



Instituto Federal Catarinense  
Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Ambiente  
*Campus Araquari*

**ELIZIANE MORAES RIBAS**

**AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO COMO TRATAMENTO PARA  
DESCONTAMINAÇÃO DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL EM  
EFLUENTE INDUSTRIAL**

Araquari

2023

**ELIZIANE MORAES RIBAS**

**AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO COMO TRATAMENTO PARA  
DESCONTAMINAÇÃO DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL EM  
EFLUENTE INDUSTRIAL**

Dissertação, submetida ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Ambiente do Instituto Federal Catarinense – *Campus Araquari* para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Suellen Cadorin Fernandes, Dr<sup>ª</sup>.

Araquari

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática do ICMC/USP, cedido ao IFC e  
adaptado pela CTI - Araquari e pelas bibliotecas do Campus de Araquari e Concórdia.

R482a Ribas, Eliziane Moraes  
AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO COMO TRATAMENTO PARA  
DESCONTAMINAÇÃO DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL  
EM EFLUENTE INDUSTRIAL / Eliziane Moraes Ribas;  
orientador Suellen Cadorin Fernandes. -- Araquari,  
2023.  
60 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto Federal  
Catarinense, campus Araquari, , Araquari, 2023.

Inclui referências.

1. Efluente Industrial. 2. Filtros Solares. 3.  
Ozonização. 4. Indústria Cosmética. I. Fernandes,  
Suellen Cadorin. II. Instituto Federal Catarinense. .  
III. Título.

**ELIZIANE MORAES RIBAS**

**AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO COMO TRATAMENTO PARA  
DESCONTAMINAÇÃO DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL EM  
EFLUENTE INDUSTRIAL**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e aprovada em sua forma final pelo curso de Mestrado Tecnologia e Ambiente do Instituto Federal Catarinense – *Campus Araquari*

---

Prof<sup>a</sup>. Suellen Cadorin Fernandes, Dr<sup>a</sup>.  
Orientadora – IFC *campus* Araquari

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Gustavo Lopes Colpani, Dr.  
Universidade Comunitária da Região de Chapecó - Unochapecó

---

Prof. Adalberto Manoel da Silva, Dr.  
Instituto Federal Catarinense - *Campus* Araquari

Araquari

2023



*Emitido em 28/04/2023*

**DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS - CAMPUS ARAQUARI Nº 3/2023 - CCPGTA (11.01.02.31)**

**(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)**

*(Assinado digitalmente em 29/05/2023 15:47 )*

FABRICIO MOREIRA SOBREIRA  
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO  
CGES/ARA (11.01.02.39)  
Matrícula: ###774#6

*(Assinado digitalmente em 29/05/2023 17:39 )*

SUELLEN CADORIN FERNANDES  
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO  
CGES/ARA (11.01.02.39)  
Matrícula: ###774#2

Visualize o documento original em <https://sig.ifc.edu.br/documentos/> informando seu número: **3**, ano: **2023**, tipo: **DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS - CAMPUS ARAQUARI**, data de emissão: **29/05/2023** e o código de verificação: **a0998bb59e**

Este trabalho é dedicado aos meus filhos Augusto e Helena, por quem sempre busco o meu melhor e a quem quero mostrar que a busca pelo conhecimento sempre vale à pena, com todo o meu amor.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a oportunidade de fazer parte da primeira turma do programa de pós-graduação em Tecnologia e Ambiente do Instituto Federal de Santa Catarina - *Campus*Araquari, que contribuiu demais com a minha formação profissional, como estudante e como pessoa.

Agradeço à minha professora orientadora Dra. Suellen Cadorin Fernandes pela paciência e apoio durante a jornada, e ao professor Dr. Cléder Alexandre Somensi pelo apoio e todas as dicas para sucesso dos experimentos. Aos colegas de turma, muito obrigada.

Muito obrigada à empresa Dahuer Laboratório por consentir e apoiar a pesquisa.

Aos meus colegas de trabalho Mayara e Lucas que auxiliaram em várias etapas dessa pesquisa, contribuindo com coletas de amostras, debates sobre resultados, apoio e incentivo.

E um agradecimento especial à minha mãe Marli e minhas irmãs Evelise e Elisa que estiveram sempre comigo, fazendo o possível e o impossível para que eu pudesse dedicar muitas horas às aulas e aos experimentos, amo vocês! Aos meus maiores amores Augusto e Helena por muitas vezes entenderem que era necessário me ausentar para os estudos.

Obrigada também ao Thiago, pelo apoio, pela escuta e por sempre me lembrar que sou capaz e que não deveria desistir desse meu sonho, você é especial!

Deus cuidou para que tudo acontecesse como tinha que ser, que os aprendizados desse tempo de mestrado fossem além dos técnicos científicos, e sim para a vida! Tudo tem um propósito, obrigada Deus.

## RESUMO

As indústrias de cosméticos geram grande volume de efluente através de seus processos produtivos. O tratamento convencional realizado por elas atende aos padrões dos parâmetros previstos nas legislações vigentes, porém as mesmas não contemplam compostos identificados como filtros solares. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da ozonização como processo oxidativo avançado na degradação do fotoprotetor hidrossolúvel ácido sulfônico fenilbenzimidazol, o PBSA, presente em efluente gerado por uma indústria de protetores solares. Este composto foi escolhido pelo fato de ser hidrossolúvel e sua pequena molécula passar ileso pelos tratamentos convencionais industriais, permanecendo no efluente após o tratamento. Além disso, esse composto é fotoestável e ainda não há estudos sobre a sua toxicidade em ambientes aquáticos, apesar de já ser considerado um poluente emergente. Inicialmente os testes foram realizados em escala de bancada com soluções aquosas na concentração de 10 mg/L do composto no pH natural da solução (4,68) e nos pHs 7,0, pH 9,0, pH 10,0 e pH 11,0, em exposição a uma concentração constante de ozônio de 2 mg/min por um período de 60 minutos. Os resultados dessa etapa demonstraram que pHs alcalinos tiveram os melhores resultados de degradação, sendo que no pH 11, após apenas 10 minutos da ozonização, a concentração do composto foi reduzida mais que 75%. Após definida a melhor condição para a degradação do composto, o efluente industrial foi caracterizado quanto aos parâmetros DBO, DQO, fósforo, nitrogênio amoniacal, pH, substâncias tensoativas (surfactantes aniônicos) e o doseamento do ácido sulfônico fenilbenzimidazol. O mesmo foi submetido a melhor condição de ozonização e posterior análises dos mesmos parâmetros. Compreendeu-se que houve diferenças significativas entre a escala de bancada e o efluente bruto real, porém no geral o tratamento por ozonização gerou um efluente de melhor qualidade e mais seguro para ser liberado para o corpo receptor, quando comparado com o tratamento convencional realizado.

**Palavras-chave:** efluente industrial, filtros solares, ozonização, degradação.

Objetivos do Desenvolvimento Sustentável alcançados (ODSs): ODS 09 – Indústria, Inovação e Infraestrutura; ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis.

## ABSTRACT

The cosmetic industries generate a large volume of effluente through their production processes. The conventional treatment carried out buy complies with the standards of the parameters provied for in current legislation, but they do not include compounds identified as sunscreens. This work aimed to evaluate the efficiencyof ozonation as an advanced oxidative process in the degradation of the water-soluble photoprotector sulfonic phenylbenzimidazole acid, PBSA, present in effluent generated by a sunscreen industry. This compound was chosen because it is water soluble and its small molecula passes unscathed through conventional treatment, remaining in the effluent after treatment. Ind addition, this compound is photostable and there are still no studies on its toxicity environments, although it is already considered as emerging pollutant. Initially, the tests were carried out on a bench scale with aqueous solutions at a concentration of 10 mg/L of the compound at the natural pH of the solution (4.68) and at pHs 7.0, pH 9.0, pH 10.0 and pH 11 .0, on exposure to a constant ozone concentration of 2 mg/min for a period of 60 minutes. The results of this step were evaluated through spectrophotometry, and the compound has an absorbance at 302 nm. Alkaline pHs had the best degradation results, and at pH 11, after only 10 minutes of ozonation, the compound concentration was reduced to less than 25%. After defining the best condition for the degradation of the compound, the industrial effluent was characterized according to the parameters BOD, COD, phosphorus, materials soluble in hexanes (oils and greases), ammoniacal nitrogen, pH, surface-active substances (anionic surfactants) and acid dosage sulfonic phenylbenzimidazole. It was submitted to the best condition of ozonation and subsequent analysis of the same parameters. It was understood that there were significant differences between the bench scale and the real raw effluent, but in general the ozonation treatment generated a better quality effluent and safer to be released into the receiving body, when compared to the conventional treatment performed.

**Keywords:** industrial effluent, sunscreens, ozonization, dregradation.

Achieved Sustainable Development Goals: SDG 9 - Industry, Innovation and Infrastructure; SDG 12 – Responsible Consumption and Production.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Escala de radiações eletromagnéticas.
- Figura 2: Penetração da radiação solar na pele.
- Figura 3: Alterações causadas na pele pela radiação UV.
- Figura 4: Mecanismo de ação dos filtros solares orgânicos e inorgânicos.
- Figura 5: Síntese do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol.
- Figura 6: Relação da concentração do Neo Heliopan® Hydro com FPS do produto.
- Figura 7: Caixa de separação Água e óleo da ETE.
- Figura 8: Serpentina de dosagem de reagentes da ETE.
- Figura 9: Fluxograma do tratamento realizado na indústria..
- Figura 10: Geração de ozônio por descarga elétrica.
- Figura 11 : Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso.
- Figura 12: Gerador de ozônio.
- Figura 13: Sistema de oxidação por ozonização em escala laboratorial
- Figura 14: Varredura da absorbância do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol.
- Figura 15: Varredura da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH natural da solução (4,68).
- Figura 16: Varredura da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 7,0.
- Figura 17: Varredura da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 9,0.
- Figura 18: Degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 9,0.
- Figura 19: Varredura da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 10,0.
- Figura 20: Degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 10,0.
- Figura 21: Varredura da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 11,0.
- Figura 22: Degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 11,0.
- Figura 23: Espectros de FTIR do PBSA em diferentes pHs e eskena de equilíbrio ácido-base para essa molécula em  $pK_{a1}=4,00$  e  $pK_{a2}=11,90$
- Figura 24: Relação absorbância x concentração Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 11,0.
- Figura 25: Curva de degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 11,0 por ozonização por 90 minutos.
- Figura 26: Avaliação do H durante o tratamento na melhor condição de degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol por ozonização.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros e critérios de aceitação segundo CONAMA 430/2011

Tabela 2: Comparativo do potencial de redução de compostos oxidantes.

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos do efluente industrial.

Tabela 4: Relação concentração x absorbância do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 11,0.

Tabela 5: Comparação de parâmetros entre o efluente sem tratamento, tratamento convencional e tratamento por ozonização.

Tabela 6: Doseamento do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em efluente bruto tratado por ozonização em 60 minutos e em 6 horas.

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- ABIHPEC - Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
- ASEAN - Associação das Nações do Sudeste Asiático
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CSAO - Caixa Separadora de Água e Óleo
- ETE – Estação de tratamento de efluentes
- FDA – Food and Drug Administration (Agência Federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos)
- FPS – Fator de proteção solar
- INCA - Instituto Nacional de Câncer
- PBSA – Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol
- POA – Processo Oxidativo Avançado

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
<b>2</b>	<b>REFERÊNCIAL TEÓRICO</b>	18
2.1	MERCADO COSMÉTICO	18
2.2	RADIAÇÃO SOLAR	19
2.3	FOTOPROTETORES	21
2.3.1	Filtros inorgânicos – Físicos	22
2.3.2	Filtros Orgânicos – Químicos	23
2.3.2.1	<i>Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol</i>	24
2.4	EFLUENTE INDUSTRIAL DA PRODUÇÃO DE DERMOCOSMÉTICOS FOTOPROTETORES	25
2.4.1	Tratamento convencional da ETE	27
2.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES	29
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	36
3.1	MATERIAIS	36
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE DERMOCOSMÉTICOS	36
3.3	AVALIAÇÃO DO PARÂMETRO PH NA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL ATRAVÉS DA OZONIZAÇÃO	36
3.3.1	Varredura do comprimento de onda da absorbância do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol	38
3.3.2	Avaliação da degradação do ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em diferentes pHs	38
3.4	CURVA DA RELAÇÃO DA ABSORBÂNCIA X CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL	38
3.5	DETERMINAÇÃO DA CURVA DE DEGRADAÇÃO DO COMPOSTO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL	39
3.6	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO	39
3.7	TRATAMENTO DE EFLUENTE REAL NA MELHOR CONDIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE PÓS-TRATAMENTO	39
3.8	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO EFLUENTE TRATADO	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	41
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE DERMOCOSMÉTICOS	41

4.2	VARREDURA DO COMPRIMENTO DE ONDA DA ABSORBÂNCIA DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL .....	41
4.3	AVALIAÇÃO DO PH NA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL .....	42
4.4	RELAÇÃO ABSORBÂNCIA X CONCENTRAÇÃO NA MELHOR CONDIÇÃO DE PH .....	48
4.5	DETERMINAÇÃO DA CURVA DE DEGRADAÇÃO DO COMPOSTO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL EM MELHOR CONDIÇÃO DE PH .....	49
4.6	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO .....	51
4.7	TRATAMENTO DE EFLUENTE REAL NA MELHOR CONDIÇÃO .....	51
4.8	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO EFLUENTE TRATADO .....	55
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>56</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo a Sociedade Brasileira de Dermatologia (2021), o INCA (Instituto Nacional de Câncer) registra a cada ano cerca de 185 mil novos casos, sendo que 33% correspondem ao câncer de pele. Dentre esses, o tipo mais comum, o não melanoma, apresenta baixa letalidade, porém seus números são expressivos. O mais raro e letal entre os diversos tipos da enfermidade é o melanoma, que chega a registrar 8,4 mil novos casos anualmente.

A principal prevenção para o câncer de pele é evitar a exposição excessiva ao sol e proteger a pele dos efeitos da radiação UV, no que os protetores apresentam muita eficácia. Porese fato que há algum tempo houve a discussão de alterar a classificação dos protetores solares de dermocosméticos para medicamentos, o que acabou não acontecendo. Também vale ressaltar a importância do produto no cuidado da saúde, sendo determinado pela legislação trabalhista que as empresas são obrigadas a responsabilizar-se pela adoção de medidas coletivas e individuais para a manutenção da segurança e saúde do trabalhador, neste caso, disponibilizando o protetor solar para seus colaboradores.

Para atender essa demanda, a indústria cosmética de proteção solar se prepara a cada ano para uma produção maior. Já existem opções diferenciadas no mercado, mas o uso difundido ainda é dos protetores solares aquosos, que têm em seu processo de fabricação a água como uma das principais matérias-primas.

Os filtros fotoprotetores podem ser classificados em físicos e químicos. Os físicos são os que promovem uma barreira física de proteção contra as radiações, geralmente apresentam baixo potencial alergênico, sua maioria atua na reflexão e dispersão da radiação. Entre esses estão o dióxido de titânio e o dióxido de zinco. Já os filtros químicos são compostos com capacidade de absorver cerca de 95% da radiação UV no comprimento de onda de 290 a 320 nm, que é a faixa de espectro UV conhecida como causadora das queimaduras solares. Ainda entre os filtros, eles podem ser classificados como lipossolúveis e hidrossolúveis. Atualmente o mercado de proteção solar, na busca por desenvolver produtos mais inovadores, de qualidade e seguros, apresentam uma combinação de filtros, o que fica conhecido como formulações híbridas, ou seja, que apresentam filtros físicos e químicos na sua composição.

Neste contexto, a grande geração de efluentes deste ciclo produtivo atinge quantidades proporcionais ao aumento da sua produção. Além da água presente como componente das formulações, a manipulação de protetores solares conta com o uso de água potável para o resfriamento de equipamentos e lavagem de maquinários e utensílios. Do

montante de água utilizada pelo setor, apenas cerca de 26% estão relacionados à participação na formulação do produto, sendo o restante pertencente aos demais processos como a lavagem de maquinários, utensílios e tubulações que acabam compondo o efluente total do ciclo produtivo (ALVES, 2009).

