

Área: Sustentabilidade | **Tema:** Temas Emergentes em Sustentabilidade

REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA POR ELETROCOAGULAÇÃO USANDO ELETRODOS DE ALUMÍNIO: INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

REMOVAL OF ORGANIC MATTER BY ELECTROCOAGULATION USING ALUMINUM ELECTRODES: INFLUENCE OF OPERATING PARAMETERS

Aline Raquel Muller Tones, Alcione Aparecida De Almeida Alves, Nuvea Kuhn, Eduardo Eyng e Márcia

Regina Fagundes Klen

RESUMO

O efluente da indústria cosmética possui características recalcitrantes dificultando a remoção de poluentes por via de degradação biológica. Dentre as tecnologias passíveis de tratamento de efluentes cosméticos, a eletrocoagulação (EC) pode ser considerada uma opção eficiente, no entanto devido às especificidades destes efluentes faz-se necessário a identificação da influência dos parâmetros operacional do reator de EC. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa foi utilizar o Planejamento Fatorial Fracionado, a fim de identificar as variáveis independentes significativas da tecnologia de EC em reator de fluxo ascendente aplicada ao efluente cosmético, com o uso de eletrodos cilíndricos de Al, para a remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO). Para a realização do tratamento do efluente cosmético por meio da EC foi confeccionado um reator eletroquímico cilíndrico, operado em fluxo contínuo com eletrodos de sacrifício cilíndricos de Al. A jusante do reator para separação do lodo do efluente tratado foi acoplado um decantador confeccionado em vidro. O planejamento experimental foi conduzido por meio de Planejamento Fatorial Fracionado 2 4-1, totalizando 12 ensaios. Como variável resposta foi considerada a remoção da DQO e as variáveis independentes corresponderam a: tempo de detenção hidráulica (TDH), densidade de corrente elétrica aplicada ao eletrodo de Al - jAl, pH e condutividade. Os resultados obtidos demonstraram que o efeito do pH na remoção da DQO não foi significativo (p-valor < 0,10) na faixa estudada de 4,0 - 7,0 e 10 e o mesmo ocorreu para o parâmetro condutividade, nas faixas de 2.000,0 - 3.000,0 e 4.000, 0 ($\mu\text{S cm}^{-1}$). A máxima eficiência de remoção de DQO ocorreu no Ensaio 3 (TDH: 5 min; jAl: 10,0 mA cm⁻²; pH: 4,0 e condutividade: 4.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$), com remoção de 47,29 $\pm$ 0,02 %. Por fim, os resultados indicaram que a eficiência de remoção da DQO aumentou com o aumento da densidade de corrente elétrica e diminuição do tempo de detenção hidráulica.

Palavras-Chave: Indústria. Poluentes. Meio ambiente.

ABSTRACT

The effluent from the cosmetic industry has recalcitrant characteristics making it difficult to remove pollutants via biological degradation. Among the technologies that can treat cosmetic effluents, electrocoagulation (EC) can be considered an efficient option, however due to the specificities of these effluents, it is necessary to identify the influence of the operating parameters of the EC reactor. In this context, the objective of this research was to use Fractional Factor Planning in order to identify the significant independent variables of the upstream reactor EC technology applied to the cosmetic effluent with the use of Al cylindrical electrodes for the removal of Demand. Oxygen Chemistry (COD). For the treatment of the cosmetic effluent by means of the EC, a cylindrical electrochemical reactor was operated, operated in continuous flow with cylindrical Al sacrificial electrodes. The experimental design was conducted through Fractional Factorial Design 2 4-1, totaling 12 trials. The response variable was the COD removal and the independent variables were: hydraulic detention temple (TDH), electric current density applied to the Al - Al electrode, pH and conductivity. The results showed that the effect of pH on COD removal was not significant (p-value <0.10) in the studied range of 4.0 - 7.0 and 10 and the same was true for the conductivity parameter in the 2,000.0 - 3,000.0 and 4,000.0 ($\mu\text{S cm}^{-1}$). Maximum COD removal efficiency was found in Test 3 (HRD: 5 min; jAl: 10.0 mA cm⁻²; pH: 4.0 and conductivity: 4000 $\mu\text{S cm}^{-1}$), with removal of 47.29 $\pm$ 0.02%. Finally, the results indicated that COD removal efficiency increased with increasing electric current density and decreasing hydraulic detention time.

Keywords: Industry. Pollutants. Environment.

REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA POR ELETROCOAGULAÇÃO USANDO ELETRODOS DE ALUMÍNIO: INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, mais de 2.700 empresas de produtos de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmética (HPPC), comumente denominadas indústria cosmética estão regularizadas na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Desse total, cerca de 530 indústrias deste setor se encontram instaladas na Região Sul do país, e em maior número concentradas no Paraná, perfazendo neste estado 224 empresas regularizadas. O crescimento deste setor se manteve 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).

Os principais influenciadores para o aumento do consumo de produtos cosméticos no Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal e Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), estão relacionados a crescente participação da mulher brasileira no mercado de trabalho, a utilização de tecnologia de ponta e o consequente aumento da produtividade, favorecendo os preços praticados pelo setor, que tem aumentos menores do que os índices de preços da economia em geral, o lançamentos constantes de produtos atendendo cada vez mais às necessidades do mercado, o aumento da expectativa de vida, que traz consigo a necessidade de conservar uma impressão de juventude e cuidar de seu bem-estar, por fim, uma cultura cada vez mais voltada ao cuidado com a saúde e bem estar, vem fazendo o público masculino incorporar o uso de produtos do setor (ABIHPEC, 2016).

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 no que tange a elevadas concentrações de surfactantes, fosfatos e polifosfatos, corantes, fragrâncias, óleos e graxas, tensoativos, sólidos suspensos e demanda química de oxigênio (DQO) (BOROSKI et al., 2009; PUYOL et al., 2011; MELO et al., 2013).

Os produtos de cuidados pessoais ou cosméticos estão entre os compostos mais comumente detectados em águas superficiais em todo o mundo, porém pouca atenção tem sido dada à determinação do risco potencial da sua liberação em ambientes aquáticos (BRAUSCH; RAND, 2011). A problemática dos despejos industriais e devido a sua composição, toxicidade e baixa biodegradabilidade, os efluentes cosméticos podem causar impactos negativos significativos se, dispostos sobre os recursos hídricos sem tratamento adequado. Estes compostos podem ser considerados ainda como bioacumulativos, mutagênicos e carcinogênico (KHANDEGAR; SAROHA, 2013; BANERJEE et al., 2016).

A baixa biodegradabilidade do efluente cosmético favorece a utilização de processos físico-químicos como estratégia de tratamento, a fim de reduzir a toxicidade e melhorar a biodegradabilidade da matéria orgânica (BAUTISTA et al., 2007). A remoção de matéria orgânica é um processo fundamental no tratamento de qualquer efluente, e a incorporação de processos físico-químicos em detrimento dos biológicos para sua remoção pode ser mais conveniente, incorrer em menor custo em comparação com sistemas convencionais de lodos

ativados, por exemplo, (MIMURA et al., 2019), além de obter maior eficiência em se tratando de efluentes cosméticos (REINHER et al., 2019).

Neste contexto, a tecnologia de eletrocoagulação (EC) pode ser considerada uma opção eficiente de tratamento físico-químico, na remoção de poluentes orgânicos persistentes de difícil degradação biológica (CHEN, 2004; BOROSKI et al., 2009). Devido ao baixo custo e fácil obtenção, comumente eletrodos de sacrifício de ferro (Fe) ou alumínio (Al) são utilizados no reator eletrolítico (KHANDEGAR AND SAROHA, 2013) para gerar coagulante *in situ*, por meio de reações eletroquímicas provocadas pelo fornecimento de corrente elétrica aos eletrodos (CHEN, 2004; DUBRAWSKI; MOHSENI, 2013).

Além do coagulante, a geração simultânea de microbolhas de oxigênio (O₂) que ocorre no ânodo, e a geração de hidrogênio (H₂) no cátodo possibilita a coagulação, floculação e flotação dos compostos de poluentes a serem removidos (MOLLAH et al., 2001; AN et al., 2017).

Para identificar as variáveis significativas que influenciam para a máxima remoção de DQO por meio da EC, bem como minimizar o número de tratamentos que precisam ser realizados em uma posterior otimização desta tecnologia, o planejamento experimental pode ser uma opção eficiente. Dentre os diversos tipos de planejamento experimental, os sistemas de planejamento fatorial fracionado se destacam, pois permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, quando comparados aos processos univariados (PERALTA-ZAMORA et al., 2005).

