

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

JAUQUELINE CAVALHEIRO RODRIGUES

**CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS NO USO DE TINTURAS
CAPILARES**

Porto Alegre

2020

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTOS DE EFLUENTES GERADOS NO USO DE TINTURAS CAPILARES

JAQUELINE CAVALHEIRO RODRIGUES

LICENCIADA EM QUÍMICA

MESTRE EM QUÍMICA

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Abril, 2020



CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTOS DE EFLUENTES GERADOS NO USO DE TINTURAS CAPILARES

JAQUELINE CAVALHEIRO RODRIGUES

LICENCIADA EM QUÍMICA

MESTRE EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

CO-ORIENTADORA: Prof(a). Dr(a).ANDREA MOURA BERNARDES

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Abril, 2020**



CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTOS DE EFLUENTES GERADOS NO USO DE TINTURAS CAPILARES

CANDIDATA: JAQUELINE CAVALHEIRO RODRIGUES

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES – ORIENTADOR

DRA. ANDREA MOURA BERNARDES - COORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. BERENICE A. DEDAVID - DO PGETEMA/ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

DRA. BERENICE A. DEDAVID - DO PGETEMA/ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

Ficha Catalográfica

R696c Rodrigues, Jaqueline Cavalheiro

Caracterização e tratamento de efluentes gerados no uso de tinturas capilares / Jaqueline Cavalheiro Rodrigues . – 2020.

157 f.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Marçal José Rodrigues Pires.

Co-orientadora: Profa. Dra. Andrea Moura Bernardes.

1. Efluentes domésticos. 2. Processos oxidativos. 3. Tinturas capilares. 4. Adsorção. 5. Fotólise. I. Pires, Marçal José Rodrigues. II. Bernardes, Andrea Moura. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051

*Crescer custa, demora, esfolta,
mas compensa. É uma vitória
secreta, sem testemunhas. O
adversário somos nós mesmos.
(Martha Medeiros)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Lia, mulher guerreira e batalhadora, que me ensina todos os dias que quem não vive para servir não serve para viver.

Para meu pai, Antônio e minha irmã, Rosemary, para sempre em minha mente e coração.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas foram fundamentais nesta que foi a etapa mais conturbada da minha vida, tornando esta trajetória menos tensa e solitária.

Agradeço à minha família, pelo apoio, amor e compreensão nos muitos momentos em que estive ausente.

Ao professor Marçal J. R. Pires, meu orientador, pela paciência, pela compreensão, profissionalismo e por ter aceito me orientar.

À professora Andrea Moura Bernardes, minha co-orientadora por suas contribuições.

À minha amiga Mara Schonardie do Espaço da Beleza pela parceria e pelo fornecimento dos efluentes.

À equipe do salão de beleza *People Beauty* da PUCRS pelo fornecimento de efluentes.

À minha amiga Jalir M. Rabelo pela ajuda nas inúmeras dúvidas acerca das análises.

Às alunas de iniciação científica, Júlia Toffoli, Luiza Bizz Lobraico, Patrícia Costi e Maria Eduarda pelo apoio e dedicação demonstrados.

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Química Analítica Ambiental – LQAmb da PUCRS pelo companheirismo, pela parceria e apoio, tornando o ambiente de trabalho tão prazeroso.

À Pontifícia Universidade Católica (PUCRS) pela oportunidade de realização desta pesquisa e à Capes pela concessão da bolsa de doutorado.

Agradeço a todos que, de alguma forma, me ajudaram e incentivaram durante este momento tão importante da minha vida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS.....	8
SUMÁRIO	10
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE QUADROS	18
LISTA DE SÍMBOLOS.....	19
RESUMO.....	20
ABSTRACT	22
1. INTRODUÇÃO.....	24
2. OBJETIVOS.....	28
2.1. Objetivos Específicos	28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1. As tinturas capilares	29
3.2. Os salões de beleza e os profissionais da área	35
3.3. Legislação em relação às tinturas como produto cosmético.....	37
3.4. Gestão e Tratamento de efluentes de Salões de Beleza.....	40
3.5. Toxicidade dos corantes	43
3.6. Exposição ocupacional.....	44
3.7. A cidade de Porto Alegre e tratamento de esgotos domésticos.....	45
3.8. Estudo de adsorção	47
3.9. Processos de Oxidação	51
3.9.1. Fotólise	48
3.9.2. Ozonização.....	48
3.10 Processos Oxidativos avançados.....	49
3.10.1. Processo Fenton e foto-Fenton.....	52
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1. Estimativa do volume de efluentes gerados em salões de beleza típicos da cidade de Porto Alegre	57
4.2. Coleta e Caracterização dos efluentes.....	59