Neste sentido, questões urgentes voltadas à sustentabilidade do ambiente geram uma preocupação em relação ao volume e o tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias de cosméticos de proteção solar em especial, já que é mais complexo por apresentar concentração elevada de compostos de difícil biodegradabilidade. Atualmente as indústrias seguem a legislação vigente do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 430 do ano de 2011) e do Conselho Estadual do Meio Ambiente – Santa Catarina (CONSEMA 181 de 2021), que regem as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores ou redes coletoras. As indústrias ao atenderem ao exigido pelas legislações entendem que garantem a qualidade do efluente que é recebido pelas estações de tratamento das cidades e conseqüente lançamento no ambiente. Porém as legislações vigentes não abrangem contaminantes emergentes da indústria de cosméticos potencialmente nocivos.

A presença de filtros solares em águas voltadas a atividades esportivas e de lazer já foi identificada em vários estudos, assim como a presença dos compostos em organismos marinhos. Muito especulou-se sobre o risco ambiental desses compostos fazerem parte de ambientes aquáticos. Mas a comunidade científica da área ainda não tem conclusões sobre o impacto que podem causar, apesar de já se identificar esses compostos nos ambientes e organismos aquáticos.

Visando minimizar os impactos ambientais, por vezes até desconhecido, novos tratamentos chamados de processos de oxidação avançada, POAs, estão sendo testados e demonstram resultados promissores. Durante esses processos, um agente oxidante muito forte é gerado, uma hidroxila por exemplo, que pelo fato de ser livre e altamente reativa atua eliminando matéria orgânica presente no efluente.

Cada vez mais se busca alternativas para minimizar gastos, facilitar o manejo dos efluentes gerados e o mais importante, obter eficiência no tratamento executado.

Dentro desta perspectiva este projeto tem como objetivo avaliar um POA, baseado em ozonização, que seja capaz de degradar um tipo de filtro solar hidrossolúvel que atualmente os tratamentos convencionais não conseguem remover. Diante de vários estudos toxicológicos que sugerem que filtros UV orgânicos apresentam efeitos estrogênicos e antitireoidianos relevantes e a capacidade de bioacumulação (CELEIRO, 2018) para esta

pesquisa foi escolhido o Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol (PBSA). A escolha deu-se pelas características moleculares do composto com alta estabilidade, pela sua hidrossolubilidade e pelo fato de não ser biodegradável , além de que ainda há poucas pesquisa para esse composto e a capacidade de remoção dele por processos convencionais.

A ozonização foi a escolha como tratamento de oxidação avançada pois entendem-se ser uma estratégia viável, e fácil manejo e com custo benefício interessante para indústrias.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência da ozonização como processo oxidativo avançado (POA) para efluente industrial da fabricação de protetores solares que seja eficaz na descontaminação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol, o PBSA.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o efluente de uma indústria fabricante de protetores solares incluindo quanto a presença do filtro solar hidrossolúvel Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol;
- Definir a melhor condição de degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol com o tratamento por ozonização;
- Avaliar o tratamento definido como melhor condição em escala laboratorial na degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol no efluente real;
- Comparar o tratamento convencional da ETE com o tratamento por ozonização proposto.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 MERCADO COSMÉTICO

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, a ABIHPEC, o setor cresceu cerca de 10% no primeiro semestre de 2022 em relação ao mesmo período em 2021. No momento em que ainda há reflexos econômicos em todo o mundo devido a pandemia Covid-19, esses números refletem, entre outros fatores, a intensificação dos hábitos de higiene, o autocuidado da população brasileira, e ainda mais relevante o quanto o mercado é sólido e promissor. Ainda segundo a ABIHPEC, existem 2.412 empresas atuando no mercado de produtos no Brasil. Entre os produtos de higiene pessoal, perfumarias e cosméticos, os protetores solares vêm ganhando espaço e passaram a ser protagonistas nos cuidados com a pele, como indica o relatório de 2020 da *Euromonitor Internacional*. A edição da *Cosmetic Innovation* de outubro de 2021 indica que até 2025 as vendas globais de protetores solares devem atingir US \$13,4 bilhões. Atualmente o Brasil ocupa a terceira posição entre os maiores mercados globais desse produto.

O mercado consumidor de produtos cosméticos está cada vez mais exigente e em busca de novas tecnologias que sejam atraentes para o uso no cotidiano e apresentam diversos benefícios. As empresas cosméticas vêm desenvolvendo grande quantidade de produtos visando atender às necessidades de todos os tipos de pele. Observam-se, como tendências, produtos de proteção solar que contenham texturas mais fluidas e leves, tenham sensorial agradável e toque seco-aveludado, e proporcionam conforto no uso. Além dessas características, podem ser citadas: efeito mate prolongado, variedade de tons com diferentes níveis de cobertura (produtos com cor) e acabamentos aprimorados.

Para o consumidor brasileiro, o principal atributo do fotoprotetor é em relação ao valor do seu FPS, que deve ser acima de 50. Porém, com a utilização crescente de aparelhos eletrônicos que emitem luz azul, a demanda por fotoprotetores que também protejam contra essa radiação aumentou.

A procura por produtos de origem natural e que sejam biodegradáveis tem aumentado também. Segundo Morocho-Jácome e colaboradores (2020) o uso de extratos vegetais e compostos de origem marinha que são capazes de absorver a radiação UV ou que apresentam atividade antioxidante para combater os radicais livres gerados pela radiação UV e visível tem sido observado, auxiliando na proteção contra os danos recorrentes.

Para a *Global Cosmetics Industry* (2021) as tendências do mercado são os produtos com formulações minimalistas – com menos ingredientes que tragam mais benefícios,

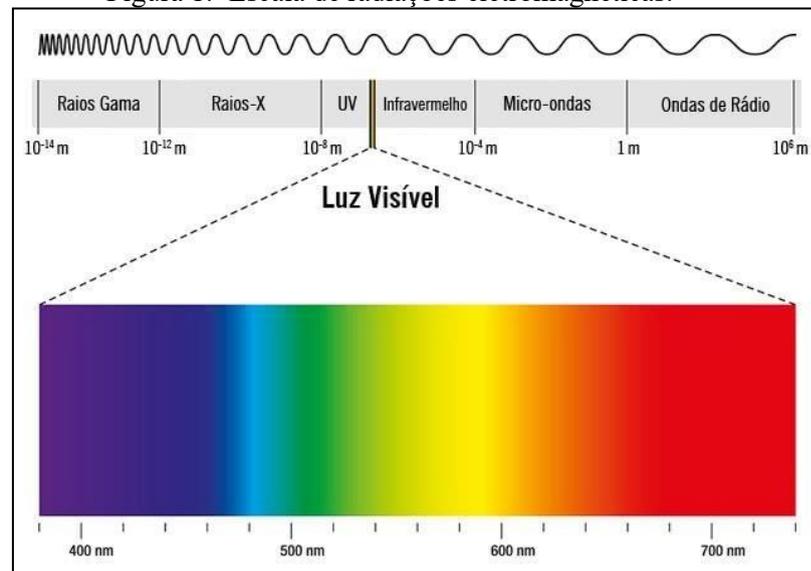
significando produtos com índices de performance mais elevados, mais seguros, mais sustentáveis e que não agredem o meio ambiente.

## 2.2 RADIAÇÃO SOLAR

A energia emitida pelo sol é transmitida através da irradiação solar que são ondas eletromagnéticas que abrangem uma ampla gama de comprimentos de onda e intensidades, que se dividem em radiação infravermelha, ultravioleta, e luz visível.

A radiação visível recebe esse nome porque é visível aos seres humanos. É a forma mais simples de radiação eletromagnética e concentra boa parte da energia que vem do sol. É composta por um espectro das seguintes cores: vermelho, laranja, amarelo, verde, ciano, azul e violeta. Os comprimentos de onda das cores são variáveis entre 380 nm (violeta) e 740 nm (vermelho), como é possível verificar na Figura 1.

Figura 1: Escala de radiações eletromagnéticas.



Fonte: <https://adenilsongiovanini.com.br/blog/espectro-eletromagnetico/>

A radiação infravermelha contém a maior parte da energia solar, chegando a quase 50%, e não é visível para os seres humanos. Seu comprimento varia entre 780 nm e 1 mm, o que significa que possui um comprimento maior do que a luz. Tem a característica de produzir grande agitação térmica. Por isso, essa radiação pode causar lesões em tecidos humanos que são formados por muitas moléculas de água, como é o caso dos olhos.

A radiação ultravioleta contém a menor parte da energia solar. Seu comprimento de onda é menor e por esse motivo ela não é visível. Possui três classificações, conforme o comprimento das ondas: UVA (entre 400 nm e 315 nm), UVB (entre 315 nm e 280 nm) e UVC (entre 280 nm e 100 nm).

A radiação UVA corresponde quase à totalidade da radiação ultravioleta que chega até a Terra. Está presente durante todo o ano, atingindo a pele humana quase que da mesma forma, tanto no inverno como no verão. Porém, a radiação UVA é a mais intensa antes das 10h da manhã e depois das 16h da tarde. Os raios UVA penetram profundamente na pele e são os principais responsáveis pelo envelhecimento das células da epiderme. Essa radiação também tem uma participação em alergias, e predispõe a pele ao surgimento do câncer. No entanto, os raios UVA também são os responsáveis por garantir o bronzeado na pele, quando esta é exposta moderadamente ao sol. Os raios UVA ainda estão presentes nas câmaras de bronzeamento artificial, inclusive em doses mais altas do que a radiação solar.

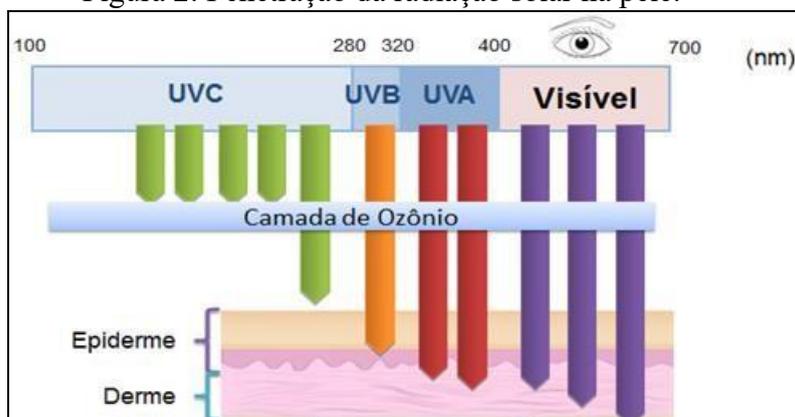
Em menor escala, a radiação UVB também chega à superfície. A radiação UVB é parcialmente absorvida pela camada atmosférica da Terra, sendo o restante dos raios, que conseguem ultrapassar essa barreira, nocivos ao organismo humano. É mais intensa durante o verão, devido às elevadas temperaturas, predominantemente entre as 10h da manhã e às 16h da tarde. Esta radiação atinge a superfície da pele e é a responsável pelas queimaduras provocadas pelo sol.

As radiações UVB são intensamente absorvidas pela epiderme e interagem diretamente com o DNA, sendo responsáveis por danos agudos e crônicos à pele, como alterações na pigmentação (manchas, sardas), queimaduras (vermelhidão e bolhas), descamação e câncer de pele (BALOGH, Tatiana Santana *et al*, 2011).

Já a radiação UVC é totalmente absorvida pelo oxigênio e o ozônio da atmosfera, não atingindo os seres humanos na superfície do planeta. Essa radiação é altamente penetrante e danosa à saúde, e os seres humanos teriam sérios problemas se ela atingisse a superfície terrestre. Por este motivo, é muito importante proteger a camada de ozônio, para evitar que estes raios cheguem à superfície da Terra.

A forma da penetração da radiação solar na pele conforme os diferentes tipos de radiação no ultravioleta podem ser observadas na Figura 2.

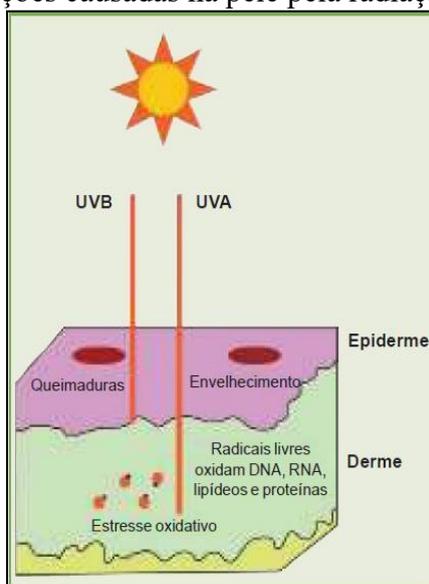
Figura 2: Penetração da radiação solar na pele.



Fonte: Cosmectic Inovation, de setembro de 2015.

As radiações UVA são menos eritematogênicas (que são capazes causar queimaduras na pele) que as UVB, mas penetram profundamente na pele, atingindo a camada reticular da derme. Além disso, são responsáveis por gerar estresse oxidativo na pele por causa da formação de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio, o que pode levar ao câncer de pele (Figura 3) (WANG, S.Q. & LIM, H.W., 2016).

Figura 3: Alterações causadas na pele pela radiação UV.



Fonte: <https://www.cosmeticsonline.com.br/artigo/164>

### 2.3 FOTOPROTETORES

Em virtude de a exposição excessiva ao sol ser o principal fator de risco para o surgimento de câncer de pele, o uso de fotoprotetores é uma necessidade indiscutível na atualidade. Os dermocosméticos denominados como fotoprotetores ou protetores solares são produtos que foram desenvolvidos com o intuito de proteger e prevenir temporariamente os danos causados pelas radiações solares. Conforme a sua composição química e seu

mecanismo de ação são classificados em filtros inorgânicos ou físicos, e filtros orgânicos ou químicos. (MANCEBO *et al*, 2014).

FAVERO e colegas (2019) avaliaram ativos fotoprotetores em 41 produtos comercializados no Brasil, e verificaram que as formulações apresentaram em média 3 ativos, que apenas 2% dos produtos avaliados apresentavam apenas filtros físicos, sendo que 49% das avaliações são formulações híbridas, ou seja, com filtros inorgânicos e orgânicos na composição.

Para oferecer a elevada proteção necessária, os fotoprotetores modernos associam diferentes filtros orgânicos em conjunto com filtros inorgânicos. Dessa maneira, as concentrações individuais necessárias de cada filtro são reduzidas e, por consequência, os eventuais efeitos adversos.

### 2.3.1 Filtros Inorgânicos – Físicos

Geralmente os filtros inorgânicos apresentam baixo potencial de irritabilidade devido à baixa permeação cutânea, atuam na proteção em ampla faixa do espectro de radiação tanto UVA quanto UVB, e a apresentam foto estabilidade. Os mais usados são o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ). O  $\text{TiO}_2$  é um mineral que apresenta coloração branca com alto índice de reflexão sobre as radiações UVB, e ainda, conforme o tamanho de suas partículas oferece proteção contra os raios UVA.

O  $\text{ZnO}$  oferece menor proteção contra os raios UVB que o  $\text{TiO}_2$ , porém é mais eficiente na proteção dos raios UVA. É comum encontrar ambos nas formulações de protetores solar voltados ao uso de crianças e de pessoas com peles sensíveis.

O tamanho das partículas é o fator relevante na proteção contra os raios UV, além de também interferir no sensorial do dermocosmético. Partículas na faixa de 200 a 300 nm promovem maior reflexão de luz visível e menor proteção UV, e ainda forma um filme branco quando aplicado na pele, muitas vezes rejeitado pelo usuário. Já partículas menores que 200 nm aumentam a proteção aos raios UV e torna o sensorial do produto mais agradável ao usuário. Estudos realizados por Smijs e Pavel (2011) demonstraram que o ideal é que, em um protetor solar, existam partículas de  $\text{TiO}_2$  com tamanhos variando de 50 a 120 nm e para o  $\text{ZnO}$ , tamanhos de partícula entre 60 e 100 nm são considerados ideais.

A homogeneidade desses filtros no produto acabado também é importante, sendo que não deve ocorrer aglomerações, pois isso poderá afetar a eficácia da proteção. É comum que os desenvolvedores de protetores incluam na produção uma etapa de pré-preparo, onde

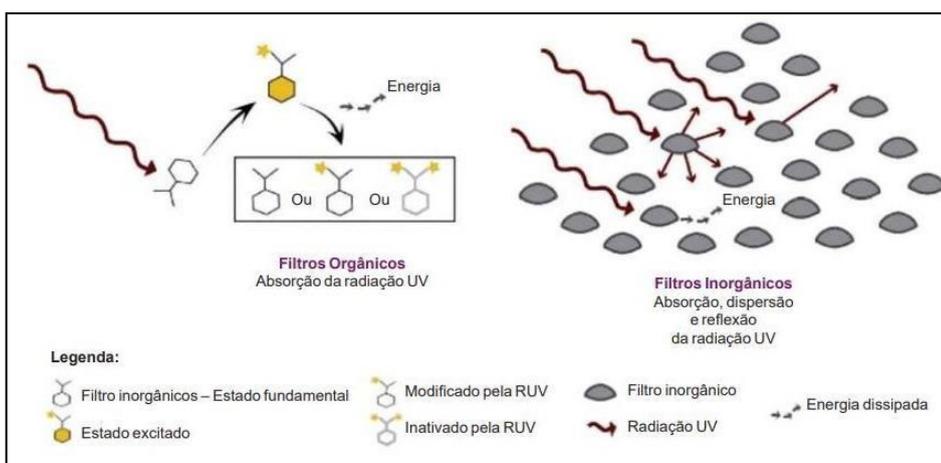
o componente filtro físico seja disperso ou suspenso no meio.