Neste contexto, o objetivo desta pesquisa foi utilizar o Planejamento Fatorial Fracionado, a fim de identificar as variáveis independentes significativas da tecnologia de EC em reator de fluxo ascendente aplicada ao efluente cosmético, com o uso de eletrodos cilíndricos de Al, para a remoção da DQO.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 EFLUENTE DA INDÚSTRIA COSMÉTICA

De acordo com a Resolução Nº 07 de 2015 da ANVISA, os produtos da indústria cosmética 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 (ANVISA, 2015).

Segundo a Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), a geração de efluentes líquidos nas indústrias de cosméticos depende basicamente da frequência com que ocorrem as operações de lavagem de equipamentos. Em relação à composição destes efluentes, há variações significativas entre os resultados analíticos de diferentes processos. Dentre estes, podem ser citados os seguintes poluentes e efeitos adversos associados:

(i) Óleos e graxas: a pequena solubilidade dos óleos e graxas na água prejudica sua degradação em estações de tratamento de efluentes por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, podem causar problemas no tratamento da água, além de impedir a transferência do oxigênio da atmosfera para o meio hídrico, trazendo problemas à vida aquática;

(ii) Sulfetos: normalmente resultantes de processos de produção de tinturas, apresentam odor desagradável e toxicidade;

(iii) Despejos amoniacais: são tóxicos e tendem a alcalinizar o meio líquido, necessitando de neutralização antes do lançamento no corpo receptor;

(iv) Tensoativos: apesar de não apresentarem alta toxicidade, são resistentes à biodegradação, suas propriedades lipossolventes lhes conferem efeito bactericida, prejudicando processos biológicos importantes ao bom funcionamento dos ecossistemas aquáticos;

(v) Fosfatos e Polifosfatos: podem, em altas concentrações, levar à proliferação de algas e plantas aquáticas e provocar o fenômeno da eutrofização dos corpos d'água, que causa desequilíbrio no pH do corpo aquoso, bem como grandes oscilações nas concentrações de oxigênio dissolvido, com maiores valores nos períodos de maior luminosidade, e valores eventualmente próximos de zero durante a noite (ABIHPEC, 2010).

Estes compostos presentes em efluentes cosméticos são de especial interesse, pois contribuem para que as águas residuais cosméticas sejam caracterizadas com alta concentração de DQO, baixa biodegradabilidade e elevada toxicidade (MELO et al., 2013; BANERJEE et al., 2016; REINEHR et al., 2019). 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, dentre outros) é essencial conhecer as especificidades do efluente da indústria cosmética.

Entende-se, portanto que 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 quando dispostos no meio ambiente sem tratamento adequado. Concomitantemente, a extensa utilização de produtos cosméticos em 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).

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

A presença de detergentes, surfactantes, hormônios e compostos orgânicos recalcitrantes em águas residuais cosméticas, dificulta 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 deteriorar o processo de tratamento biológico (FRIHA et al., 2014).

De acordo com Melo (2012), a redução da carga orgânica por processos biológicos convencionais não é uma opção viável, devido às baixas relações de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)/DQO normalmente observadas. Além disso, a presença de surfactantes, óleos e graxas nesses efluentes aumenta a formação de organismos filamentosos e de espuma nos tanques de aeração de sistemas de lodos ativados. Essas substâncias podem ainda ser adsorvidas na superfície do lodo, o que pode limitar a transferência de substratos solúveis e de oxigênio para a biomassa.

A aplicação de processos oxidativos avançados (POA) como Fenton (BAUTISTA et al., 2007), ultrafiltração (HUISMAN et al., 2004), Reator Anaeróbio 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 em estudos 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)
Eleto – Fenton	98 % Surfactantes	Batelada	Aloui; Kchaou; Sayadi (2009)
	80 % DQO		
Coagulação-Fenton	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	Batelada	Banerjee et al. (2016)
	98,56 % Triclosan		
	99,74 % Surfactante		
EC – eletrodo de Alumínio	69,63 % DQO	Batelada	Reinehr et al. (2019)
EC – eletrodo de Ferro	66,44 % DQO	Batelada	Reinehr et al. (2019)

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

Fonte: autores.

2.3 PRINCIPIOS INERENTES A TECNOLOGIA DE ELETROCOAGULAÇÃO

Durante a 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).

Nos últimos anos, embora muitos metais diferentes tenham sido examinados, como carbono, aço, titânio e platina (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). Parsa et al. (2011) afirmam que a vantagem do uso de eletrodos de alumínio em relação aos eletrodos de ferro está relacionado ao fato do eletrodo de alumínio necessitar de menos energia elétrica para atuar no processo da EC em relação ao ferro, o que se deve a alta tendência do alumínio em ser oxidado e liberado na solução.