	11
4.3. Tratamento de efluentes	61
4.3.1. Tratamento primário.....	62
4.3.1.1. Tratamento primário com sulfato de alumínio.....	62
4.3.1.2. Tratamento primário com sulfato de alumínio e poliacrilamida	62
4.3.2. Adsorção.....	63
4.3.3. Processo Fenton e foto-Fenton.....	64
4.3.4. Ozonização.....	65
4.3.5. Fotólise	69
4.3.5.1. Fotólise de enxagues e soluções sintéticas	69
4.3.5.2. Estimativa da mineralização do efluente pelo CO ₂ gerado.....	70
4.3.5.3. Estudo do efeito da temperatura no processo de fotólise	72
4.3.5.4. Estudo do efeito do pH na fotólise.....	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1. Caracterização dos empreendimentos e estimativa do volume de efluentes gerados.....	73
5.2. Caracterização dos efluentes	84
5.3. Avaliação dos tratamentos	102
5.3.1. Tratamento primário.....	102
5.3.2. Estudo de adsorção	103
5.3.2.1. Estudo de adsorção com diferentes adsorventes.....	103
5.3.2.2. Estudo de adsorção com carvão ativado.....	108
5.3.3. Processos oxidativos avançados	111
5.3.3.1. Processo Fenton e foto-Fenton com efluente marrom.....	112
5.3.3.2. Processo Fenton com solução de tinta marrom.	113
5.3.3.3. Ozonização	114
5.3.4. Fotólise	119
5.3.4.1. Fotólise em diferentes reatores	120
5.3.4.1.1 Fotólise de efluentes e soluções sintéticas	120
5.3.4.1.2 Fotólise de efluentes de diferentes colorações	126
5.3.4.1.3 Fotólise em efluentes e solução de coloração marrom	129
5.3.4.1.4 Estudo do efluente marrom em diferentes temperaturas.....	132
5.3.4.1.5 Fotólise em diferentes pHs	138
6. CONCLUSÕES.....	140

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144
ANEXOS.....	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reação de formação de tintura permanente usando a p-fenilenodiamina como precursor na presença de acoplador (A) e na ausência (B) (Nohynek et al, 2010)	33
Figura 3.2. Número de profissionais dos serviços de beleza ao longo dos anos no Brasil (Abihpec, 2016).	37
Figura 4.1. Fluxograma demonstrando as etapas do trabalho.....	57
Figura 4.2. Coleta do efluente de coloração na saída da tubulação de um lavatório do Salão de Beleza A.....	59
Figura 4.3. Imagem do Reator Fotoquímico RF-1, e acessórios, construído no LQAmb-PUCRS. (a) Coluna de contato ozônio-líquido e frasco lavador de iodeto de potássio e (b) gerador de ozônio (LASOP – UFRGS).....	66
Figura 4.4. (a) Coluna de contato ozônio-líquido e frasco lavador de iodeto de potássio e (b) gerador de ozônio (LASOP – UFRGS).....	68
Figura 4.5. Sistema de ozonização LQAmb/PUCRS.....	66
Figura 4.6. Esquema do procedimental experimental para medida de CO ₂ no <i>headspace</i> do tanque pulmão.	69
Figura 5.1. pH de efluentes analisados.	91
Figura 5.2. Espectros UV-vis do efluente marrom antes e após tratamento com diferentes adsorventes.	104
Figura 5.3. Espectros UV-vis do efluente marrom antes e após tratamento com carvão ativado e biossorventes Pinus pré-tratados.	106
Figura 5.4. Efluente marrom antes e após 60 minutos de contato com carvão ativo (5 mg.L ⁻¹).....	109
Figura 5.5. Efluente marrom antes e após 60 minutos de contato com carvão ativado sob aquecimento (5 mg.L ⁻¹ a 60 °C).	109
Figura 5.6. Espectro UV-VIS da amostra efluente marrom durante fotólise.....	123
Figura 5.7 Espectro UV-VIS da amostra efluente vermelho durante fotólise.	123

- Figura 5.8 Amostras de efluente e solução sintética da coloração marrom antes e após fotólise..... 124
- Figura 5.9 Amostras de efluente e solução sintética da coloração vermelha antes e após fotólise. 124
- Figura 5.10 Monitoramento do perfil temporal da concentração de CO₂ no efluente marrom durante reação fotoquímica, coletadas no *headspace* do frasco pulmão e medidas por cromatografia gasosa. 126
- Figura 5.11 Efluentes de enxagues marrom, vermelho e preto antes e após processo de tratamento por fotólise. 127
- Figura 5.12 Monitoramento do perfil temporal de concentração de CO₂ nos efluentes durante reação fotoquímica, coletados no *headspace* do tanque pulmão e medidas por cromatografia gasosa. 128
- Figura 5.13 Monitoramento do perfil temporal de concentração de CO₂ no efluente marrom e na água durante reação de fotólise. 131
- Figura 5.14 Monitoramento do perfil temporal de concentração de CO₂ no efluente marrom e na água durante reação de fotólise. 131
- Figura 5.15 Efluente marrom após aquecimento a diferentes temperaturas: 40 °C, 60 °C e 80 °C. 132
- Figura 5.16 Efluente marrom bruto (a) e do efluente marrom aquecido (b) a 60 °C com a formação de sólidos e decantação. 134
- Figura 5.17 Monitoramento do perfil temporal de concentração de CO₂ no efluente marrom, com e sem pré-tratamento por aquecimento (60 °C), durante fotólise..... 134
- Figura 5.18 Espectro UV-vis da amostra de efluente marrom a temperatura ambiente e aquecido a 60 °C..... 135