### 2.3.2 Filtros Orgânicos – Químicos

Os filtros orgânicos são compostos com moléculas que interferem na radiação por meio do mecanismo de absorção, ou seja, o filtro atua como cromóforo exógeno ao absorver um fóton (unidade da radiação) de energia e evolui para o estado excitado da molécula. No retorno ao estado estável (não-excitado), ocorre a liberação de energia em um comprimento de onda mais longo, seja na faixa da luz visível (como fluorescência), seja na faixa da radiação infravermelha (como calor), ambas inofensivas. Dependendo da capacidade de absorver comprimentos de onda (mais curtos ou mais longos), os filtros orgânicos podem subdividir-se em filtros UVA, UVB e, mais recentemente, de amplo espectro (UVA e UVB) (FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M.A., 2007).

São compostos aromáticos conjugados com grupos carboxílicos e têm, geralmente, um grupo doador de elétrons como uma metoxila ou amina, nas posições orto ou para do anel aromático. Podem ser lipófilos e hidrossolúveis, com eficácia proporcional à sua estabilidade fotoquímica, fator de relevância para a escolha no momento do desenvolvimento do produto, além da resistência à água. Se não houver nenhuma degradação do filtro solar, ele pode absorver outros fótons e repetir o processo, protegendo a pele da radiação UV, como pode ser observado na Figura 4. Entretanto, caso a molécula não consiga dissipar a energia adquirida, pode sofrer processos de fotodegradação e mudança estrutural, perdendo sua função fotoprotetora.

Figura 4: Mecanismo de ação dos filtros solares orgânicos e inorgânicos.

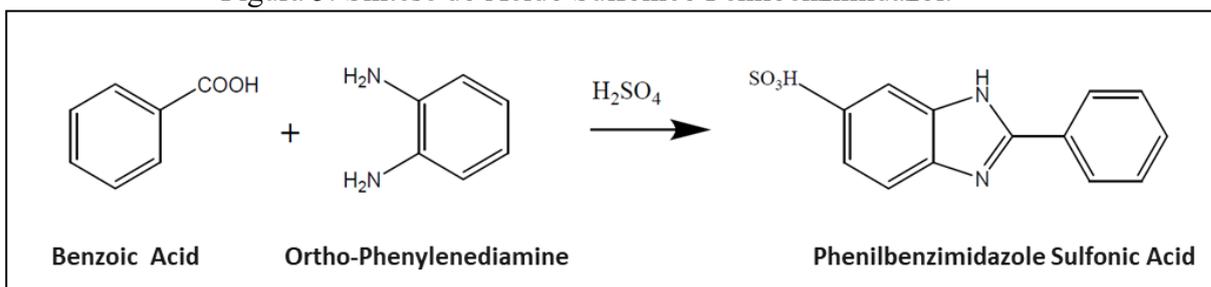


Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.det.2014.03.011>

### 2.3.2.1 Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol

O Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol é um composto químico sintético representado pela fórmula molecular  $C_{13}H_{10}N_2O_3S$  e seu peso molecular é de 274,30 g/mol, que faz parte do grupo dos benzimidazóis. É obtido a partir da junção do ácido benzóico com o orto-fenilenediamina em uma sulfonação (Figura 5). Segundo o fabricante, o produto bruto é isolado e purificado por uma reprecipitação em meio alcalino, seguida de um tratamento com carvão ativado e metanol. Após a filtração e secagem o produto obtido é um pó esbranquiçado que posteriormente será envasado.

Figura 5: Síntese do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol.



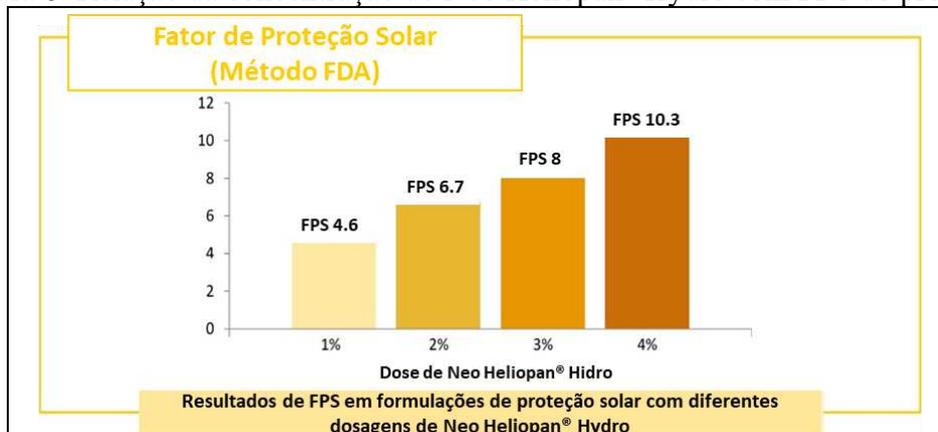
Fonte: [https://www.dsm.com/personal-care/en\\_US/products/uv-filters/parsolhs.html](https://www.dsm.com/personal-care/en_US/products/uv-filters/parsolhs.html)

Comercialmente é conhecido como Ensulizole® e Neo Heliopan® Hydro, é um filtro solar orgânico solúvel em água que absorve fortemente radiações UVB. É comumente encontrado em produtos dermocosméticos em combinação com outros filtros devido à sua proteção contraradiação UVA ser baixa. Devido à sua hidrossolubilidade é muito utilizado em produtos que buscam textura leve e agradável e menos oleosos. Também é adequado para formulações transparentes à base de água, como géis e sprays.

Atualmente o FDA aprova produtos com concentração máxima de 148 mM do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol, seu uso é facilmente combinado com uma ampla variedade de filtros solares aumentando significativamente o FPS da formulação. Tem concentração aprovada em até 8% na Europa, Mercosul, México, China, Taiwan, Japão e nos estados da Associação das Nações do Sudeste Asiático (ASEAN).

Segundo testes realizados por um dos fabricantes, o uso do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol agrega cerca de 10 unidades no fator de proteção solar ao produto quando a formulação apresenta 4% na sua composição (Figura 6).

Figura 6: Relação da concentração do Neo Heliopan® Hydro com FPS do produto.



Fonte: <https://www.symselect.com/sun-protection>

O Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol foi o foco desta pesquisa principalmente pela sua característica de hidrossolubilidade e foto estabilidade, por se manter no efluente após o tratamento convencional.

#### 2.4 EFLUENTE INDUSTRIAL DA PRODUÇÃO DE DERMOCOSMÉTICOS FOTOPROTETORES

Conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR N° 9800/1987, efluentes líquidos industriais compreendem os despejos líquidos provenientes das áreas de processamento industrial, incluindo os originados nos processos de produção, lavagem e limpeza e outras fontes que apresentem poluição por produtos industrializados ou produzidos no estabelecimento comercial, e as águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico.

A questão do despejo de efluentes é ainda agravada pela ineficiência de remoção desses compostos nas estações de tratamento de esgoto. Adicionalmente, a lipofilicidade e baixa degradabilidade fazem com que a presença dos ingredientes de protetores solares no meio ambiente seja ainda mais alarmante do ponto de vista ecotoxicológico. Componentes de filtros solares já fazem parte da lista dos contaminantes emergentes, que são assim classificados, não pelo uso recente por seres humanos, mas por serem potenciais poluentes e atualmente não controlados, mas que, no entanto, podem se tornar candidatos para legislações futuras dependendo de pesquisas sobre a toxicidade para os ecossistemas e risco para saúde humana (CRBio03, 2020).

A Resolução CONAMA n° 430 de 2011 e o CONSEMA n° 181 de 2021 são as legislações vigentes que dispõem sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o

lançamento de efluentes industriais em corpos de água. Porém não citam substâncias fotoprotetoras como parâmetros a serem analisados e monitorados, mas estabelecem que os empreendimentos geradores de efluentes sejam responsáveis pelo tratamento de suas águas residuárias, as quais devem atender a padrões de qualidade específicos de acordo com a classe do corpo d'água que irá recebê-los. Quando não tratados adequadamente, estes efluentes são responsáveis por alterações na qualidade dos corpos hídricos, e como consequência provocam danos diretos e indiretos em plantas, animais e seres humanos. Na Tabela 1 encontram-se os parâmetros e critérios de aceitação segundo CONAMA 430/2011 para os efluentes em corpos de água.

**TABELA 1: PARÂMETROS E CRITÉRIOS SEGUNDO AS LEGISLAÇÕES.**

	<b>CONAMA 430/2011</b>	<b>CONSEMA 181/2021</b>
DBO	Mínimo de 60% de remoção ou depuração conforme estudo hídrico	60 mg/L ou remoção mínima de 80%
DQO	Conforme estudo hídrico ou 60%	-
Nitrogênio Amoniacal	20 mg/L	-
Nitrogênio Total	Conforme estudo hídrico	-
Fósforo Total	Conforme estudo hídrico	-
Surfactantes	Conforme estudo hídrico	2,0 mg/L
Óleos e graxas minerais	20 mg/L	
Óleos e graxas vegetais	50 mg/L	30 mg/L
pH	5 a 9	6 a 9
Sólidos sedimentáveis	< 1mL/L	
Sólidos suspensos totais	Conforme estudo hídrico	-
Sólidos totais dissolvidos	Conforme estudo hídrico	-
Temperatura	< 40	-

Dentre os empreendimentos industriais, as indústrias do setor cosmético se destacam pelo elevado consumo de água, sendo a água em termos de quantidade uma das principais matérias-primas para a fabricação de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, além de ser utilizada nos procedimentos de limpeza e sanitização de máquinas, equipamentos, tubulações de transferência, sistemas de resfriamento e geração de vapor (CETESB, 2012).

Atualmente, tem sido debatido qual é o impacto ambiental de filtros solares

orgânicos, visto que são considerados pseudopersistentes no ambiente, devido ao constante despejo, que chegam aos ambientes marinhos (TSUI *et al*, 2017).

Há estudos de Dows C.A. e colaboradores (2016) e de Schneider e Lim (2019) demonstrando que alguns filtros solares afetam animais aquáticos e outros indicando que há contaminação de arrecifes de corais por filtros solares. Esse debate ganhou grande visibilidade quando foi noticiado que o Havaí iria banir dois filtros: a benzofenona-3 e o metoxicinamato de octila. O motivo disso seria a proteção dos arrecifes de corais. Entretanto, há outros fatores, como o efeito estufa e a poluição, que podem causar o branqueamento dos corais. Diante disso, a comunidade científica ainda não tem um veredicto sobre a questão. Contudo, ainda a principal causa do branqueamento dos corais comprovada é o aumento da temperatura das águas oceânicas.

#### 2.4.1 Tratamento convencional da ETE

A Estação de Tratamento de Efluentes da indústria possui como etapa inicial a Caixa Separadora de Água e Óleo (CSAO), dividida em 3 módulos, que recebe o efluente gerado durante o processo produtivo. As características do efluente bruto estão diretamente relacionadas ao que está sendo produzido no momento, podendo alternar rapidamente parâmetros como pH e qualidade do efluente. A Figura 7 apresenta a carga presente nas fossas separadoras, onde é possível identificar as diferentes características dos efluentes gerados e a capacidade de separação de água e óleo.

Figura 7: Caixa de separação Água e óleo da ETE.



Fonte: Autora

A próxima etapa do sistema é o bombeamento do efluente contido na terceira seção. O acionamento da bomba é feito pela elevação de uma boia e parte do efluente bombeado

retorna para a fossa com o intuito de homogeneizar seu conteúdo. A maior porção é elevada até o topoda serpentina onde os reagentes químicos são inseridos para ajuste de pH e coagulação. Os reagentes utilizados são soda 50%, coagulante PAC e polímero 10 catiônico, que são inseridos, respectivamente, no sistema apresentado na Figura 8.

Figura 8: Serpentina de dosagem de reagentes da ETE.

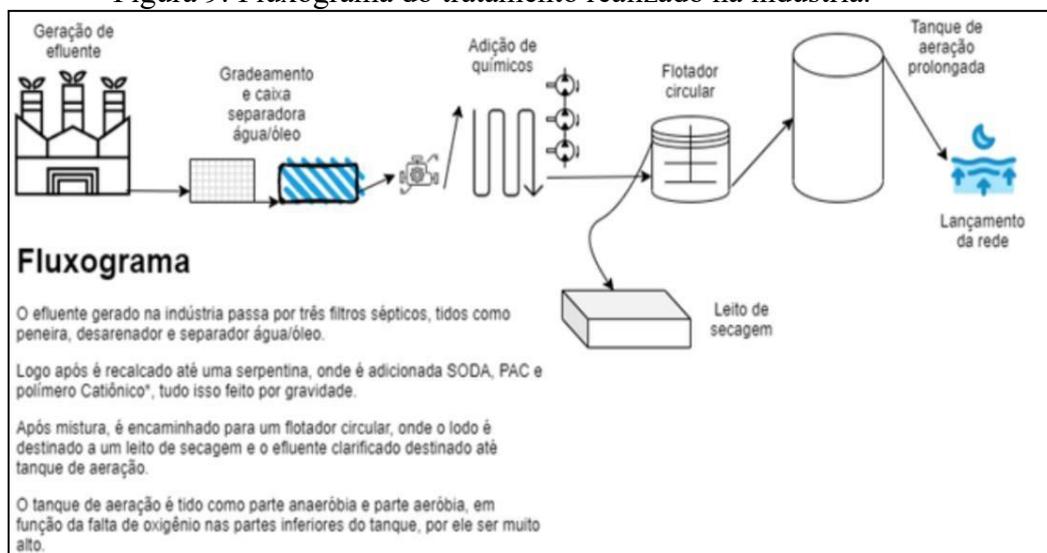


Fonte: Autora

A soda é utilizada para aumento de pH, em função da sua característica alcalina, e liberação de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) para aumentar a eficiência do coagulante. Já o coagulante é utilizado para fazer a coagulação dos colóides presentes no efluente. Como o coagulante tem uma característica ácida, ou seja, tem liberação de  $\text{H}^+$  no sistema, a soda auxilia na manutenção do pH, mantendo-o, assim, próximo da neutralidade, que é 7. Nesse ponto também é usado o polímero catiônico, que tem a finalidade de agregar os coágulos, formando um floco, que é removido no flotor. O floco é removido para o leito de secagem e posterior descarte por empresa terceirizada. O efluente clarificado é bombeado para o tanque de aeração prolongada onde o tratamento biológico é realizado para que o efluente seja liberado para a rede coletora de esgoto do município.

Cada etapa do tratamento realizado na indústria pode ser observada no fluxograma da Figura 9.

Figura 9: Fluxograma do tratamento realizado na indústria.



Fonte: Catalisa, 2021.

Até a proposta deste estudo a empresa não avaliava a presença de compostos fotoprotetores tanto no efluente bruto quando no efluente tratando.

## 2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) são processos baseados predominantemente pela geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila, em concentração suficiente para promover a degradação do poluente a ser tratado, e não apenas a sua transferência de fase, como ocorre nos tratamentos convencionais. Têm sido propostos como uma alternativa atraente ao tratamento de efluentes, segundo MIKLOS *et al.* (2018).