As reações que ocorrem devido ao fornecimento da corrente elétrica no metal (Me) provocam 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 à 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).

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) (A m^{-2}), 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 à densidade de corrente elétrica (KHANDEGAR; SAHORA, 2013).

Para aumentar a condutividade do efluente e diminuir a carga elétrica aplicada, o cloreto de Sódio (NaCl) pode ser adicionado como eletrólito suporte (GOLDER et al., 2005). Este sal apresenta baixa toxicidade a nível moderado, custo razoável, alta condutividade e alta solubilidade, e esta adição tem demonstrado efeitos negligenciáveis sobre o pH inicial do efluente (MERZOUK et al., 2009).

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 consequentemente contribui para um aumento na geração de flocos e remoção de poluentes (KHANDEGAR; SAHORA, 2013).

A EC tem o potencial de ser a escolha distinta econômica e ambiental para o tratamento de águas residuárias e outras questões relacionadas com a gestão da água. É uma técnica eficiente uma vez que a adsorção em superfícies de hidróxidos minerais é 100 vezes maior *in situ*, comparativamente aos pré-hidróxidos precipitados quando são utilizados hidróxidos de metais como coagulantes. Esta tecnologia necessita de equipamentos simples e pode ser destinada para todas as escalas de processo, além de ser rentável, facilmente acessível, exige baixo custo de manutenção e, é operada em baixa corrente elétrica (MOLLAH, 2001).

No entanto, segundo o mesmo autor, é pertinente ressaltar que a EC apresenta também algumas limitações, como a necessidade de reposição periódica dos ânodos de sacrifício, requer uma condutividade mínima da solução, a possibilidade de formação de um filme de óxidos impermeáveis sobre o cátodo que pode causar resistência ao fluxo da corrente elétrica e ainda o alto custo da energia elétrica, que pode resultar em aumento do custo operacional da EC.

3 METODOLOGIA

3.1 EFLUENTE COSMÉTICO

O efluente cosmético, sem tratamento, denominado efluente bruto, foi cedido por uma indústria cosmética, localizada no oeste do estado do Paraná, Brasil. Este efluente é proveniente da limpeza de equipamentos de produção de sabonetes faciais, corporais e antissépticos, álcool em gel e cremes corporais e faciais.

3.2 MÓDULO EXPERIMENTAL

Um reator eletroquímico cilíndrico (fluxo contínuo), com volume útil de 1,3857 L, $\varnothing_e$ 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 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 reator era precedido por uma bomba peristáltica (Masterflex / Modelo 7015-20) para direcionar o efluente a montante da coluna em fluxo ascendente.

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 vidro plano com altura de 11,5 cm foi instalado. O volume útil do decantador compreendia 1,150 L.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na aplicação da tecnologia de EC fluxo contínuo, os eletrodos foram isolados eletricamente por meio dos suportes confeccionados em nylon e instalados a uma distância de 1 cm entre si. O volume para tratamento e a vazão de entrada, foram estabelecidos de acordo com o tempo de detenção hidráulico (TDH) e realizados sob temperatura ambiente de 25 ± 3 °C. A condutividade 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 (Tabela 2).

O efluente eletrocoagulado para análise foi imediatamente coletado por meio de uma torneira instalada na base do decantador, após o reator de EC se encontrar em estado estacionário ao término de cada ensaio.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental foi conduzido por meio de Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} para avaliar a influência conjunta de quatro variáveis independentes: TDH (X_1); densidade de corrente elétrica aplicada ao eletrodo de Al, j_{Al} (X_2); pH (X_3) e; condutividade (X_4). Considerou-se como variável resposta a remoção da DQO.

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

Tabela 2 - Valores utilizados no delineamento fatorial fracionado 2^{4-1}

Variáveis independentes	Código	-1	0	+1
j_{Al} (mA cm ⁻²)	X ₁	5,0	10,0	15,0
TDH (min)	X ₃	5,0	12,5	20,0
pH	X ₄	4,0	7,0	10,0
Condutividade (μS cm ⁻¹)	X ₅	2.000,0	3.000,0	4.000,0

Notas: (j_{Al}) densidade de corrente aplicada ao eletrodo de alumínio; (TDH) Tempo de detenção hidráulico; (pH) potencial Hidrogeniônico.

Fonte: autores.