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Principais acopladores utilizados no processo de coloração	35
Tabela 3.2. Descrição da atividade dos cabeleireiros.....	36
Tabela 3.3. Potencial eletroquímico dos agentes oxidantes mais utilizados.....	52
Tabela 3.4. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	53
Tabela 4.1. Equipamentos e métodos analíticos utilizados para a caracterização dos efluentes	61
Tabela 5.1. Dados dos salões de beleza avaliados.....	81
Tabela 5.2. Geração diária de esgoto por tipo de estabelecimento e ocupante.....	84
Tabela 5.3. Tipos de amostras e número de replicatas coletadas e caracterizadas.	85
Tabela 5.4. Caracterização de efluentes, águas e outras amostras avaliadas.	86
Tabela 5.5. Caracterização de efluentes encontrados na literatura.	89
Tabela 5.6. Caracterização de amostras de água coletadas.	92
Tabela 5.7. Caracterização de efluentes de enxague marrom (Imédia Excellence Loreal marrom nº 6.41) coletados.	93
Tabela 5.8. Caracterização de efluentes de enxague vermelho coletados.	97
Tabela 5.9. Valores médios e desvio padrão de caracterização dos diferentes tipos de amostras avaliadas.	97
Tabela 5.10. Valores médios e desvio padrão de caracterização dos diferentes tipos de amostras avaliadas.	101
Tabela 5.11. Parâmetros analisados após tratamento primário do efluente marrom.....	103
Tabela 5.12. Valores de absorvância do efluente marrom após tratamento com diferentes adsorventes.	105
Tabela 5.13. Valores de absorvância do efluente marrom com carvão ativado e pinus tratado obtidos pela técnica de UV-Vis.....	107

Tabela 5.14. Caracterização do efluente marrom com diferentes adsorventes.	108
Tabela 5.15. Avaliação do tratamento do efluente marrom com carvão ativado sob agitação e temperatura ambiente.	110
Tabela 5.16. Avaliação do tratamento do efluente marrom com carvão ativado sob agitação e aquecimento.	110
Tabela 5.17. Processos Fenton (FE) e foto-Fenton (FF) aplicados o efluente marrom.	113
Tabela 5.18. Resultados dos parâmetros avaliados para o solução de tintura antes e após processo Fenton.	113
Tabela 5.19. Resultados do tratamento por ozonização com utilização de NaCl como antiespumante.	115
Tabela 5.20. Resultados da ozonização do efluente bruto.	116
Tabela 5.21. Resultados da ozonização do efluente aquecido (60°C).	117
Tabela 5.22. Resultados da ozonização da solução de antiespumante.	117
Tabela 5.23. Valores de absorvância de duas amostras de efluente marrom, tratadas em dois reatores de fotólise.	120
Tabela 5.24. Resultados da caracterização das amostras de enxague e tintura antes e após o tratamento por fotólise, bem como da água potável utilizada no Salão de Beleza.	121
Tabela 5.25. Resultados da caracterização das amostras de enxague de diferentes tonalidades antes e após o tratamento por fotólise,	127
Tabela 5.26. Resultados da taxa da mineralização dos efluentes marrom e vermelho antes e após o tratamento por fotólise, estimados pelo monitoramento da concentração de CO ₂	128
Tabela 5.27. Caracterização dos efluentes.	129
Tabela 5.28. Concentrações de cátions nas amostras analisadas.	130
Tabela 5.29. Concentrações de ânions nas amostras analisadas.	130
Tabela 5.30. Caracterização do efluente marrom durante fotólise.	130

Tabela 5.31. Parâmetros avaliados para o efluente marrom bruto e submetido a diferentes temperaturas.....	133
Tabela 5.32. Caracterizações do efluente marrom e aquecido a 60 °C, antes e após tratamento por fotólise por 60 min.	136
Tabela 5.33. Caracterizações do efluente marrom e efluente de higienização dos cabelos antes e após tratamento por fotólise por 2h	137
Tabela 5.34. Caracterizações do efluente marrom em diferentes pHs durante o processo de fotólise.	138

LISTA DE QUADROS

Quadro 5.1. Respostas do questionário aplicado em salões de beleza.....	76
---	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CNAE	Código Nacional de Atividade Econômica
CNPJ	Cadastro Nacional de pessoa jurídica
COT	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
EBE	Estação de bombeamento de esgotos
ETE	Estação de tratamento de esgotos
FE	Processo Fenton
FF	Processo foto-Fenton
MEI	Microempresário individual
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
pH	Potencial Hidrogeniônico
POAs	Processos oxidativos avançados
PPD	para-fenilenodiamina
PTD	para-toluenodiamina
SST	Sólidos suspensos totais
ST	Sólidos totais
VOCs	Compostos Orgânicos Voláteis
UV/Vis	Ultravioleta-Visível