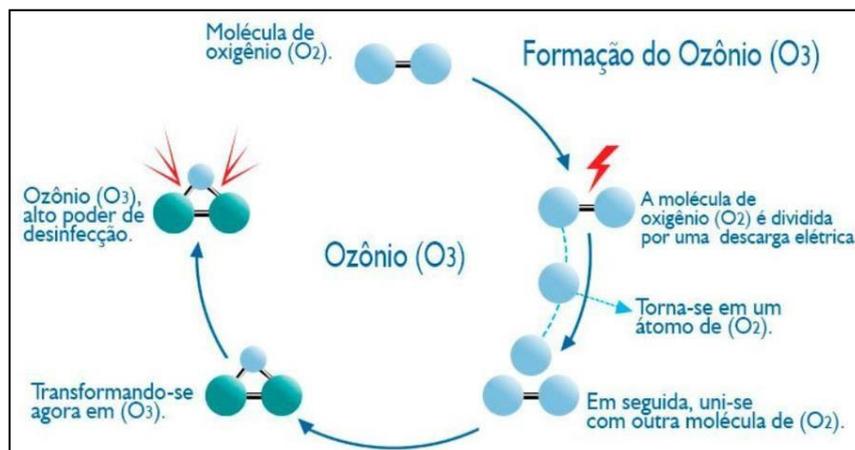
Segundo Pignatello *et al.* (2006), os POAs caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns.

No caso do efluente avaliado neste estudo, que é oriundo de um processo de produção de cosméticos, e o flotador tem característica de remover matéria insolúvel e ter pouca eficiência em moléculas pequenas e solúveis, um processo de oxidação se torna atrativo em função da alta taxa de remoção dos parâmetros em questão.

O ozônio tem sido pesquisado quanto aos seus potenciais como POA. No caso da ozonização, a reação direta do ozônio com a molécula de matérias orgânicas é conhecida como mecanismo de Criegee, quando ocorre a quebra das ligações duplas carbono-carbono causando alta reatividade. Porém, apesar da sua alta reatividade, o ozônio é instável em

meios aquosos, necessitando que o pH do meio seja bem controlado para que o processo se mantenha constante. Usualmente, o gás ozônio é gerado pelo método de descarga elétrica no gás oxigênio, conhecido como descarga por efeito corona, que consiste na passagem de gás contendo oxigênio puro ou outras misturas de ar, através de alta energia em descarga elétrica. As moléculas de oxigênio de passagem são dissociadas ao serem submetidas a uma descarga elétrica e dissocia-se em oxigênio atômico, que ao reagir com outras moléculas de oxigênio formam o ozônio (Figura 10). A descarga elétrica é a técnica mais difundida por ser a única viável em larga escala, devido ao fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (Almeida *et al.*, 2004).

Figura 10: Geração de ozônio por descarga elétrica.



Fonte: <https://tratamentodeagua.com.br/artigo/aplicacao-ozonio-tratamento-agua>

O ozônio é um gás incolor à temperatura ambiente com fórmula molecular O<sub>3</sub> e capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de redução (E<sub>o</sub> = 2,07 V) (Ferreira, 2008; Mahmoud e Freire, 2007). Em pH básico, decompõe-se levando à formação de radicais hidroxila cujo potencial de redução é ainda mais elevado (E<sub>o</sub> = 2,80 V), conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Comparativo do potencial de redução de compostos oxidantes.

Espécie	mV
Flúor	+3,06
Radical Hidroxila (OH)	+2,80
Ozônio (O <sub>3</sub> )	+2,07
Peróxido de Hidrogênio ( H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	+1,77
Hipoclorito	+1,43
Radical Perodroxil (H <sub>2</sub> O)	+1,42
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	+1,36
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	+1,26

Fonte: Química Nova, v.30, 2007

Desta maneira, a oxidação de compostos orgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta - predominante em meio ácido - ozonólise) ou radical hidroxila (reação indireta - predominante em meio básico – Processo oxidativo avançado). Em pH neutro, ambos oxidantes podem estar atuando (Ferreira, 2008). A ozonização a pH elevado (> 8) é considerado um processo oxidativo avançado por causa da geração de radicais hidroxila, é uma reação rápida e não seletiva. Já em pHs ácidos a reação é lenta e seletiva. (Beltrán, 2010)

Já em 1976 Ternes *et al.*, indicavam que a ozonização é um processo bastante efetivo na oxidação de produtos farmacêuticos. A aplicação de doses 10-15 mg/L de ozônio por um período de 18 min a um efluente farmacêutico, proveniente de uma indústria germânica, contendo antibióticos (0,34 a 0,63 mg/L), foi suficiente para a completa remoção de tais compostos.

A ozonização é uma alternativa eficiente e sustentável para a desinfecção de águas contaminadas, através da oxidação e eliminação de uma ampla gama de compostos e microrganismos poluentes. Esse processo inicialmente apresentava alto custo, principalmente pelo fato de se alimentar o sistema gerador com O<sub>2</sub> grau farmacêutico, porém na atualidade os sistemas são abastecidos com O<sub>2</sub> atmosférico, o que reduziu significativamente os custos do processo (Nova Época, 2022).

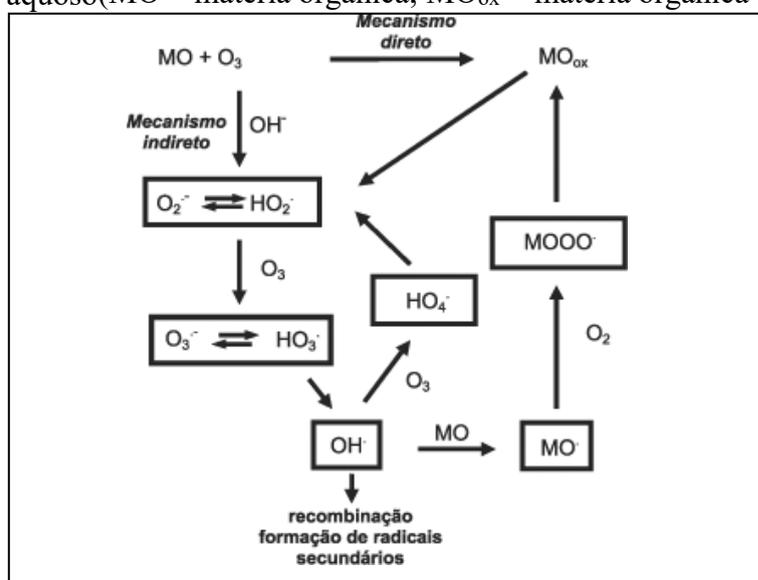
De modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (alquenos, alquinos, anéis aromáticos etc.). A oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e que muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente lenta (GOTTSCHALK, 2010).

Compostos aromáticos com grupos substituintes desativantes conforme McMurry

(2016), como cloro, sofrem ozonização mais lentamente que compostos aromáticos com grupos substituintes ativantes, como o grupo hidroxila. Em geral, as formas ionizadas ou dissociadas dos compostos orgânicos reagem muito mais rapidamente com o ozônio que as formas neutras (não dissociadas). Além disso, as reações de ozonização direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , sendo aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação.

Em meio aquoso, o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), sendo que a reação entre  $\text{O}_3$  e  $\text{OH}^-$  desencadeia uma série de reações radicalares que levam à formação de radicais hidroxila, como mostra a Figura 11. Para Mao (1995) tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais pela natureza/concentração de espécies químicas presentes. O que foi possível constatar no caso do efluente real da indústria.

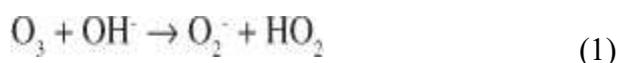
Figura 11 : Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica;  $\text{MO}_{\text{ox}}$  = matéria orgânica oxidada)



Fonte: Mahmoud e Freire (2007)

A cascata das possíveis reações que ocorrem na ozonização foi descrita por Mahmoud e Freire (2007):

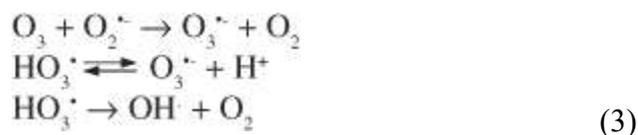
1- A reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido  $\text{O}_2^-$  e do radical hidroperóxido  $\text{HO}_2$ ;



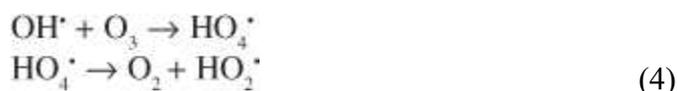
2 - O radical hidroxila apresenta um equilíbrio ácido-base;



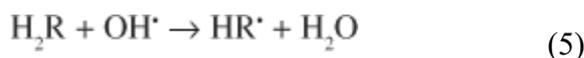
3 - O ânion radical ozonóide ( $\text{O}_3^-$ ) formado da reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) decompõe-se, muito rapidamente, para formar os radicais hidroxila;



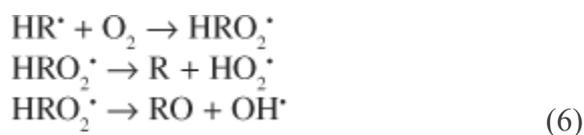
4 - O  $\text{OH}^\bullet$  pode reagir com o ozônio;



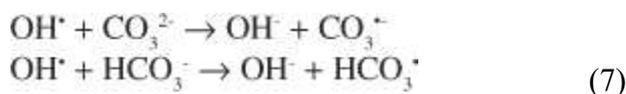
5 - Com o decaimento de  $\text{HO}_4$  para  $\text{O}_2$  e  $\text{HO}_2$  a reação em cadeia pode começar de novo. Substâncias que convertem  $\text{OH}$  para radicais superóxidos  $\text{O}_2^-$  e/ou  $\text{HO}_2$  promovem a reação em cadeia e, devido a isto, são chamadas de promotoras. Moléculas orgânicas, R, também podem agir como promotoras.



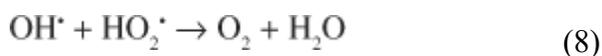
6 - Se oxigênio está presente, radicais orgânicos peroxi  $\text{RO}_2$  podem ser formados. E estes podem reagir em seguida, eliminando  $\text{O}_2^-/\text{HO}_2$  e entrando na reação em cadeia;



7 - Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários que não produzem  $\text{O}_2^-/\text{HO}_2$ , atuando como inibidores das reações em cadeia;



8 - Outra possibilidade para reação de terminação é a reação entre dois radicais;



9 - A combinação destas reações mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxilas;



Vários exemplos trazidos por Pereira e Freire (2005) e Silva e Jardim (2006) mostram que o ozônio, quer reagindo de forma direta ou indireta (como um POA), apresenta bons resultados na desinfecção de águas para consumo humano e na degradação de uma série de compostos poluentes presentes em águas naturais e/ou efluentes, principalmente os oriundos das indústrias têxteis, farmacêuticas, químicas e de papel e celulose.

Na pesquisa de Gomes (2003) o ozônio aumentou a biodegradabilidade das águas residuais têxteis ao quebrar as ligações químicas de compostos orgânicos refratários, originando fragmentos moleculares de baixo peso molecular e facilmente biodegradáveis, tornando o efluente de melhor qualidade e mais seguro.

Bessegato (2017) avaliou combinar ozonização com fotoeletrocatalise (FEC) no tratamento de efluente de uma indústria de tintura para cabelo, com o intuito de desenvolver um método mais eficaz para a descontaminação de corantes. Para contornar a limitação da FEC, que é a baixa eficiência em soluções altamente coloridas, o método combinado testado foi o mais eficiente e de a simples aplicação de uma voltagem ( $\text{O}_3 + \text{FEC}$ ) aumentou consideravelmente a taxa de descoloração ( $2\times$ ), diminuiu o tempo necessário para mineralização e o consumo de ‘energia elétrica por ordem’, em comparação com um sistema de ozonização+fotocatalise.

Pinheiro (2014) tratou efluente de uma indústria de domissanitários com o POA combinando ozonização em diferentes pHs e na presença de catalisadores como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e carvão ativado. O tratamento por ozonização catalítica homogênea, no sistema  $\text{O}_3/\text{pH}$

3  
/ $\text{Fe}^{3+}$ , foi o mais eficiente tanto para a descoloração do efluente quanto para a maior oxidação da matéria orgânica, possivelmente pela melhor interação do catalisador com as substâncias químicas encontradas na matriz analisada, uma vez que, de acordo com a literatura da área, o mecanismo do processo de ozonização ainda não está totalmente estabelecido, todavia varia consideravelmente com o tipo de espécie metálica empregada e sua interação com os compostos da matriz, que neste caso é muito heterogênea.

A aplicação da reação de Fenton integrada à coagulação/floculação no tratamento de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar foi avaliada por Moraes (2015). Com o processo de otimização, a concentração “ótima” de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de 110 mg/L e 700 mg/L, respectivamente e um valor de pH 4,5. Nestas condições, as análises foram realizadas e os valores de remoção foram 90,75% de DQO, 99,61% de turbidez, 98,24% de

absorbância, 96,24% de Carbono Orgânico Total (COT), 99,26% de óleos e graxas, 97,36% de sólidos suspensos totais (SST), 73,12% de surfactantes e 81,85% de fenóis totais. O tempo total de tratamento foi de 226 minutos e 30 segundos. Com estas remoções o tratamento com o efluentes real foi considerado de extrema eficiência para uma possível aplicação da metodologia no segmento industrial.

Silva (2016) monitorou parâmetros físico-químicos do efluente de uma indústria de cosméticos e propôs a implantação da ozonização como um tratamento terciário. A técnica foi testada em um sistema de bancada com o qual se obteve uma redução de até 50 % da demanda química de oxigênio e 10 % do carbono orgânico total (COT). Entretanto, apesar dessas reduções a DQO do efluente final continuou apresentando valores acima do limite máximo permitido. Sugeriu-se então a utilização da ozonização como tratamento complementar às etapas de tratamento primário e secundário, ou ainda a utilização de outros processos oxidativos avançados, como fenton e foto-fenton. Essas técnicas são apontadas como eficientes para a remoção de contaminantes em efluentes com elevados valores de DQO.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Utilizou-se para a preparação do efluente sintético a matéria-prima Parsol<sup>®</sup> HS, CAS 27503-81-7, com pureza de 100,4%, sendo do lote HS6190322 do fabricante DSM.

Equipamentos e utensílios:

- Balança semi-analítica marca Marte, modelo AY220;
- pHmetro de bancada marca MS Recnophon, modelo PA210;
- Espectrofotômetro marca Shimadzu modelo UV 1800;
- Capela de exaustão Nalgon;
- Compressor de ar marca RS Eletrical, modelo RS-608;
- Cuba de banho ultrassônico marca Cristofoli, com frequência ultrassônica de 50 a 60Hz;
- Agitador magnético marca Fisatom;
- Easytox – Estação de trabalho para ensaios de ecotoxicidade com *Vibrio fisheri*;
- Pipetas, micropipetas, ponteiras, béqueres, kitassato.

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE DERMOCOSMÉTICOS

A indústria colaboradora com essa pesquisa é uma empresa nacional localizada em Santa Catarina que atua no mercado de proteção solar há mais de 35 anos, uma de suas marcas é a maior e mais completa linha de protetores solares do país ocupando a terceira posição em venda de protetores solares.

A caracterização do efluente bruto da indústria foi realizada através de análises executadas por laboratório parceiro da empresa, que já realiza as análises periodicamente em atendimento ao órgão fiscalizador.

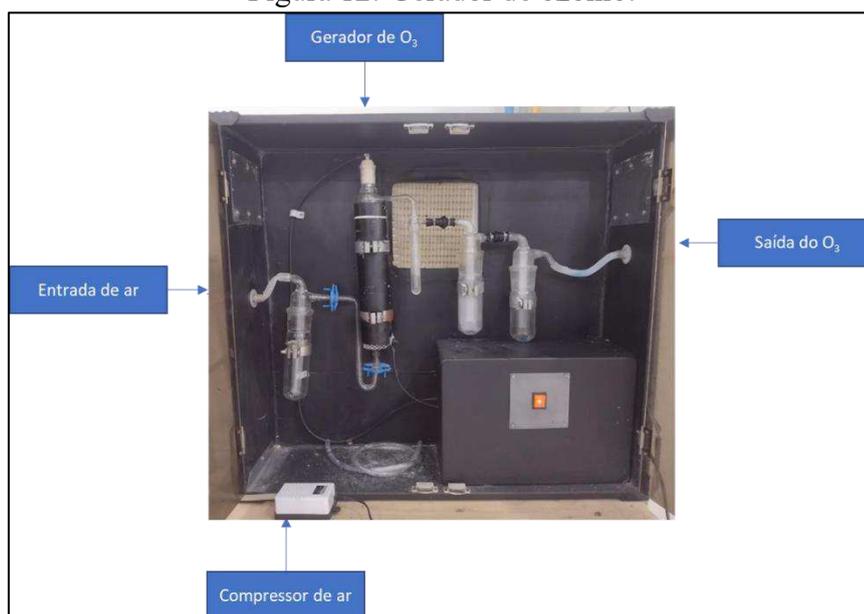
Os parâmetros avaliados foram Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), fósforo, nitrogênio amoniacal, sólidos sedimentáveis, totais e suspensos, pH, substâncias tensoativas que reagem com azul de metileno (surfactantes aniônicos) e temperatura de acordo com os métodos definidos pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017).