Os resultados experimentais foram submetidos à análise estatística pelo software STATISTICA® 11, com Análise de Variância (ANOVA) para um nível de confiança de 95% (p-valor <0,05).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados referentes à remoção e/ou diminuição da variável resposta DQO, expresso por meio da porcentagem de remoção do efluente tratado em relação ao efluente cosmético bruto e a exatidão do método analítico podem ser averiguados na Tabela 3. Na referida Tabela, se encontram descritos os resultados de remoção média de 12 ensaios realizados considerando as quatro diferentes variáveis independentes, X₁, X₂, X₃ e X₄.

Tabela 3 - Eficiência do reator de EC em fluxo ascendente e uso de eletrodos de Al no planejamento 2^{4-1}

Ensaio	Variáveis independentes				Remoção da variável resposta e desvio padrão
	TDH (min)	j_{Al} (mA cm ⁻²)	pH	Condutividade (μS cm ⁻¹)	DQO (%)
1	5	5	4	2.000	22,52±0,02
2	20	5	4	4.000	13,02±0,01
3	5	10	4	4.000	47,29±0,02
4	20	10	4	2.000	32,50±0,01
5	5	5	10	4.000	29,67±0,03
6	20	5	10	2.000	10,08±0,03
7	5	10	10	2.000	39,16±0,02
8	20	10	10	4.000	06,46±0,01
9	12,5	7,5	7	3.000	19,32±0,00
10	12,5	7,5	7	3.000	18,16±0,01
11	12,5	7,5	7	3.000	14,97±0,02
12	12,5	7,5	7	3.000	20,69±0,04

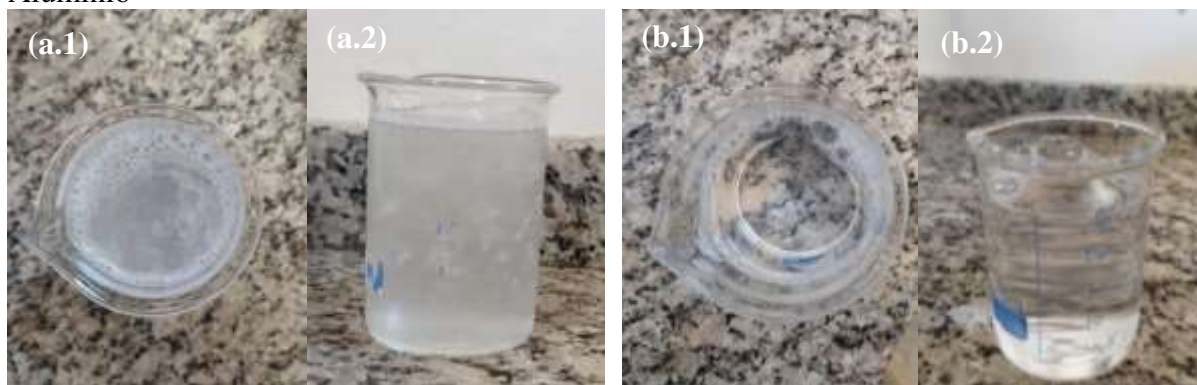
Notas: (j_{Al}) densidade de corrente aplicada ao eletrodo de alumínio; (TDH) Tempo de detenção hidráulico; (pH) potencial Hidrogeniônico; (DQO) Demanda Química de Oxigênio.

Fonte: autores.

Na análise da variável DQO verifica-se que a máxima eficiência de remoção ocorreu no Ensaio 3 (TDH: 5 min; j_{Al} : 10,0 mA cm⁻²; pH: 4,0 e condutividade: 4.000 μS cm⁻¹), com 47,29 ± 0,02 % e a menor eficiência de remoção 06,46 ± 0,01 % foi identificada no ensaio 8 (TDH: 20 min; j_{Al} : 10,0 mA cm⁻²; pH: 10,0 e condutividade: 4.000 μS cm⁻¹). Mantendo uma média de remoção nos ensaios centrais (TDH: 12,5 min; j_{Al} : 7,5 mA cm⁻²; pH: 7,0 e condutividade: 3.000 μS cm⁻¹) de 18,28 ± 2,44 %.

Na Figura 1 pode-se observar o efluente bruto e tratado relativo as melhores condições de tratamento (Ensaio 3).

Figura 1 – Efluente em tratamento e tratado por EC em fluxo contínuo com eletrodos de Alumínio



Nota: (a.1; a.2) efluente cosmético bruto; (b.1; b.2) efluente cosmético tratado.