RESUMO

RODRIGUES, Jaqueline. **Caracterização e tratamentos de efluentes gerados no uso de tinturas capilares**. Porto Alegre. 2020 Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A preocupação com questões ambientais incentiva pesquisas no sentido de propor formas mais eficientes de tratar efluentes. Dentre estes, os originados em salões de beleza destacam-se devido à elevada concentração de tinturas capilares descarregadas como efluentes domésticos. Existem poucos estudos que proponham métodos de tratamento para efluentes contendo produtos para coloração capilar em condições reais. O objetivo deste estudo é caracterizar efluentes gerados nos salões de beleza. Avaliar e propor um tratamento que minimize os impactos ao meio ambiente desses produtos quando lançados no esgoto doméstico e, ainda, possam ser aplicados de forma descentralizada. Para tal, foram caracterizados diferentes efluentes de salões de beleza de Porto Alegre logo após o uso de tinturas capilares. O efluente da tinta mais consumida apresenta tonalidade marrom e este foi submetido a estudos de adsorção, Fenton, foto-Fenton, ozonização e fotólise. As análises utilizadas para caracterização dos efluentes evidenciaram elevadas concentrações de DBO (demanda bioquímica de oxigênio), sólidos totais e turbidez, mostrando que este efluente é mais complexo que efluentes domésticos. Estudos de adsorção do efluente com carvão ativado (5 mg.mL^{-1}) em temperatura ambiente apresentaram melhores resultados que o efluente submetido a aquecimento a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, com redução de 95% da turbidez, 85% da absorvância referente à matéria orgânica nos comprimentos de onda 254 nm e 279 nm, 79% em 413 nm e 82% em 508 nm característico do composto parafenilenodiamina. O tratamento de ozonização mostrou-se pouco eficiente considerando a interferência da espuma formada devido à composição do efluente e a necessidade de adição de antiespumante. O processo foto-Fenton apresentou melhores resultados em relação ao Fenton, com eliminação de 99,9 % da turbidez, redução dos valores de absorvância de 84% para todos os comprimentos de onda analisados (254, 279, 413 e 508 nm), e taxa de mineralização de 44%. O processo de fotólise durante 60 minutos reduziu em 98% a turbidez, 76% os valores de DBO, 31% o teor de sólidos totais e 88% os valores de absorvância em

254 nm, 87% em 279 nm, 94% em 413 nm e 95,4% em 503 nm. Processos de fotólise com alteração de pH do efluente, que é próximo à neutralidade, não apresentaram valores mais significativos, tanto ácido quanto básico, com o estudo em pH natural. O aquecimento prévio do efluente e um tempo maior de fotólise também não resultaram em melhores resultados, apresentando oscilação nos valores e redução da eficiência, provavelmente devido a reações de subprodutos que são formados ao longo do processo. Os estudos evidenciaram a variabilidade de compostos orgânicos presentes nos efluentes de tinturas capilares, a importância desta proposta e necessidade de novas pesquisas. Verificou-se que o processo de fotólise poderia ser implantado de forma descentralizada em relação aos demais processos, considerando a facilidade de operação e manutenção em relação aos demais processos estudados.

Palavras-Chaves: Efluentes domésticos, processos oxidativos, tinturas capilares, adsorção, fotólise.

ABSTRACT

RODRIGUES, Jaqueline. **Characterization and treatments of effluents generated in the use of hair dyes.** Porto Alegre. 2020. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The concern with environmental issues encourages research in order to propose more efficient ways of treating effluents. Among these, the effluents from beauty salons stand out due to the high concentration of hair dyes. Despite this, there are few studies that propose treatment methods for this type of effluent in real conditions. The objective of this study is to characterize the effluents of beauty salons. Evaluate and propose treatments that minimize their impact when discharged into domestic sewage and can be applied in a decentralized manner. Different hair dye effluents were characterized in beauty salons in Porto Alegre, showing high concentrations of BOD, total solids and turbidity. Through analyzes, it was possible to verify that this effluent is more complex than domestic ones. The effluent of the most consumed dye has a brown tint and it was submitted to studies of adsorption, Fenton, photo-Fenton, ozonation and photolysis. Studies of adsorption of the effluent with activated charcoal (5 mg.mL^{-1}) at room temperature showed better results than the effluent subjected to heating at $60 \text{ }^\circ\text{C}$, with a 95% reduction in turbidity, 85% of the absorbance related to the organic matter in 254 nm and 279 nm, 79% at 413 nm and 82% at the 508 nm wavelength characteristic of the paraphenylenediamine compound. The ozonation treatment proved to be inefficient, considering the interference of the foam formed due to the composition of the effluent and the need to add defoamer. The photo-Fenton process showed better results compared to Fenton, with 99.9% of turbidity eliminated, 84% reduction in absorbance values for all analyzed wavelengths (254, 279, 413 and 508 nm), and mineralization rate of 44%. The photolysis process for 60 minutes reduced the turbidity by 98%, the BOD values by 76%, the total solids content by 31% and the absorbance values at 254 nm by 88%, at 279 nm by 87%, at 413 nm by 94% and at 503 nm by 95.4%. Photolysis processes with alteration of the effluent pH, which is close to neutrality, did not present more significant values, both acidic and basic, when compared to the study in natural pH. Also a previous heating of the effluent and a larger photolysis time did not present improvements, showing fluctuations in the results and reduced efficiency, probably due to reactions of by-

products that are formed during the process. The studies showed the variability of organic compounds present in hair dye effluents, the importance of this proposal and the need for further research. It was found that the photolysis process could be implemented in a decentralized manner in relation to the other processes, considering the ease of operation and maintenance in relation to the other studied processes.

