M.; ZULARISAM, A.W.; PANT, D; SINGH, L. A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process, **Science of the Total Environment**, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138095>.

ZHANG, S.; ZHANG, J.; WANG, W.; LI, F. CHENG, X. Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.117, p.73–80, 2013. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.027>.

ZHANG, Z.; WANG, X.; XUE Y.; LI H.; DONG, W. Enhanced dechlorination of triclosan by hydrated electron reduction in aqueous solution. **Chemical Engineer Journal**, v. 263, p.186-193, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.048>.

ZHANG, R.; SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.123, p.213- 229, 2006. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.07.004>.

ZHAO, J.; WANG, X.; LI, X.; JIA, S.; WANG, Q.; PENG, Y. Improvement of partial nitrification endogenous denitrification and phosphorus removal system: balancing competition between phosphorus and glycogen accumulating organisms to enhance nitrogen removal without initiating phosphorus removal deterioration, **Bioresource Technology**, v. 281, p. 382-391, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.109>.

ZHU, L.; SHAO, Y.; XIAO, H.; SANTIAGO-SCHÜBEL, B.; MEYER-ALERT, H.; SCHIWY, S.; YIN, D.; HOLLERT H.; KÜPPERS, S. Electrochemical simulation of triclosan metabolism and toxicological evaluation. **Science and Total Environment**, v.622-623, p. 1193-1201, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.317>.

ZONGO, A. I., MAIGA, A. H., WÉTHÉ, J., VALENTIN, G., LECLERC, J.P., PATERNOTTE, G., LAPICQUE, F. Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance. **Journal of Hazardous Materials**, v.169, p.70–76, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.072>.