Fonte: autores.

Por meio da ANOVA, as variáveis independentes significativas a 90 % ($p < 0,10$) foram consideradas e os efeitos analisados para a remoção da variável resposta DQO, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Estimativa dos efeitos das variáveis independentes utilizadas no Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}

DQO	Efeitos	Erro Padrão	t (7)	p – valor
	22,8200	2,354708	9,69120	0,000026
(1) TDH (min)	-19,1404	5,767832	-3,31847	0,012792
(2) j (mA cm ²)	12,5318	5,767832	2,17271	0,066351
(3) pH	-7,4897	5,767832	-1,29853	0,235244
(4) Condutividade (μS cm ⁻¹)	-1,9581	5,767832	-0,33949	0,744202

Notas: (j_{Al}) densidade de corrente aplicada ao eletrodo de alumínio; (TDH) Tempo de detenção hidráulico; (pH) potencial Hidrogeniônico; (DQO) Demanda Química de Oxigênio.

Fonte: autores.

O p-valor das variáveis, TDH (min) e j (mA cm²) foram estatisticamente significativos a 90 % ($p < 0,10$) para a variável resposta DQO. Observa-se que para a o fator TDH, o fato de o efeito ser negativo significa que, para a faixa de valores estudada, ao diminuir o TDH há uma maior remoção de matéria orgânica. De acordo com Khandegar e Saroha (2013), a eficiência de remoção dos poluentes é função do tempo de eletrólise, onde ocorre o aumento da remoção, no entanto, a eficiência de remoção dos poluentes se torna constante. Para Murthy e Parmar (2011), o tempo de tratamento é a variável mais importante no processo da EC. Ele é entendido como sendo o tempo previsto, considerado suficiente para que ocorra todo o processo de formação de hidróxidos do metal até completar a coagulação das impurezas presentes no efluente a ser tratado.

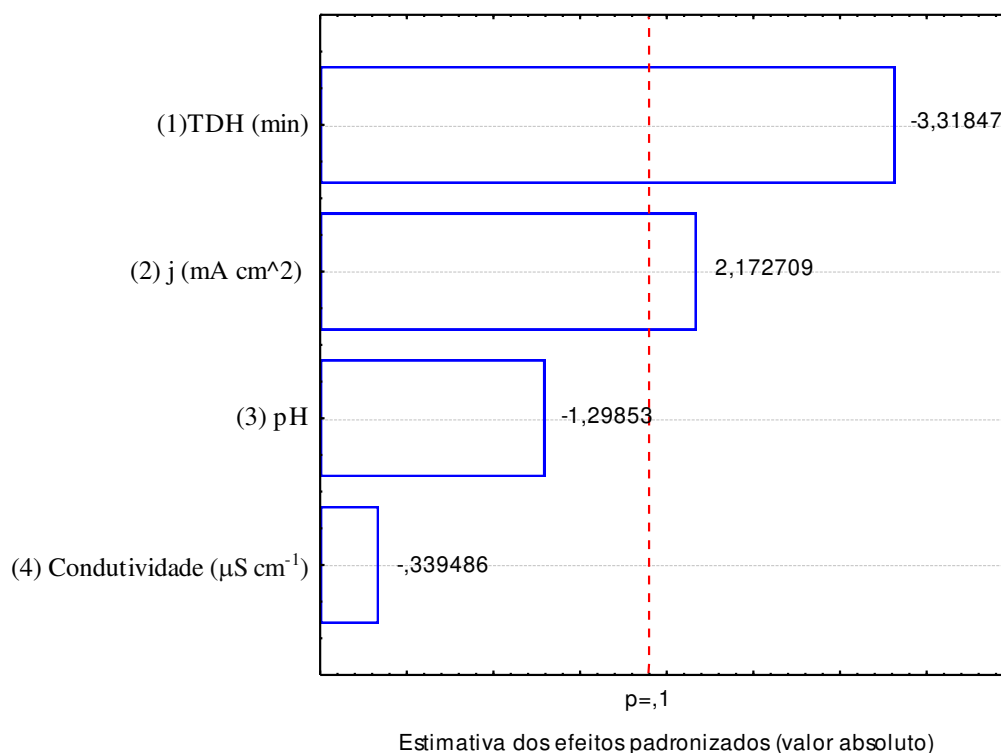
Diferentemente do resultado de maior eficiência em relação ao maior TDH, o aumento da corrente elétrica tende a melhores resultados de remoção da DQO, pois o efeito positivo significa que para a faixa de valores estudada, ao aumentar a corrente elétrica, há maior geração de íons metálicos que são importantes para a coagulação, e também um aumento na geração de microbolhas, que são responsáveis pela flotação do lodo. Este conjunto de fenômenos contribuiu para o aumento na eficiência do tratamento do efluente cosmético por