Keywords: wastewater, hair dyes, oxidative process, hair dyes, adsorption, photolysis

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com questões ambientais, principalmente a remoção incompleta de compostos orgânicos persistentes e potencialmente tóxicos pelo tratamento de efluentes convencionais, têm incentivado pesquisas no sentido de buscar e desenvolver formas mais eficientes de tratar os efluentes (Brillas e Martínez-Huitle, 2015). Dentre os efluentes gerados por diferentes atividades industriais, os resíduos de indústrias têxteis, cosméticos e de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (*PPCPs*) têm recebido atenção devido à sua persistência no meio hídrico, mesmo após o tratamento, e pelo impacto ambiental desconhecido, principalmente com relação à vida aquática (Evgenidou et al, 2015).

As indústrias têxteis produzem grandes volumes de efluentes com elevada carga orgânica e inorgânica, como fixadores de cor, agentes de acabamento, surfactantes, agentes quelantes, compostos clorados, sais, fosfatos, além de altas concentrações de corantes com estrutura aromática complexa e diversa, estáveis e não biodegradáveis, resultando em elevados teores de sólidos dissolvidos e sólidos suspensos totais, que alteram não só esteticamente a água acarretando poluição visual, como podem provocar eutrofização e alteração na biota (Aquino Neto et al, 2011).

As indústrias de cosméticos geram efluentes que se caracterizam por elevada demanda química de oxigênio (DQO), teor de surfactantes e sólidos suspensos, devido à presença de compostos como óleos naturais, óleos minerais, fragrâncias, corantes, pigmentos e solventes orgânicos, considerados pouco biodegradáveis e/ou tóxicos como os agentes antimicrobianos que impedem a fotossíntese do meio aquático (Melo et al, 2009; Pavithra et al, 2019).

Os produtos farmacêuticos que incluem analgésicos, antibióticos, antidepressivos, anti-inflamatórios, antitumorais, contraceptivos hormonais, vitaminas,

suplementos e medicamentos veterinários, têm demonstrado características tóxicas, risco ambiental e potenciais efeitos biológicos em organismos e ecossistemas vivos, devido à elevada solubilidade e difícil evaporação em temperatura ambiente, sendo encontrados no solo e em corpos d'água (Vlachogianni e Valavanidis, 2013).

Agregando as características poluentes dos efluentes de fármacos aos cosméticos, surgiu o termo produtos farmacêuticos e de cuidados especiais (*PPCPs*), considerados um dos mais importantes grupos de contaminantes emergentes. Além dos produtos citados anteriormente para prevenir ou tratar doenças, neste grupo estão incluídos loções faciais e corporais, protetores solares, desodorantes, maquiagens e produtos capilares, que tem sido estudados devido à estabilidade mesmo após o tratamento dos efluentes, potencial tóxico e por serem biocumulativos em diferentes níveis tróficos (Boxall et al, 2012).

Com relação aos produtos de cuidados pessoais, o Brasil é o 4º colocado no *ranking* de consumidores de produtos de beleza e higiene pessoal do mundo, ficando atrás dos Estados Unidos, China e Japão (Abihpec, 2018). E entre estes produtos, as tinturas capilares representam uma das áreas que mais crescem, pois são os mais populares independente de sexo ou faixa etária. Homens e mulheres comumente mudam a cor do cabelo para realçar a juventude e a beleza e seguir tendências de moda. Independente do status econômico ou educacional, as pessoas tingem seus cabelos para enfatizar a importância dada à aparência, apesar das reações adversas que podem ocorrer no que diz respeito ao processo de coloração, formulação química, possíveis impactos à saúde humana e ambiental (Kim et al, 2016).

O gasto mensal das famílias brasileiras com serviços de cabeleireiros teve um crescimento de 44% em seis anos (Abihpec, 2017) e, 26% dos adultos colorem o cabelo, sendo a maioria mulheres, e 70% das tinturas capilares utilizadas são formulações de tinturas permanentes devido à fixação, durabilidade e maior diversidade de tonalidades (Morel e Christie, 2011). Um dos grandes problemas do uso crescente destas tinturas é o fato de que a maioria das marcas existentes mantém a formulação sob sigilo, dificultando ainda mais o tratamento dos efluentes gerados por estas. Sabe-se que a composição pode conter componentes tóxicos e recalcitrantes como p-fenilenodiamina, p-toluenodiamina, p-diaminas substituídas,

orto ou para-aminofenóis, derivados aromáticos meta-substituídos, resorcinol e peróxido de hidrogênio (Maiti et al, 2017). Além disso, estas tinturas são utilizadas tanto em locais especializados (salões de beleza) como em residências, e segundo estudos realizados por Hueber-Becker (2004) apenas 13% da tintura permanente permanece no cabelo no momento da coloração, penetrando na haste capilar. O restante, em torno de 87%, é removido como excesso lançado como efluente doméstico sem nenhum tipo de tratamento prévio.