#### 3.3 AVALIAÇÃO DO PARÂMETRO pH NA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL ATRAVÉS DA OZONIZAÇÃO

Os tratamentos de ozonização foram realizados com o gerador de ozônio, figura 12, que

pertence à Universidade do Vale do Itajaí, cedido devido à parceria entre os programas de pós-graduação das instituições. O equipamento foi desenvolvido pela própria universidade. O equipamento conta com uma entrada para o ar do ambiente, passa pelo gerador de ozônio a partir de descarga elétrica e a saída do ozônio gerado através da tubulação.

Figura 12: Gerador de ozônio.



Fonte: Autora,2023.

A solução a ser ozonizada foi acondicionada em um kitassato adaptado, que recebe o ozônio através da tubulação com uma pedra porosa na ponta, para difundir o gás na solução, como é possível visualizar na figura 13.

Figura 13: Sistema de oxidação por ozonização em escala laboratorial



Fonte: Autora

### 3.3.1 Varredura do comprimento de onda da absorbância do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol

Uma solução aquosa contendo 10 mg/L do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol foi preparada em triplicata, já que o composto é solúvel em água e misturas de água com etanol, utilizando balança semi-analítica da marca Marte (modelo AY220) e o seu pH foi medido no pHmetro de bancada da marca MS Recnopen, (modelo PA210). As amostras da triplicata foram submetidas a uma varredura de absorbância no espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV 1800) para confirmação do comprimento de onda de absorção do composto. A faixa de varredura realizada foi de 280 a 320 nm, baseado nas informações do fabricante/fornecedor do composto como matéria-prima. Os mesmos equipamentos citados foram utilizados nas demais etapas do estudo.

### 3.3.2 Avaliação da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em diferentes pHs

Após o preparo da solução de 10 mg/L do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol foi realizada a medição do pH natural da solução que apresentou um valor de 4,68.

Porções de 500 mL das soluções tiveram seus pHs ajustados em pH 7,00 e nos pHs alcalinos 9,00, 10,00 e 11,00 já que a reação indireta de oxidação através da ozonização é favorecida em meios alcalinos, conforme indicado por Almeida *et al* (2004). Para o ajuste do pH foram utilizadas soluções recém preparadas de hidróxido de sódio 0,1 mol/L e 0,01 mol/L.

Cada solução foi submetida ao tratamento de ozonização por 60 minutos. Alíquotas de 10 mL foram coletadas a cada 10 minutos do tratamento. Após a coleta, as amostras permaneceram em cuba de banho ultrassônico por 5 minutos a fim de volatilizar o resíduo do ozônio presente na amostra e cessar a reação de oxidação, como verificado por Silva (2014) quando desenvolveu um sistema experimental de ozonização em coluna em meio aquoso para degradação de tetracloretileno. À medida que a saturação de ozônio diminuiu e consequentemente a sua meia-vida, ele era recuperado.

Ao final dos 60 minutos, as amostras foram submetidas a varredura na faixa de 280 a 320 nm. Os resultados obtidos foram comparados para determinar qual a melhor condição de pH para a degradação do composto.

## 3.4 CURVA DA RELAÇÃO ABSORBÂNCIA X CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL

Após a definição do melhor pH para a degradação do composto, foram então

preparadas soluções do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol nesse pH nas concentrações 1,0, 2,5, 5,0, 7,5e 10,0 mg/L, em triplicata. As soluções foram lidas em espectrofotômetro em 302 nm onde a curva da relação absorvância x concentração foi obtida.

### 3.5 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE DEGRADAÇÃO DO COMPOSTO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL

Uma solução de concentração de 10 mg/L do composto Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em triplicata foi submetida A ozonização por um período de 90 minutos, sendo coletadas alíquotas a cada 5 minutos de tratamento. Após a coleta uma alíquota permaneceu em banho ultrassônico por 5 minutos para volatilizar o ozônio ainda presente para cessar as reaçõesde oxidação.

As amostras foram lidas em espectrofotometria em 302 nm e submetidas a curva para determinar a relação absorvância x concentração. Em seguida, uma curva de degradação da concentração do composto foi elaborada.

Após o tratamento o pH das amostras coletadas também foi medido para avaliação deste parâmetro durante o tratamento.

### 3.6 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO

Para medir a concentração de ozônio no equipamento, foi realizado ensaio pelo método iodométrico do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017).

A vazão de ar ambiente para o gerador de ozônio foi realizada com o uso de um compressor de arda marca RS Eletrical (modelo RS-608). O equipamento utilizado não possibilita variar a vazão de oxigênio para o sistema, desta forma a vazão durante os tratamentos foi contínua.

### 3.7 TRATAMENTO DE EFLUENTE REAL NA MELHOR CONDIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE PÓS- TRATAMENTO

Uma amostra de 500 mL do efluente real de indústria cosmética contendo o compostoÁcido Sulfônico Fenilbenzimidazol foi submetida a ozonização no tratamento nas melhores condições previamente definidas pelo período de 60 minutos. Para esta análise, o pH da amostrafoi inicialmente ajustado para 11,0 com solução recém preparada de hidróxido de sódio a 0,1 mol/L.

Além da concentração do composto Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol, o efluente pós- tratamento teve os parâmetros de DBO, DQO, nitrogênio amoniacal, substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno (surfactantes aniônicos) e pH avaliados. Essas análises foram realizadas pelo laboratório CLEAN – Central e Ensaio Analíticos, pertencente à Universidade do Vale do Itajaí, vale ressaltar que a metodologia de doseamento da concentração do PBSA foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A metodologia foi desenvolvida e validada pelo próprio laboratório.

Como o tratamento previsto com o efluente real não obteve resultados significativos da degradação do ácido foram adicionados 2 testes. Para ambos a amostra do efluente real, com cerca de 313,89 mg/L do composto foi diluída a fim de obter uma solução com concentração de 10 mg/L, assim como as do efluente sintético das demais etapas experimentais. A solução diluída então foi submetida a ozonização saturada e 2 amostras foram coletadas nos tempos 60 minutos e 6 horas de tratamento. As amostras foram então encaminhadas para o laboratório parceiro anteriormente citado para ser realizada a análise de doseamento do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

### 3.8 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO EFLUENTE TRATADO

O teste de toxicidade aguda foi realizado segundo a ABNT NBR 15411-3 que especifica o método de ensaio para a determinação da inibição da bioluminescência emitida pela bactéria marinha *Vibrio fischeri* a partir de sua cultura liofilizada. Esta metodologia compreende em expor a cultura reativada da bactéria em 7 diluições da amostra por um período de 15 minutos, e a quantidade de luz que emitem é medida por um fotômetro especial. Quanto mais tóxica a amostra, menor a quantidade de luz produzida pelas bactérias. A metodologia é padronizada internacionalmente pelo Standard Methods (APHA, 2017).

O procedimento seguiu o manual do equipamento para avaliar 7 diluições da amostra ao permanecerem por 15 minutos em contato com a cultura bacteriana reativada.

Após as leituras das amostras o próprio software (EasyData) gera um relatório com os dados compilados indicando as concentrações efetivas do agente tóxico que causam 50% (CE50) e 20% (CE20) de redução na quantidade de luz emitida pelo microrganismo-teste *Vibriofischeri*.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE DERMOCOSMÉTICOS

Os órgãos fiscalizadores, indicam os parâmetros a serem monitorados a partir da ETE. A Tabela 3 cita os parâmetros indicados à indústria de protetores solares e seus resultados realizados em momentos diferentes para atendimento ao órgão fiscalizador.

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos do efluente industrial

Parâmetro	16/11/2021	12/05/2022	31/08/2022	10/02/2023	Unidade
DBO	741,00	193,00	279,00	1700,00	mg/L
DQO	6085,4	4188,7	10085,0	11960,0	mg/L
Nitrogênio Amoniacal	<5,00	<5,00	<5,00	< 5,00	mg/L
Fósforo Total	7,68	4,83	3,11	2,31	mg/L
Substâncias tensoativas (surfactantes aniônicos)	17,469	32,536	60,964	126,857	mg/L
pH	6,33	7,80	6,95	7,00	U pH
Sólidos sedimentáveis	2,00	3,50	8,00	< 0,10	mL/L
Sólidos suspensos totais	664,10	270,00	838,00	69,50	mg/L
Sólidos totais dissolvidos	742,1	549,5	390,50	732,50	mg/L
Temperatura	-	23,30	19,9	34,0	°C
Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol	-	-	71,29	313,89	mg/L

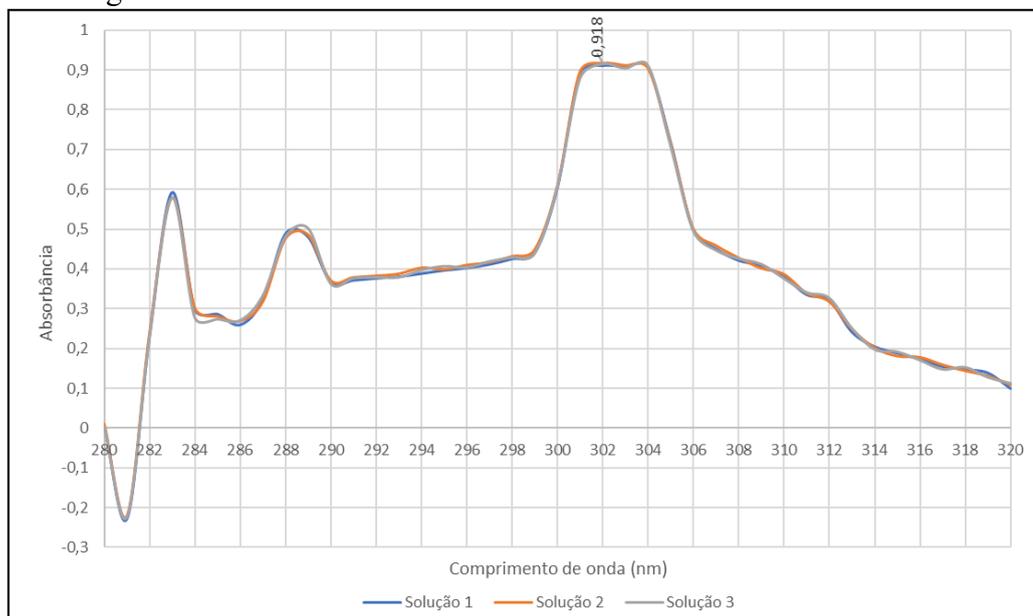
Nas análises semestrais para atendimento ao órgão fiscalizador foi possível compreender que existe variação da característica do efluente gerado, impactado diretamente pelos produtos produzidos no momento, principalmente no que se refere a presença do composto Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol. O tratamento convencional leva cerca de 7 dias até que o efluente seja liberado para a coleta realizada pela rede coletora do município. Os resultados foram reportados pela empresa ao órgão fiscalizador e nenhuma exigência ou não conformidade foi indicada. Esse fato deve ser de decorrência do efluente tratado ser liberado para a rede coletora da cidade que o encaminha para a ETE do município. Neste caso não são aplicáveis estudos do curso hídrico receptor para avaliar a qualidade do efluente tratado e liberado.

### 4.2 VARREDURA DO COMPRIMENTO DE ONDA DA ABSORBÂNCIA DO ÁCIDO

## SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL

A solução de 10 mg/L em pH natural (4,68) foi submetida a varredura por espectrofotometria entre 280 e 320 nm, para confirmação do comprimento de onda de absorbância do composto, já que o fabricante indica o pico máximo de absorção em  $302 \pm 2$  nm como parâmetro de identificação e pureza do composto.

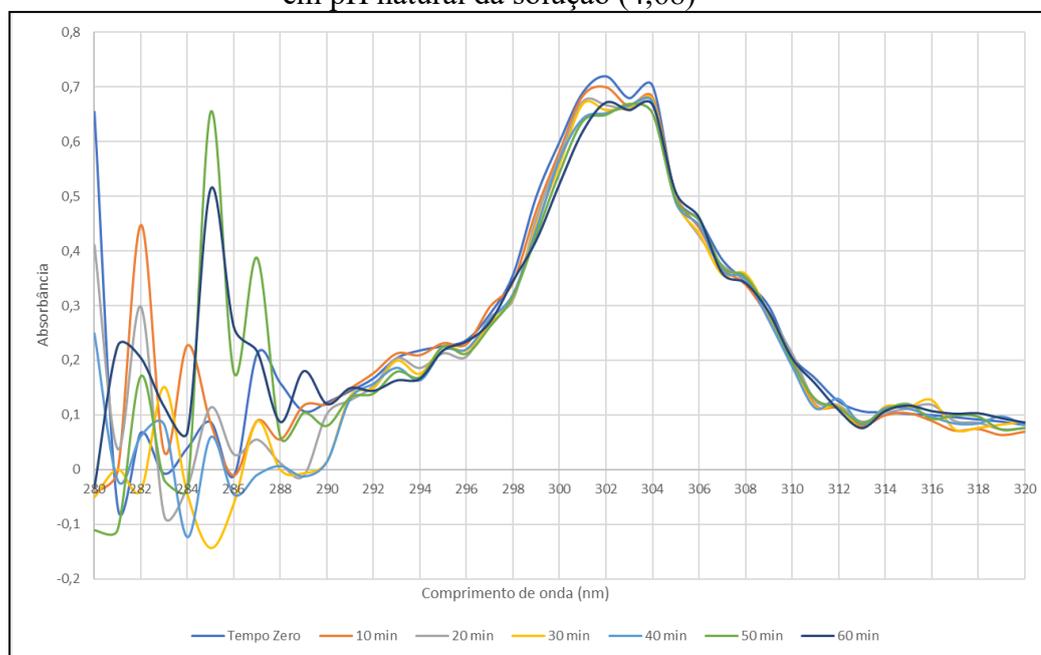
Figura 14: Varredura da absorbância do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol.



### 4.3 AVALIAÇÃO DO pH NA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL

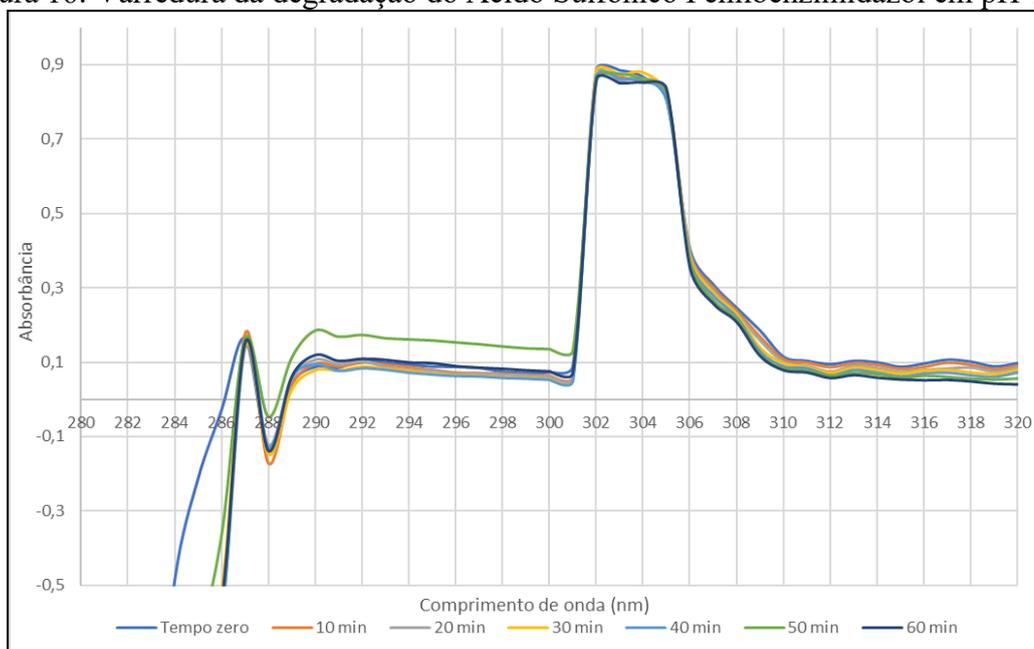
Como pode-se observar na Figura 14, a varredura realizada após 60 minutos de ozonização na solução com pH natural da solução (4,68), como característica ácida, não apresentou degradação, indicando que em pH ácido não ocorre a oxidação do composto e consequente degradação dele.