meio da EC em fluxo contínuo. A corrente utilizada na eletrofloculação vai determinar a quantidade de metal (Al) que será oxidada no ânodo. Os cuidados devem ser tomados ao escolher o valor da densidade de corrente elétrica aplicada. Elevada corrente pode significar perda de potência, pois parte dela se dissipará pelo efeito Joule, e também maior frequência de manutenção dos eletrodos (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).

O efeito do pH na remoção da DQO não foi significativa a 90 % de confiança (p-valor $< 0,10$) na faixa estudada de 4,0 – 7,0 e 10. O mesmo ocorreu para o parâmetro condutividade, nas faixas de 2.000,0 – 3.000,0 e 4.000, 0 ($\mu\text{S cm}^{-1}$), conforme estipulado pelo Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} . Para Chen (2004), o pH do efluente afeta a eficiência da eletrocoagulação e a solubilidade dos hidróxidos metálicos, com melhor remoção de poluentes encontrados em pH 7, no entanto, quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo.

No gráfico de Pareto é apresentada a significância dos resultados com confiabilidade estatística de 90 %. A direita da linha tracejada vermelha, se observam os efeitos das variáveis independentes significativas (p valor $\leq 0,10$).

Figura 2 - Gráfico de Pareto para análise da variável resposta DQO



Fonte: autores.

Por meio do gráfico de Pareto (Figura 1) pode-se identificar que, para remoção de DQO teve-se os fatores TDH e densidade de corrente lineares como significativos, indicando que intensidades de correntes (efeito positivo) maiores favorecem a remoção de DQO e TDH (efeito negativo) menores contribuem para a redução da DQO do efluente cosmético tratado por EC em fluxo contínuo. Este resultado corrobora as informações de remoção de DQO apresentadas na Tabela 3.

5 CONCLUSÕES

No presente estudo, a EC (fluxo contínuo) com uso de eletrodos cilíndricos de Al, foi avaliada como tecnologia de tratamento para remoção de matéria orgânica de efluentes cosméticos. Os resultados indicaram que a eficiência de remoção da DQO aumentou com o aumento da densidade de corrente elétrica e diminuição do tempo de detenção hidráulica.

O efeito do pH na remoção da DQO não foi significativa a 90 % de confiança (p-valor < 0,10) na faixa estudada de 4,0 – 7,0 e 10 e o mesmo ocorreu para o parâmetro condutividade, nas faixas de 2.000,0 – 3.000,0 e 4.000, 0 ($\mu\text{S cm}^{-1}$), conforme estipulado pelo Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} .

A máxima eficiência de remoção de DQO ocorreu no Ensaio 3 (TDH: 5 min; j_{Al} : 10,0 mA cm^{-2} ; pH: 4,0 e condutividade: 4.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$), com $47,29 \pm 0,02$ %. A menor eficiência de remoção de DQO, $06,46 \pm 0,01$ % foi identificada no Ensaio 8 (TDH: 20 min; j_{Al} : 10,0 mA cm^{-2} ; pH: 10,0 e condutividade: 4.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Mantendo uma média de remoção de DQO nos Ensaios Centrais (TDH: 12,5 min; j_{Al} : 7,5 mA cm^{-2} ; pH: 7,0 e condutividade: 3.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) de $18,28 \pm 2,44$ %.

Apesar dos resultados obtidos no tratamento do efluente cosméticos com a EC, em virtude da Legislação Ambiental vigente não estabelecer limites de lançamento no meio ambiente para o parâmetro DQO, é recomendável que o efluente seja submetido a um polimento final. Dessa forma, além de garantir que as características dos corpos hídricos receptores não sejam alteradas, têm-se a possibilidade de reuso para fins não potáveis desse efluente tratado.

REFERÊNCIAS

ABIHPEC. Associação Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmética. **Panorama do Setor 2018**. São Paulo (SP), Brasil, 2018. Disponível em: <
<https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2018/>> Acesso em: 03 ago. 2019.

ABIHPEC. Associação Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmética. **Panorama do Setor 2016**. São Paulo (SP), Brasil, 2018. Disponível em: <
<https://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/PANOMARA-DO-SETOR-2016.pdf>>
Acesso em: 03 ago. 2019.