Considerando especificamente a cidade de Porto Alegre, RS, a Secretaria Municipal de Indústria e Comércio (SMIC), indicou que 8114 salões de beleza possuíam alvará de funcionamento até 2018. Portanto, grandes quantidades de tintura contendo aminas aromáticas ou diferentes grupos funcionais formados por degradação parcial no processo de tingimento são levados para o meio ambiente, podendo contaminar recursos hídricos, afetar a fertilidade do solo e organismos aquáticos. Tais questões ambientais despertaram preocupações sobre a eliminação destes compostos químicos, pois mesmo que em baixa concentração há uma diversidade muito grande dos mesmos, com diferenças significativas entre eles como na reatividade, solubilidade, volatilidade e estabilidade, persistindo na água mesmo após tratamento convencional de efluentes e não existindo legislação específica para estes. No entanto, tinturas capilares tornaram-se parte do estilo de vida, sendo difícil de evitar a sua utilização. A descarga destes corantes não tem apenas um efeito estético, mas também os constituintes químicos destes tinturas são tóxicos (Maiti et al, 2017). Além disso, os estudos encontrados na literatura tratam da toxicidade das tinturas ou de estudos relacionados à tinturas capilares sintéticas, poucos abordam efluentes reais originados após processos de tingimento capilar (Kim, Kabir e Jahan, 2016; Souza et al, 2020 e Maifadi et al, 2020).

Considerando a ineficiência dos processos físico-químicos e biológicos empregados no tratamento de efluentes de *PPCPs* e a persistência e toxicidade de muitos dos componentes destas tinturas, que podem reduzir a qualidade da água de abastecimento e afetar organismos biológicos, torna-se necessário o estudo de novos sistemas de tratamento de efluentes. Esses tratamento devem degradar estes compostos e não simplesmente transferi-los da fase líquida para a fase sólida, não

para substituir os existentes, mas para que estes efluentes mais complexos tenham um pré-tratamento, facilitando assim a sua tratabilidade.

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) se apresentam como uma alternativa eficaz na descontaminação/degradação de efluentes com carga de poluentes tóxicos biologicamente recalcitrantes. Os POA's são uma tecnologia que visa à mineralização dos poluentes orgânicos, de modo a transformá-los em substâncias inofensivas ou inertes, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$).

Portanto, a situação atual exige novas ferramentas e tecnologias para remediação de efluentes de tinturas capilares, considerando seu amplo consumo e seu impacto ambiental, sendo assim, o objetivo deste estudo é avaliar tratamentos para os efluentes gerados no uso de tinturas capilares, se possível, de forma descentralizada.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente estudo consiste em caracterizar os efluentes gerados em salões de beleza como consequência do uso de tinturas capilares e propor tratamentos para minimizar seu impacto quando lançados nos esgotos domésticos, se possível de forma descentralizada.

2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos consistem em:

Observar a geração de efluentes em salões de Beleza da cidade de Porto Alegre quanto ao tipo e coloração de tinturas capilares, para restringir o campo do estudo.

Testar o tratamento destes efluentes por processos de adsorção, fotólise, ozonização, Fenton e foto-Fenton, visando a mitigação dos impactos ambientais e a possibilidade de utilização destes em um sistema descentralizado.

Avaliar a eficiência dos tratamentos através de parâmetros como condutividade, pH e turbidez, medir a absorvância em regiões características da para-fenilenodiamina (componente de tinturas permanentes), além de taxa de mineralização através de análise de carbono orgânico total (COT) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) nos processos de fotólise, Fenton e foto-Fenton.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda assuntos relevantes para o desenvolvimento do presente trabalho como os tipos de tinturas capilares, as consequências de sua utilização e conceitos importantes sobre processos de tratamento como adsorção, processos oxidativos avançados: Fenton e foto-Fenton, processos de fotólise e ozonização.

3.1. As tinturas capilares

Com o surgimento das tinturas têxteis sintéticas na segunda metade do século XIX, estas foram utilizadas na tentativa de colorir o cabelo humano, mas os resultados foram insatisfatórios devido ao fato de o tamanho molecular destes corantes ser relativamente grande e que o cabelo humano tem uma camada de cutícula espessa - seis a dez escalas em oposição a duas a três em lã, e ainda, devido à restrição de que um processo de coloração dos cabelos tinha de ser realizado à temperatura ambiente (Corbett, 1998).

Os corantes para cabelo foram reportados pela primeira vez em 1863, pelo químico August W. Von Hofmann, que observou as propriedades do composto *para*-fenilenodiamina em conferir tonalidade marrom aos cabelos após exposição a um agente oxidante, incluindo o ar. Em 1867, Thiellay E. H. e Hugot L. demonstraram as vantagens do peróxido de hidrogênio no clareamento dos cabelos em relação às soluções alcalinas que eram usadas na época. Em 1907, Eugene Schueller, químico e fundador da L'Oreal, desenvolveu a tintura sintética chamada "Aureole", dando início à comercialização da primeira marca comercial de tintura de cabelo. O primeiro xampu tonalizante foi desenvolvido em 1931, por Lawrence M. Gelb, fundador da "Clairol". Em 1950, a Clairol aperfeiçoou seus produtos, o que levou a um tingimento mais eficiente e sem a necessidade do uso de agentes oxidantes (Oliveira et al, 2014).