Figura 15: Varredura da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH natural da solução (4,68)



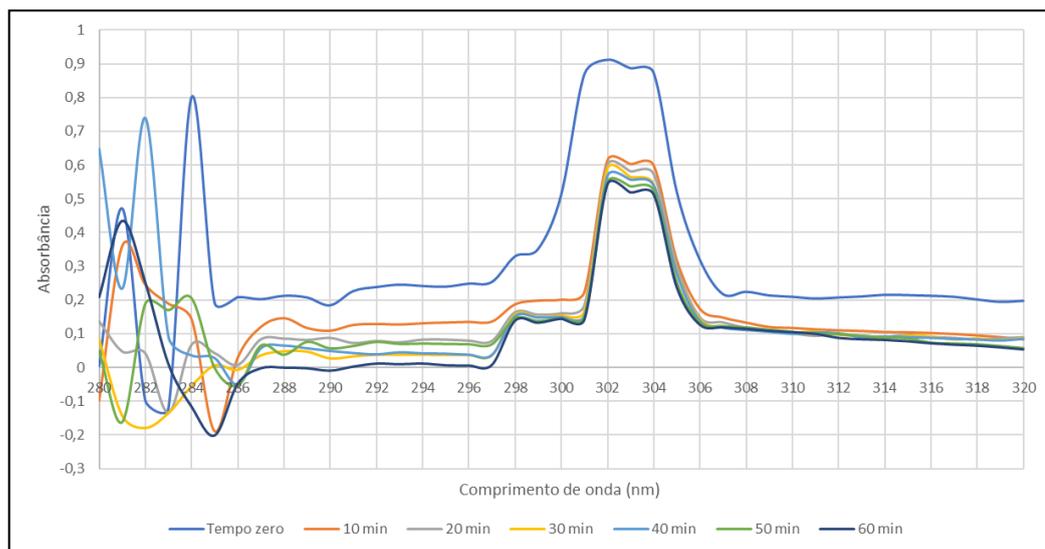
Quando o mesmo tratamento foi realizado em solução com pH ajustado para neutro (7,00) foi possível verificar que o pico de absorvância de manteve em 302 nm. A Figura 16 indica que a degradação do composto Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol não foi significativa. A diferença entre as concentrações calculadas não é significativa uma vez que a sensibilidade do método pode apresentar esse desvio experimental.

Figura 16: Varredura da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 7,0.



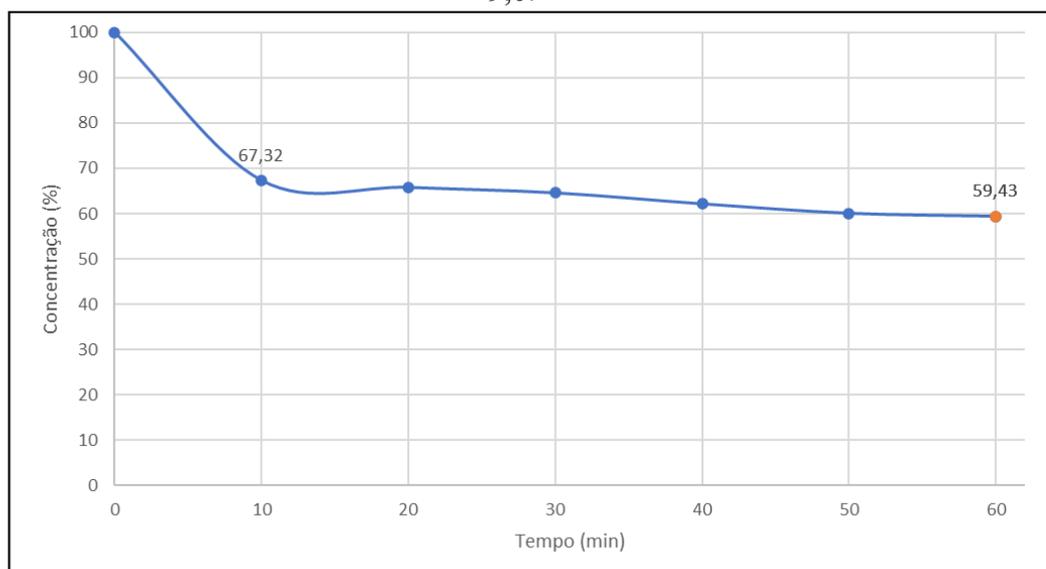
A varredura realizada com o tratamento realizado primeiro pH alcalino já indicou um favorecimento para a degradação do composto através da ozonização. A Figura 17 mostra que entre a amostra do tempo zero e da amostra coletada após 10 minutos apresentou redução da concentração do composto na solução.

Figura 17: Varredura da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 9,0.



O tratamento realizado com pH 9,0 houve degradação parcial (Figura 18), sendo identificada já na primeira amostra coletada em 10 minutos de tratamento, reduzindo a concentração do composto para 67,32%.

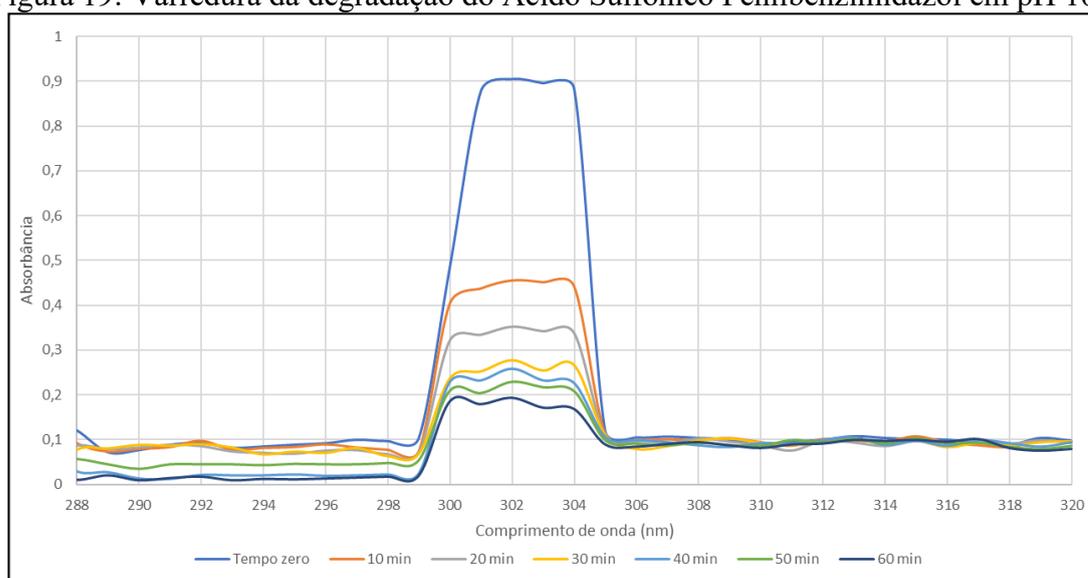
Figura 18: Degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 9,0.



Porém é possível identificar na Figura 18 que, ao final do tratamento pelo período de 60 minutos a concentração do ativo na solução se manteve em 59,43%. Foi possível então verificar que nos primeiros 10 minutos a ozonização teve um pico de oxidação degradando cerca de 32% da concentração do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol. Ao longo do tratamento a eficiência diminuiu e se manteve, sendo que nos 50 minutos seguintes do tratamento houve degradação de pouco mais de 7 % da concentração.

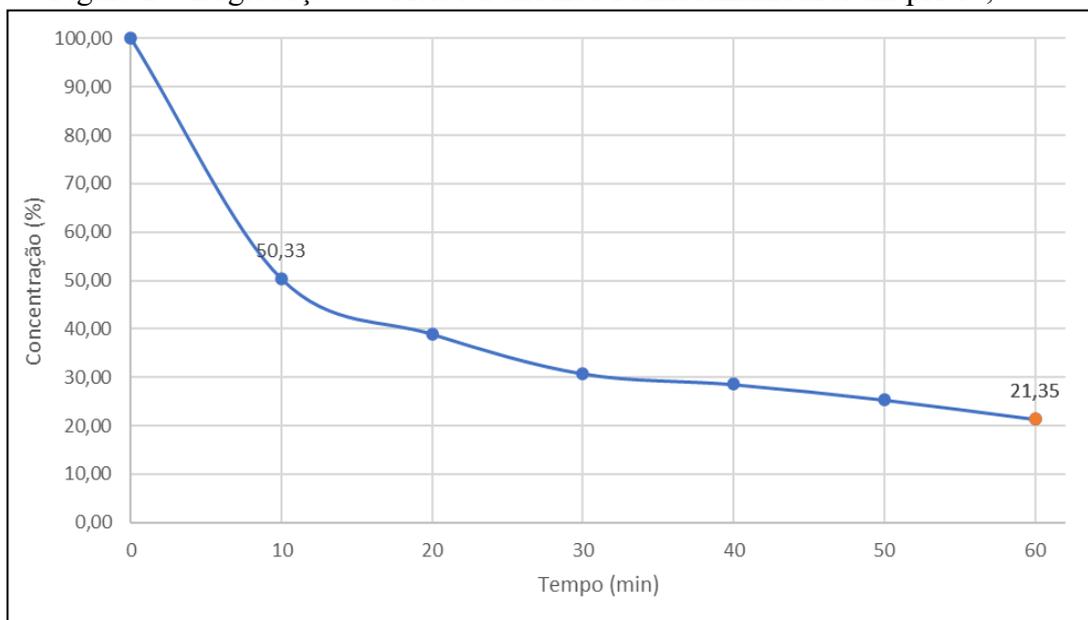
Assim como o tratamento anterior, quando a solução em pH 10,00 foi submetida à ozonização, nos primeiros 10 minutos ocorreu um pico de degradação do composto (Figura 19).

Figura 19: Varredura da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 10,0.



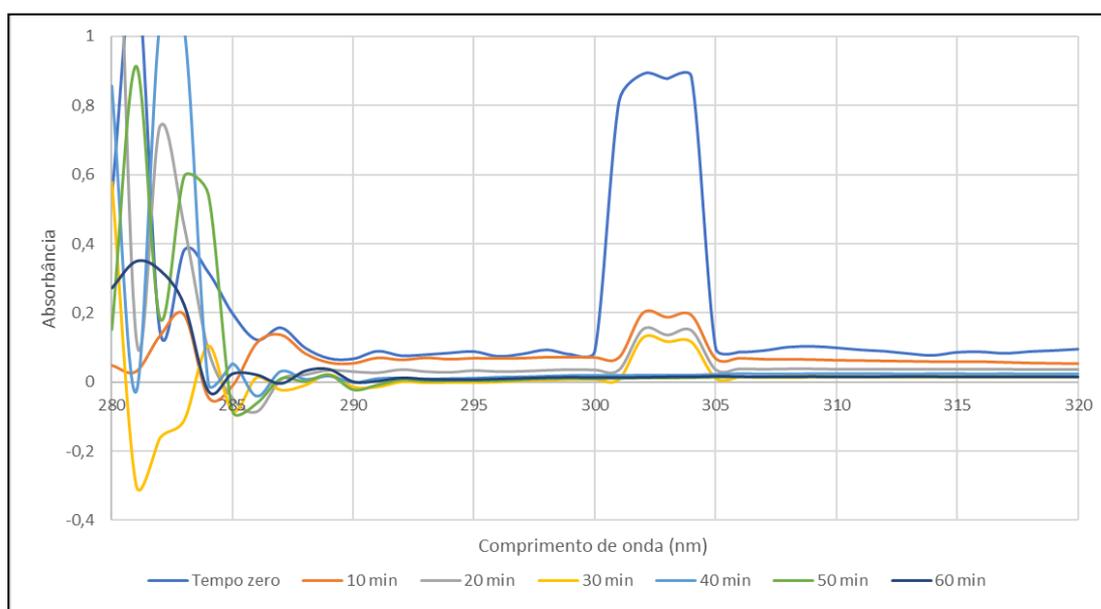
Sendo que os primeiros 10 minutos foram responsáveis pela redução de metade da concentração do composto. Em seguida a degradação continua a acontecer, mas em um ritmo menor, o processo oxidativo manteve a eficiência durante o tempo do tratamento sendo que ao final dos 60 minutos mais de 78% da concentração do composto foi degradada (Figura 20).

Figura 20: Degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 10,0.



A Figura 21 mostra a varredura após o tratamento de ozonização por 60 minutos na solução em pH mais alcalino, pH 11,00. O pico de absorbância se manteve limpo em 320 nm.

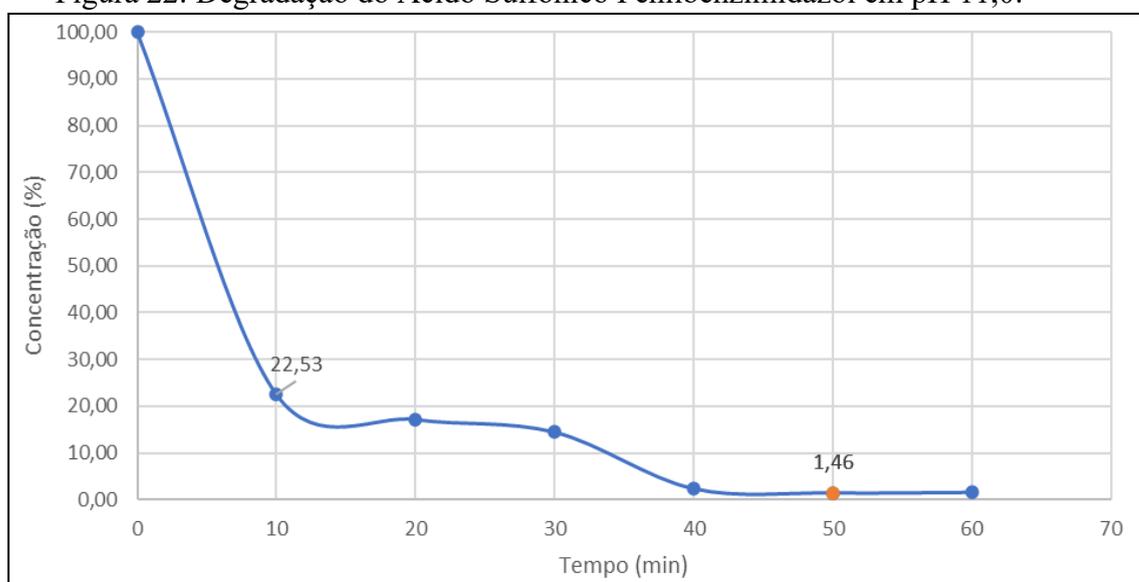
Figura 21: Varredura da degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 11,0.



para 22,53%, sendo um pico evidente da degradação (Figura 22).

Nas varreduras realizadas entre 280 e 320 nm nos pH alcalinos 9,00 e 11,00 foi possível identificar bandas nos comprimentos de onda até 290nm, sendo estes possíveis produtos originados a partir da degradação do PBSA. Yin *et al* (2022) avaliaram as espécies reativas e seus mecanismos na degradação do PBSA por processo oxidativo de cloro livre catalisado por luz em matriz de águas marinhas e chegaram à conclusão que os subprodutos gerados a partir das vias de transformação do PBSA incluíram os mecanismos de hidroxilação, clivagem do anel e dessulfonato.

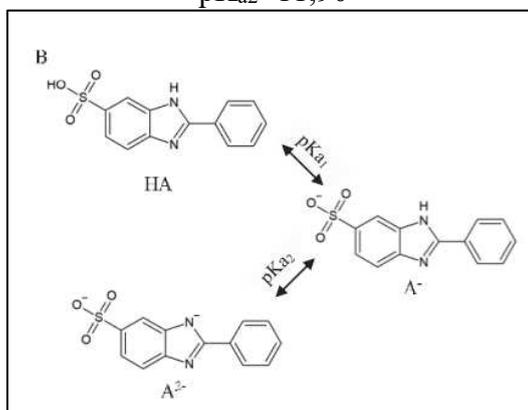
Figura 22: Degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 11,0.



O processo oxidativo manteve a eficiência durante o tempo do tratamento sendo que após 50 minutos mais de 98,5% da concentração do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol foi degradada, sendo que em 40 minutos já tinha chegado a esse nível de degradação.