ALLOUI, F., KCHAOU, S., SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: effect on aerobic biodegradability. **J. Hazard Mater.** vol. 164, (2009), p.353-359, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.009>.

AN, C. HUANG, G. YAO, Y. ZHAO S. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review, *Sci. Total Env.*, 579 (2017) 537-556.

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.

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**, vol. 146, (2016), p. 133-144, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.004>.

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**, vol. 146 (2016), p. 133-144, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.004>.

BASHIR, MOHAMMED J.K.; ISA, MOHAMED HASNAIN; KUTTY, SHAMSUL RAHMAN MOHAMED; AWANG, ZARIZI BIN; AZIZ, HAMIDI ABDUL; MOHAJERI, SORAYA; FAROOQI, IZHARUL HAQ. Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation. **Waste Management**, vol. 29 (2009), p. 2534–2541, doi:10.1016/j.wasman.2009.05.004

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A.F.; GILARRANZ, M.A.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. **J. Hazard. Mater.**, vol. 143 (2007), p. 128-134, doi: doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.004.

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). **J. Arid Land Stud.** vol.22-(2012), p.323-327.

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

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

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. **J. Hazard. Mater.**, vol. 162 (2009), p. 448-454, doi: doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.062.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Separ. Purif. Technol.**, vol. 38 (2004), p. 11-41, doi:10.1016/j.seppur.2003.10.006.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Quím. Nova.**, vol.27 (2004), n. 3, p.387-392, doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000300005>.

DUBRAWSKI K. L., MOHSENI, M. Standardizing electrocoagulation reactor design: Iron electrodes for NOM removal, **Chemosphere**, 91 (2013) 55-60.

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

EBRAHIEM, E.E.; MOHAMMEDNOOR, N.; MAGHRABI, AL.; 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>.

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. **Int. Biodet. Biodeg.**, vol. 88 (2014), p. 125-133, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.12.015>.

GOLDER A.K., HRIDAYA N., SAMANTA A.N., RAY S. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. **Journal of Hazard. Mater.** vol.127, (2005), p.134-140.

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**, vol. 404 (2017), p.1–21, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>.

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

MELO, E. **Avaliação e identificação da toxicidade de efluentes líquidos de uma indústria de cosméticos**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

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**. vol. 244-245, (2013), p. 329-334, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.051>.

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; SEKKI, A; MADANI, K.; CHIBANE, M. Removal turbidity and separation of heavy metals using eletrocoagulation-eletroflotation technique. **Journal of Hazardous Materials**, vol.164 (2009), p. 215-222.

MIMURA, K., TAKAHASHI, Y., TAKANASHI, S., DEGUCHI, H. The behaviour of organic matter in hybrid water treatment system, *Separation and Purification Technology* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.002>.

MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA J.R.; COCKE, D.L. Electrocoagulation (EC): science and applications, *J. Hazard. Mater.*, vol. 84 (2001), p. 29-41.

MOUSSA, DINA T.; EL-NAAS, MUFTAH H.; NASSER, MUSTAFA; AL-MARRI, MOHAMMED J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, vol. xxx (2016), p.1-18, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>.

MURTHY, Z. V. P.; PARMAR, S. Removal of strontium by electrocoagulation using stainless steel and aluminum electrodes. **Desalination**, v. 282 (2011), p.63-67.

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**, vol. 123 (2018), p. 65-73, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.08.025>.

PARSA, J. B.; VAHIDIAN, H. R.; SOLEYMANI, A. R.; ABBASI, M. Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. **Desalination**, vol. 278 (2011), p. 295-302.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? Engenharia Sanitária e Ambiental, vol.10 (2005), n. 2, p.106-110.

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. **J. Hazard. Mater.**, vol. 181 (2010), p. 127-132.

PUYOL D, MONSALVO V M, MOHEDANO A F. Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 185 (2011), p. 1059-1065, doi: [doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.014](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 (2019), p. 27–35, doi: [10.5004/dwt.2019.23282](https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23282).

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

TIAN, Y., HE, W., ZHU, X., YANG, W., REN, N. AND LOGAN, B.E. Improved Electrocoagulation Reactor for Rapid Removal of Phosphate from Wastewater. **Acs sustain. Chem. Eng.**, vol. 5 (2017), p. 67-71.

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**. vol. 20 (2000), p. 569-57.

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**, vol. 10 (2017), p.10–18, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.021>.