Os compostos químicos utilizados na produção de tinturas capilares são considerados os produtos mais reativos da indústria de cosméticos e, conforme a reação e estabilidade destes, as tinturas capilares são classificadas nas seguintes categorias:

a) Natural ou Vegetal: são corantes extraídos de plantas como henna e camomila: mudam a tonalidade, são atóxicas e permanecem um curto período de tempo no cabelo.

b) Metálica: são tinturas que utilizam sais metálicos como agentes colorantes, geralmente sais de prata, cobre, ferro, níquel, cobalto e chumbo, combinadas algumas vezes com enxofre, o mais utilizado é o acetato de chumbo. O mecanismo de ação baseia-se em uma deposição dos sais metálicos sobre os cabelos, sendo cumulativo, pois há uma afinidade entre os metais e a queratina presente no fio de cabelo. Exigem o uso diário, escurecerem ou claream o cabelo gradualmente. Podem durar semanas ou meses e são usados principalmente para cobrir cabelos brancos (Wilkinson e Moore, 1990).

c) Sintéticas: são classificadas de acordo com o tipo de corante, a resistência a lavagens e o grau de permanência no cabelo em temporária, semipermanente e permanente (Wilkinson e Moore, 1990).

c1) Tintura temporária - Neste tipo de tintura utilizam-se corantes básicos de alta massa molar, azocorantes, trifenilmetano, corantes de antraquinona e indamina, que são compostos solúveis em meio aquoso e capazes de reagir preferencialmente com fibras proteicas não protonadas. Esses produtos não se difundem na estrutura interna do cabelo, não requerem amônia e não necessitam de abertura da cutícula. São depositados temporariamente na estrutura externa do cabelo por forças iônicas envolvendo grupos do corante e das proteínas do cabelo. Eles produzem maior brilho e grande oferta de tonalidades e, por não permanecerem adsorvidos no folículo, são facilmente removidos por lavagem.

c2) Tintura semipermanente – Neste tipo de tintura de cabelo, os corantes sintéticos interagem na haste capilar com grau moderado de resistência. Os corantes

usados neste tipo de tintura são chamados de corantes ácidos e dispõem na sua estrutura química; grupos amino e fenóis, como derivados de nitroanilinas, nitrofenilenediaminas e nitroaminofenóis, além do grupo cromóforo. A molécula é relativamente mais estável em relação aos corantes temporários e geralmente duram de 4 a 6 lavagens no cabelo. Neste tipo de coloração não ocorre reação de oxidação comumente vista com tinturas permanentes. Estas tinturas penetram na cutícula e parcialmente no córtex do cabelo (Nohynek et al, 2010).

c3) Tintura permanente - O método envolvendo tintura de cabelo permanente é o mais adotado e utiliza o processo químico oxidativo. A tintura permanente requer basicamente 3 componentes:

* **agente precursor:** atua como cromóforo, consiste de aminas aromáticas *orto* e *para*-substituídas com grupos amino e/ou hidróxidos, que facilitam a oxidação, tais como *p*-fenilenediamina, *p*-toluenodiamina e *p*-aminofenol e seus derivados denominados intermediários primários que atuam como desenvolvedores de cor;

* **agente acoplador:** é formado por compostos aromáticos *m*-substituídos com grupos doadores de elétrons, tais como *m*-fenilenediaminas, resorcinol, naftol e outros derivados que não oxidam facilmente em presença de peróxido de hidrogênio. Eles não produzem colorações significativas, mas podem alterá-las quando usados em reações com precursores e oxidantes;

* **oxidante:** reage em meio alcalino, preponderantemente peróxido de hidrogênio na presença de amônia. É necessária a adição de uma solução alcalina para abrir as escamas da cutícula e permitir que a tintura atinja o córtex. Diferentes precursores e aditivos são misturados para desenvolvimento da cor à medida que reagem entre si. Os oxidantes normalmente são utilizados na forma de emulsão.

Inicialmente o cabelo é tratado com um agente alcalino (amônia, monoetanolamina, aminometilpropanol) que facilita a difusão dos reagentes na estrutura interna do cabelo (córtex), onde propicia a formação do corante propriamente dito. Como espécies precursoras têm se usado diferentes compostos

com diferentes substituintes (diaminas, fenóis e etc), tais como a para-fenilenodiamina (PPD) e para-toluenodiamina (PTD). A oxidação destas substâncias na presença de outros agentes de acoplamento resulta em polímero colorido irreversível no cabelo, uma vez que a reação ocorre no córtex e não na superfície (França et al, 2015).

Esses processos são complexos e podem envolver múltiplos acopladores ou modificadores específicos, tais como derivados aromáticos substituídos de onde destacamos diversas aminas aromáticas e compostos fenólicos como metafenilenodiaminas, meta-aminofenóis, resorcinol, pirogalol e outros. Deste modo, pode-se observar que as tinturas capilares envolvem múltiplos componentes com diferentes funções, gerando um efluente bastante complexo, sendo a presença de corantes azo, que contém uma ou mais ligações azo ($-N=N-$) considerada a mais preocupante.