De acordo com Machado (2019), o PBSA apresenta dois valores de constantes de desprotonação, um em  $pK_{a1} = 4,00$  e um segundo em  $pK_{a2} = 11,9$ . Na Figura 23 pode ser observado o esquema de equilíbrio ácido-base para essa molécula e, como pode ser observado pelo valores das constantes, em pH 12,00 a estrutura do PBSA encontra-se totalmente desprotonada. O processo de degradação do PBSA foi amplamente influenciado pelo pH e, segundo Assalin e Silva (2006), as diferenças entre as velocidades reacionais ocorrem devido a dois fatores: aumento da concentração dos íons hidroxila em meio alcalino (capazes de iniciar a decomposição do ozônio) e aumento da carga negativa do composto orgânico, o que o torna mais reativo gerando um potencial de redução ainda mais elevado ( $E_0 = 2,80$  V).

Figura 23: Esquema de equilíbrio ácido-base para essa molécula onde  $pK_{a1}=4,00$  e  $pK_{a2}=11,90$



Fonte: Machado, 2019.

#### 4.4 RELAÇÃO ABSORBÂNCIA X CONCENTRAÇÃO NA MELHOR CONDIÇÃO DE pH

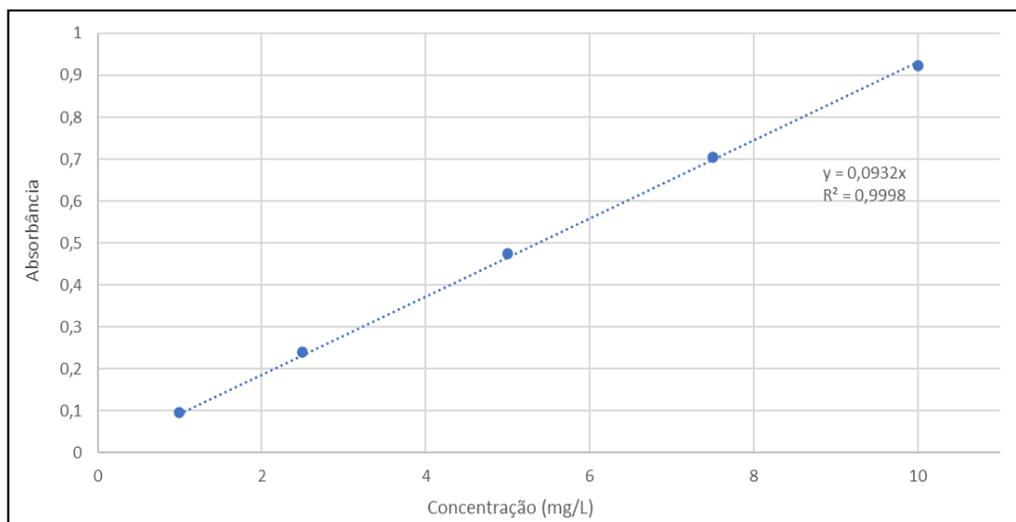
A melhor condição foi definida em pH 11 e a relação absorvância x concentração foi determinada através de triplicata das concentrações do ativo 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10 mg/L. Os resultados estão na Tabela 4.

Tabela 4: Relação absorvância x concentração do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 11.

[ ] mg/L	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Desv Pad
1	0,096	0,097	0,097	0,096667	0,000577
2,5	0,24	0,24	0,241	0,240333	0,000577
5	0,474	0,476	0,472	0,474	0,002
7,5	0,704	0,704	0,704	0,704	1,36E-16
10	0,919	0,924	0,923	0,922	0,002646

Após a leitura das absorvâncias calculou-se a média e o desvio padrão entre as leituras de mesma concentração e a curva foi construída sendo obtido  $R^2$  de 0,9998, conforme observado na Figura 24. Sendo assim, foi aprovada para a conversão matemática da absorvância em concentração nos testes seguintes da pesquisa.

Figura 24: Relação absorvância x concentração Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH11,0.



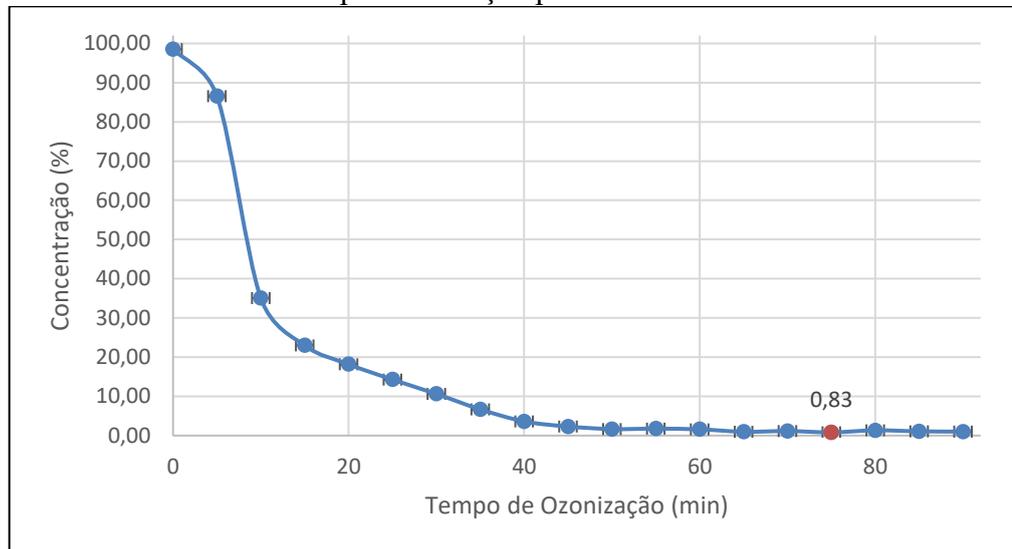
#### 4.5 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE DEGRADAÇÃO DO COMPOSTO ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZIMIDAZOL EM MELHOR CONDIÇÃO DE pH

As soluções do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol na concentração de 10 mg/L foram preparadas em triplicatas e submetidas ao tratamento de ozonização saturada pelo período de 90 minutos. A cada 5 minutos as alíquotas das soluções foram coletadas, permaneceram em banho ultrassônico por 5 minutos para que o ozônio ainda presente na amostra fosse volatilizado e a reação de oxidação fosse interrompida. As amostras então foram lidas em espectrofotômetro a 302 nm e suas absorvâncias foram analisadas na curva de relação para determinação das concentrações.

Os resultados obtidos neste tratamento de 90 minutos confirmaram os testes iniciais da varredura para definição do melhor pH para degradação do composto.

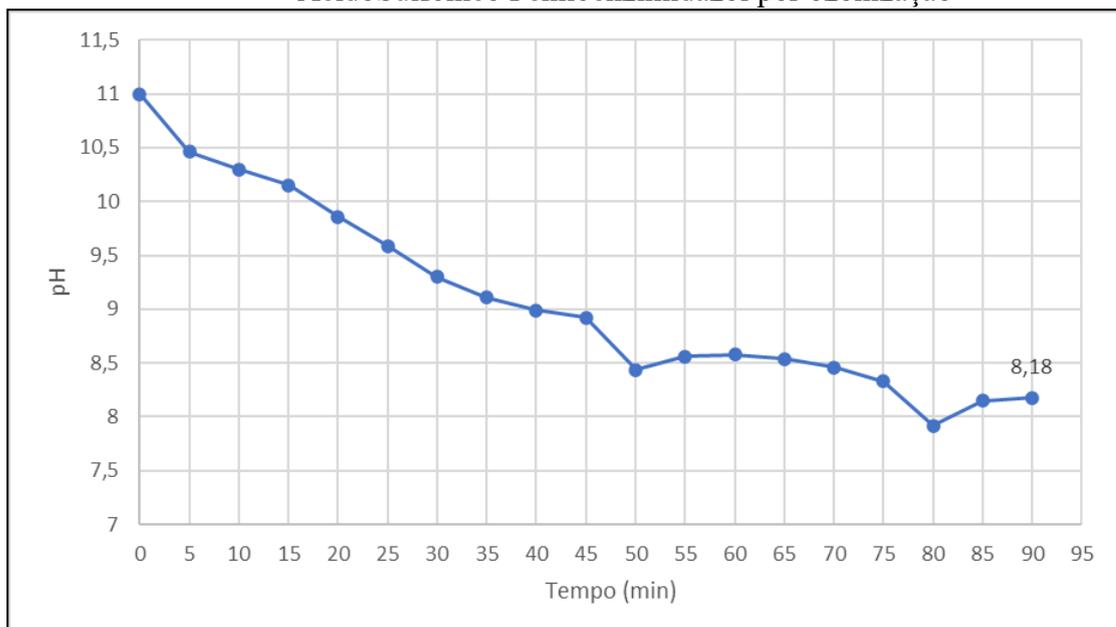
Nos primeiros 15 minutos do tratamento ocorreu o ápice de degradação do composto, sendo que sua concentração caiu para 22,99%. A eficiência do tratamento da degradação do composto se manteve sendo que em 30 minutos ele foi reduzido para cerca de 10%. A menor concentração detectada pelo método foi no tempo de 75 minutos da ozonização correspondendo a menos de 1% do composto na solução, conforme mostrado na Figura 25.

Figura 25: Curva de degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em pH 11,0 por ozonização por 90 minutos.



Durante os 90 minutos do tratamento com ozonização foi observado que, à medida que ocorria a degradação do composto, o pH da solução também sofreu alteração (Figura 26), devido a uma diminuição na concentração de íons hidroxila ( $[\text{OH}^-]$ ) em função do tempo, como foi também percebido por MOCHI (2010) em seus experimentos de ozonização por borbulhamento. Ao final do tratamento o pH da solução ficou em 8,18, dentro do critério estabelecido pelo CONAMA 430, que é de 5,00 a 9,00 e do CONSEMA 181 que é de 6,00 a 9,00.

Figura 26: Avaliação do pH durante o tratamento na melhor condição de degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol por ozonização



#### 4.6 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO

Ao realizar o método iodométrico padronizado pelo Standard Methods for the Water and Wastewater (APHA,2017) foi possível obter o valor da concentração de ozônio residual superior a 2,0 mg/min, o que tende a saturação do meio (SANTOS DE PAULA, *et al.*, 2021) já que o sistema de alimentação é com vazão de ar ambiente contínua de forma a gerar continuamente o ozônio promovendo a oxidação do composto Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol. Ao desenvolver um modelo experimental de oxidação química por ozônio, em escala de laboratório, para degradação de tetracloroetileno em fase dissolvida SILVA (2014) obteve resultados que indicaram que o ozônio em fase dissolvida atinge a saturação após aproximadamente 15 minutos de injeção, com concentrações saturadas variando entre 90 e 170  $\mu\text{mol/L}$ , dependendo do meio aquoso de estudo.

#### 4.7 TRATAMENTO DE EFLUENTE REAL NA MELHOR CONDIÇÃO

Uma amostra real do efluente da indústria foi submetida à ozonização por 60 minutos e teve seus resultados comparados com o efluente bruto. Em paralelo, o tratamento convencional também teve seus parâmetros avaliados como referência, apesar de não ser tratar da mesma amostra, pois foram coletadas no mesmo momento.

Tabela 5: Resultados dos parâmetros avaliados do efluente sem tratamento, tratamento por ozonização e tratamento convencional.

Parâmetros	Efluente sem tratamento	Tratamento por ozonização	Tratamento convencional	Critérios	Unidade
DBO	1700	1064	420	Max 120 mg/L ou remoção mínima de 60%	mg/L
DQO	11960	4850	5110	Sem especificação	mg/L
Nitrogênio Amoniacal	<5,00	< 5,00	< 5,00	Sem especificação	mg/L
Substâncias tensoativas (surfactantes aniônicos)	126,86	9,262	338,61	Sem especificação	mg/L
pH	7,00	10,43	6,09	5,00 -9,00	U pH
Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol	313,89	308,59	310,74	Sem especificação	mg/L

A DBO é um parâmetro avaliado para dimensionar e indicar a eficiência das ETE. Isso porque, ao se comparar a DBO do efluente bruto e do efluente final é possível verificar se a matéria orgânica está sendo consumida e se o descarte não vai causar nenhum desequilíbrio. As ETEs devem atuar para reduzir a carga orgânica e, conseqüentemente, a DBO.

O tratamento convencional da ETE da indústria conta com um tratamento biológico, através do lodo ativado, sendo esta etapa a mais eficiente para a remoção de matéria orgânica do efluente. Neste caso, o tratamento convencional se mostrou eficiente, pois reduziu a concentração de DBO para menos de 25% em relação à concentração da entrada. Já o valor obtido na análise do parâmetro após o tratamento experimental por ozonização indicou uma redução menor da DBO, sendo que se manteve no efluente cerca de 62% da concentração do efluente bruto. Esta situação está relacionada ao fato de que o tratamento proposto não incluiu a etapa biológica da degradação da matéria orgânica, visto que o tratamento foi realizado em pequeno volume de efluente e em escala laboratorial. Em um cenário ideal do tratamento, a etapa biológica deverá ser mantida para que o índice de DBO seja atendido quanto à legislação e quanto ao padrão de qualidade do efluente liberado.

Segundo o Standard Methods for the Water and Wastewater (APHA, 2017), o princípio de análise da DQO consiste na oxidação química da matéria orgânica presente em uma amostra em meio ácido, utilizando-se ácido sulfúrico, um agente oxidante forte em excesso, e dicromato de potássio. Com isso, a definição de DQO pode ser estabelecida como a medida da quantidade de oxidante químico necessário para oxidar a matéria orgânica de uma amostra. A grandeza é expressa em miligramas de oxigênio por litro ( $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ). A DQO, mesmo não tendo valores regulamentados pela CONAMA 430/2011, ainda é um padrão de grande relevância nos estudos envolvidos com a qualidade da água. É um teste que demanda pouco tempo e que resulta na quantidade de  $\text{O}_2$  necessária para a estabilização da matéria orgânica do respectivo meio. Como não há critério de aceitação pela legislação, assume-se, assim como na análise de DBO, que o tratamento realizado deve reduzir em pelo menos 60% da carga inicial do efluente para evidenciar a eficiência da ETE. Neste caso ambos os tratamentos foram eficientes, o convencional reduziu a concentração da DQO para 42,7% quanto ao tratamento experimental por ozonização a redução foi para 40,5% relativamente melhor uma vez que a etapa biológica de degradação da matéria orgânica também impacta diretamente neste parâmetro.

O efluente da indústria apresenta surfactantes aniônicos tanto pelos componentes de

suas formulações quanto pelo uso de detergentes para a limpeza de equipamentos e utensílios do processo produtivo. A presença dos íons sódio, potássio, amônio, cálcio e várias aminas alquil protonadas, fornecem diferentes solubilidades a estes compostos tanto em água como em óleo.

O tratamento convencional apresentou um aumento significativo do parâmetro de tensoativos aniônicos, esse fato pode estar relacionado a programação da produção nos 7 dias anteriores à coleta da análise. Nesse período a produção da indústria foi dedicada para sabonetes líquidos, sendo que o efluente coletado, ao final do tratamento é um acúmulo de alguns dias de tratamento, uma vez que a ETE leva cerca de 7 dias para liberar o efluente tratado. De qualquer forma, o índice indica que o tratamento convencional não foi eficiente, apesar da legislação não apresentar critérios de aceitação. O excesso de tensoativos aniônicos no efluente após o tratamento que será liberado para o corpo receptor poderá causar impactos ambientais. Já o tratamento por ozonização reduziu a presença de tensoativos aniônicos a menos de 10 mg/L, tornando o efluente mais seguro e de melhor qualidade para ser liberado ao corpo receptor da rede coletora do município.

Os resultados do doseamento do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol tanto no efluente bruto quanto nos efluentes submetidos aos tratamentos convencional e experimental por ozonização não apresentaram diferença significativa. Compreendeu-se que a amostra do efluente bruto apresentava uma grande concentração do composto, 313,89 mg/L, visto que a produção realizada no dia da coleta teve como programação a produção de produtos que apresentavam o Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol como um dos ingredientes de suas formulações.

Pela característica do composto ser hidrossolúvel ele acaba passando por todas as etapas do tratamento convencional permanecendo no efluente tratado. O tratamento por ozonização com o efluente real da indústria não reproduziu a mesma eficiência quando realizado em escala laboratorial, e apresentou concentração de 308,59 mg/L.

Os tratamentos realizados para a definição de melhor pH para a degradação do composto Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol foram realizados em soluções aquosas com ajuste dos pHs em concentração de 10 mg/L. A concentração alvo foi escolhida devido ao pico de absorvância ficar menor que 1,0 e ser possível identificar a degradação do composto por espectrofotometria. Concentrações maiores estouraram o espectro e não era possível avaliar o tratamento. Além disso, em uma análise prévia investigativa o efluente tratado de forma convencional apresentou 4,38 mg.L<sup>-1</sup> do composto, o que norteou os experimentos.

O efluente real da indústria é muito variável e heterogêneo, relacionado diretamente à programação da produção, o tipo e a quantidade dos produtos produzidos. Como exemplo temos o doseamento do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol realizado em 31 de agosto de 2022 que apresentou uma concentração de 70 mg.L<sup>-1</sup> já que em outro momento prévio a este estudo, em caráter de investigação o efluente após o tratamento convencional apresentou 4,38 mg.L<sup>-1</sup>.

No caso do efluente real da indústria, a composição variada dos compostos possivelmente saturou a solução, o que dificultou a capacidade da reação de ataque ao Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol, sendo que o ozônio pode ter reagido de maneira direta em outros compostos do efluente não diminuindo assim a concentração do composto alvo desta pesquisa. A amostra que foi submetida ao tratamento proposto foi coletada da primeira entrada da ETE, não tendo passado então pela CSAO e pelo flutador. Diante disso entende-se que compostos que seriam retirados do efluente nestas etapas permaneceram na amostra coletada e possivelmente interferiram no tratamento com a ozonização.

Devido a esse resultado não satisfatório para a degradação do composto Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol no efluente bruto da indústria cosmética, foi definido realizar outro teste não previsto na metodologia inicialmente. A amostra bruta do efluente foi diluída para a obtenção de uma concentração de 10 mg/L, e foi submetida a dois tratamentos, o já definido como melhor condição, em pH 11,0 por 60 minutos e outro com tempo de tratamento de 6 horas no mesmo pH 11,0, para avaliação apenas do doseamento do composto.

Os resultados obtidos nessas análises estão na Tabela 6 que se encontra abaixo:

Tabela 6: Doseamento do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em efluente bruto tratado por ozonização em 60 minutos e em 6 horas.

Parâmetro	Ozonização 60 minutos	Ozonização 6 horas	Unidade
Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol	9,20	1,98	mg/L

Diante dos resultados foi possível verificar que mesmo em uma concentração menor do composto, no efluente bruto há interferentes nas reações de oxidação que degradam o Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol, uma vez que a solução aquosa pura com o composto,

na mesma concentração de 10 mg/L não foi possível degradar mais de 90% da concentração com o tratamento experimental com ozonização por 60 minutos em pH 11,0. Esta situação se resolveu ao aumentar o tempo do tratamento, ao manter a solução na ozonização por 6 horas onde a concentração caiu de 10 mg/L para 1,98 mg/L, ou seja, o tratamento degradou 80,2% do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol.

As análises de doseamento no efluente real foram realizadas por laboratório parceiro da empresa, uma vez que diante da variedade da composição e seus interferentes não seria possível utilizar espectrofotometria para realizar a quantificação. Cromatografia líquida de alta eficiência foi a metodologia utilizada pelo laboratório.

#### 4.8 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO EFLUENTE TRATADO

A amostra foi diluída 7 vezes sendo a mais concentrada a originada do tratamento com ozonização pelo período de 60 minutos com o efluente bruto da indústria. O relatório do bioensaio indicou que a CE<sub>20</sub> da amostra é 16,40% e a CE<sub>50</sub> é 64,98%. A CE<sub>20</sub> e a CE<sub>50</sub> são as concentrações efetivas da amostra que causam 20% e 50% respectivamente de redução da quantidade de luz emitida pelo microrganismo-teste *Vibrio fischeri* após determinado tempo de

contato com a amostra. O FT obtido no ensaio foi de 8, e representa quantas vezes o corpo receptor necessita diluir o efluente para que este deixe de ser tóxico. Concluiu-se então que a amostra pura do efluente após o tratamento apresenta toxicidade e que para que diminuir a sua toxicidade é necessário a diluição do mesmo 8 vezes. Para maior assertividade quanto a este parâmetro seria indicado realizar um ensaio comparativo com o efluente antes do tratamento, para que assim como DOS SANTOS (2013) verificar que a ozonização reduz a toxicidade e aumenta a biodegradabilidade do efluente.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível caracterizar a heterogeneidade do efluente gerado pela indústria de dermocosméticos, fato esse relacionado a ampla gama de produtos produzidos simultaneamente em curto espaço de tempo, sendo recebido pela ETE onde permanece cerca de 7 dias de tratamento até que seja liberado para a rede coletora do município. A presença do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol no efluente também sofre essa variação, apresentando diferentes concentrações.

Através dos testes realizados foi identificada que a melhor condição para a degradação do Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol ocorreu em pH 11,00 sendo submetida a 60 minutos de ozonização saturada.

Compreendeu-se que o POA realizado através da ozonização é capaz de degradar o composto Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol em solução aquosa alcalina em escala laboratorial. Entretanto para promover a degradação na amostra real da indústria de cosméticos, foi necessário diluir a amostra e aumentar o tempo do tratamento em 6 vezes devido à complexidade da matriz amostral. Os parâmetros já avaliados rotineiramente para atendimento a órgãos fiscalizadores apresentaram melhores resultados quando submetidos a ozonização em pH 11,00 quando comparados a tratamento convencional.

A sugestão para próximas pesquisas é a combinação da ozonização com outros tipos de POA para avaliação da degradação do composto Ácido Sulfônico Fenilbenzimidazol e quem sabe outros tipos de filtros solares, e em que momento do tratamento convencional a ozonização poderia ser aplicada de maneira mais eficiente.

Esta pesquisa teve como diferencial o estudo dedicado a um tipo de efluente de grande impacto ambiental, sendo que as legislações e tratamentos convencionais não contemplam a real necessidade de monitoramento de poluentes emergentes que pouco se conhece. A relevância foi identificar que tratamentos convencionais realizados são responsáveis por liberar nos corpos receptores efluentes não tão seguros quanto parecem.

O grande desafio para tornar a ozonização uma tecnologia de remediação mais abrangente é obtendo-se alta eficiência de remoção da carga orgânica do efluente. Com este propósito, a ozonização catalítica, bem como a combinação com processos biológicos, é apresentada na literatura como a tendência atual na aplicação de ozônio na remediação de efluentes.

Porém, estudos adicionais são necessários antes de sua aplicação real, como a identificação dos interferentes (abertura do efluente) e avaliação da toxicidade destes compostos formados.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. *et al.*, Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. São Paulo. **Quim. Nova**, Vol. 27, N. 5, 2004.
- ALVES, Sebastião Sampaio. **Conservação e reuso da água na indústria de cosméticos – estudo de caso da Natura Cosméticos**. São Paulo: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009. 123p.
- ASSALIN, M. R; SILVA, P. L. Comparação da Eficiência do Processo de Ozonização e Ozonização Catalítica (Mn II e Cu II) na Degradação de Fenol. São Paulo, **Quim. Nova**, Vol. 29, N. 1, 2006.
- AS VANTAGENS DA OZONIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES. Nova Época Soluções em Efluentes. Portão RS, 03 de fevereiro de 2022. Disponível em: <<https://novaepoca.com/artigos/as-vantagens-da-ozonizacao-no-tratamento-de-efluentes/#>>. Acesso em 12/02/2023.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – SMEWW. **American Public Health Association – APHA**, 23rd ed., Washington – USA, 2017.
- APLICAÇÃO de OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA. **Portal Tratamento de Água**. São Paulo, 14 de janeiro de 2021. Disponível em: <<https://tratamentodeagua.com.br/artigo/aplicacao-ozonio-tratamento-agua/#:~:text=O%20oz%C3%B4nio%20pode%20reagir%20com,do%20oz%C3%B4nio%20em%20meio%20aquoso>> Acesso em 18/02/2023.
- BALOGH, Tatiana Santana *et al.* Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. *In: Anais Brasileiros de Dermatologia*, v. 86, n. 4, p. 732-742, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/abd/v86n4/v86n4a16.pdf>>. Acesso em: 02 mar. 2023.
- BELTRÁN, F.J.; AGUINACO, A.; GARCÍA-ARAYA, J.F. Kinetic modelling of TOC removal in the photocatalytic ozonation of diclofenac aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, p. 289–298, 2010.
- BESSEGATO, Guilherme Garcia . **Eletrodos de nanotubos de TiO<sub>2</sub> modificados com B e Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e desenvolvimento de novos métodos de tratamento para corantes e efluente de tinta de cabelo usando fotoeletrocatalise e combinação com ozonização**. Araraquá: Tesede doutorado. Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química (IQ), 2017.
- BRASIL. **Resolução RDC nº30**, de 1º de junho de 2012. Aprova o “Regulamento Técnico Mercosul sobre Protetores Solares em Cosméticos e dá outras providências”. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <[https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0030\\_01\\_06\\_2012.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0030_01_06_2012.html)>. Acesso em :14/02/2023.
- CADERNO DE TENDÊNCIAS 2019-2020 HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **ABIHPEC-SEBRAE**, São Paulo, 2019. Disponível em:

<<https://abihpec.org.br/publicacao/caderno-de-tendencias-2019-2020/>>. Acesso em 15/02/2023.

CATALISA – SOLUÇÕES EM ENGENHARIA QUÍMICA. Relatório final da estação de tratamento. Balneário Camboriú, 2021.

CÂNCER DE PELE. **Sociedade Brasileira de Dermatologia**, Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <https://www.sbd.org.br/doencas/cancer-da-pele>. Acesso em 15/02/2023

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB et al. **Guia**

**Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmético**. CETESB, 2012. Disponível em: < <https://abihpec.org.br/site2019/wp-content/uploads/2012/07/higiene.pdf> > Acesso em: 16/02/2023.

DOS SANTOS, Diana Cardoso Marques. **Redução da Toxicidade e aumento da biodegradabilidade dos efluentes do cozimento da cortiça através da integração de tecnologias de membrana e ozonização**. Dissertação (Mestrado): Programa de pós-graduação em Bioquímica da Universidade da Beira Interior, Portugal. 2013, 86 p.

DOWNS, C.A. *et al.* Toxicopathological Effects of the Sunscreen UV Filter, Oxybenzone (Benzophenone-3), on Coral Planulae and Cultured Primary Cells and Its Environmental Contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands. **Arch Environ Contam Toxicol**. 2016 Feb;70(2):265-88. doi: 10.1007/s00244-015-0227-7. PMID: 26487337.

FAVERO, J da S.; LIMA, P. L.; DALL AGNOL, R.; ANGELI, V. W. Ativos Fotoprotetores em Produtos de Proteção Solar Comercializados no Brasil. **Cosmetics e Toiletries (Brasil)**, 2019. Disponível em: < [https://www.cosmeticsonline.com.br/ct/painel/class/artigos/uploads/387c5-CT3\\_26-31.pdf](https://www.cosmeticsonline.com.br/ct/painel/class/artigos/uploads/387c5-CT3_26-31.pdf) >. Acesso em 27/02/2023.

FERREIRA, Milena Guedes Maniero. **Remoção da atividade estrogênica de 17β-estradiol e de 17α-etinilestradiol pelos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 2008. 192 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/teses-de-doutorado/2008/192-remocao-da-atividade-estrogenica-de-17ss-estradiol-e-de-17a-etinilestradiol-pelos-processos-de-ozonizacao-e-o3h2o2/file>>. Acesso em: 16 fev. 2023.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M.A. Protetores solares. *Química Nova*. **Sociedade Brasileira de Química**, v. 30, n. 1, p. 153-158, 2007. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/7952>>. Acesso em 27/02/2023.

GOMES, C.S.; FARIA, J.L. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. **J Photochem Photobiol A Chem**. 2003;155(1-3):133-143. doi:10.1016/S1010-6030(02)00374-X

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications**. John Wiley & Sons, 2010.

MACHADO, João Pedro Elias. **Partículas Multifuncionais de Hidróxissais Lamelares a Estabilização de Emulsões**. Dissertação (Mestrado): Programa de Pós graduação em

Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019, 149 p.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R.S. Métodos Emergentes para Aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MANCIBO, S.E.; HU, J.Y.; WANG, S.Q. Sunscreens: a review of health benefits, regulations, and controversies. **Dermatol Clin.** 2014 Jul;32(3):427-38, x. doi: 10.1016/j.det.2014.03.011. PMID: 24891063.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**, 9ª ed., Ed. Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2016.

MIKLOS, D.B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. **Water Res.** 2018 Aug 1;139:118-131. doi: 10.1016/j.watres.2018.03.042. Epub 2018 Mar 22. PMID: 29631187.

MOCHI, V., CREMASCO, M. **Avaliação do efeito da reação de ozônio dissolvido com peróxido de hidrogênio gerado durante a ozonização de meio alcalino em uma coluna de borbulhamento.** XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.

MORAIS, W. O. **Tratamento via reação de fenton de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar.** 2015. 111 f. Dissertação: Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015. 111 p.

MOROCHO-JÁCOME AL *et al.* In vivo SPF from multifunctional sunscreen systems developed with natural compounds - A review. **J Cosmet Dermatol.** 2020. Doi: 10.1111/jocd.13609. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jocd.13609>>. Acesso em: 02/03/2023.

PEREIRA, W. S.; Freire, R. S.; **Química Nova**, 2005, 28, 130.

PIGNATELLO, J.J. *et al.* "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry." **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 36 (2006): 1 – 84.

PINHEIRO, Aline Martins. **Pós-tratamento de efluentes de limpeza doméstica por ozonização convencional e catalítica.** Dissertação: Programa de Pós-graduação em Engenharias da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014, 177 p.

PROTETORES SOLARES PODEM SER POTENCIALMENTE PREJUDICIAIS À VIDA MARINHA. **Conselho Regional de Biologia da 3ª região.** Florianópolis, 15 de janeiro de 2020. Disponível em: <<https://www.crbio03.gov.br/index.php/institucional/noticias/1527-protetores-solares-podem-ser-potencialmente-prejudiciais-a-vida-marinha>>. Acesso em 16/02/2023.

RIOJA, Jéssica Del Carmen Castro. **Uso de Resíduo Siderúrgico na Adsorção e Peroxidação Catalítica de Surfactante Aniônico.** Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. 91 p.

SANTOS DE PAULA, K. J.; MILQUIADES IRRAZABAL URRUCHI, W.; DE SOUZA FREIRE, M. H. **Determinação da concentração de ozônio em diferentes tipos de soluções aquosas para uso na prática clínica.** *Global Academic Nursing Journal*, vol. 2, n. 1, p. e64, 2021.

SCHNEIDER, S.L.; LIM, H.W. Review of environmental effects of oxybenzone and other sunscreen active ingredients. *J Am Acad Dermatol*. 2019 Jan;80(1):266-271. doi: 10.1016/j.jaad.2018.06.033. PMID: 29981751.

SILVA, Carla Marçal. **Desenvolvimento de procedimento experimental para oxidação química por ozônio, em escala de laboratório, para degradação de tetracloroetileno em fase dissolvida.** 2014. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-04012016-170408/pt-br.php>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

SILVA, L. M.; Jardim, W. F.; *Química Nova*, 2006, 29, 310.

SILVA, Bárbara Ritter da. **Monitoramento de parâmetros físico-químicos do efluente de uma indústria de cosméticos e propostas de tratamento.** Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016. 48 p.

SMIJS, T.G.; PAVEL, S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnol Sci Appl*. 2011 Oct 13;4:95-112. doi: 10.2147/NSA.S19419. PMID: 24198489; PMCID: PMC3781714.

TERNES, T.A. *et al.* Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*. 2003 Apr;37(8):1976-82. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00570-5. PMID: 12697241.

TSUI, M.M.P.; LAM, J.C.W.; NG, T.Y.; ANG, P.O.; MURPHY, M.B.; LAM, P.K.S. Occurrence, Distribution, and Fate of Organic UV Filters in Coral Communities. *Environ Sci Technol*. 2017, Apr 18;51(8):4182-4190. doi: 10.1021/acs.est.6b05211. Epub 2017 Apr 10. PMID: 28351139.

WANG, S.Q. & LIM, H.W. **Principles and Practice of Photoprotection.** New York: Springer, 2016. Doi: 10.1007/978-3-319-29382-0

WHOLE FOOD'S 5 CLEAN BEAUTY TRENDS FOR 2021. **Global Cosmetic Industry**, 2021. Disponível em: <<https://www.gcimagazine.com/marketstrends/segments/natural/Whole-Foods-5-Clean-Beauty--Trends-For-2021-573917171.html>> Acesso em: 03/03/2023.

YIN, K.; LI, T.; ZHANG, T.; ZHANG, Y.; YANG, C.; LUO, S. Degradation of organic filter 2-Phenilbenzimidazole-5-Sulfonic acid by light-driven free choline process: reactive species and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*. 2022, Feb, 15;(430). Doi.org/10.1016/j.cej.2021.132684.