Durante o processo de tintura permanente a mistura contendo o intermediário primário, por exemplo, *p*-fenilenodiamina e o agente acoplador, por exemplo, resorcinol em meio alcalino (amônia) é misturado a uma solução de peróxido de hidrogênio (3 a 6%) formando uma pasta com pH 9,5. A mistura é aplicada no cabelo e os precursores e peróxido de hidrogênio difundem para dentro do fio de cabelo, onde após reações químicas específicas forma-se um composto colorido com alta massa molar, cujo exemplo de reação é mostrado na Figura 3.1. A oxidação dessas substâncias e o acoplamento com outros modificadores permite a alteração da coloração final do produto (Nohynek et al, 2010).

O pH alcalino é escolhido porque promove um inchaço significativo no fio de cabelo, principalmente devido à ionização de resíduos de aminoácidos diácidos. O ponto iso-iônico, o pH no qual uma proteína tem um número equivalente de cargas negativas e positivas, e o ponto iso-elétrico, o pH no qual uma proteína não migra em um campo elétrico, são relevantes nos mecanismos de coloração capilar. O ponto iso-iônico do cabelo é em torno de pH 5,8, enquanto o ponto iso-elétrico de uma amostra de cabelo foi reportado como 3,67 (Robbins, 2012). Portanto, sob condições alcalinas o cabelo terá maior afinidade por corantes catiônicos do que aniônicos em virtude de sua carga negativa (Morel e Christie, 2011).

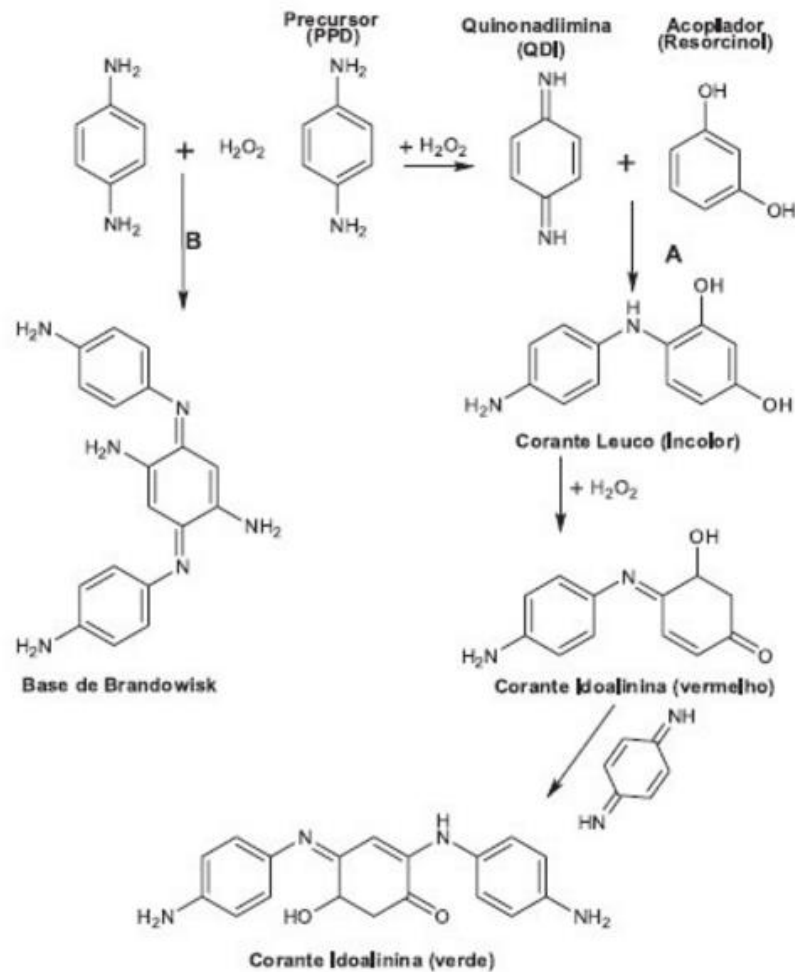


Figura 3.1. Reação de formação de tintura permanente usando a p-fenilenodiamina como precursor na presença de acoplador (A) e na ausência (B) (Nohynek et al, 2010)

O agente oxidante em meio alcalino tem a função de oxidar o agente precursor gerando o intermediário diimina, um composto altamente reativo. Na ausência de um acoplador, a oxidação do intermediário pode formar compostos coloridos polinucleares, gerados pela reação entre a diimina e a amina original, formando a chamada base de Bandrowski. Nesta etapa, o oxidante tem ainda a função de clarear a melanina do fio de cabelo, sendo, portanto, a única tintura que permite clarear o cabelo. A Figura 3.3 ilustra a reação de um intermediário primário, *p*-fenilenodiamina, oxidado por peróxido de hidrogênio em meio alcalino na presença de resorcinol como agente acoplador. O mecanismo (A) ocorre na presença de um agente oxidante (peróxido de hidrogênio). Na primeira etapa tem-se a oxidação do intermediário primário que reage com o acoplador nucleofílico (resorcinol) para formar o corante leuco (incolor). Este é convertido no corante indoanilina dentro do fio de cabelo. Na

via B, pode ocorrer a reação de oxidação do precursor na ausência de um acoplador, gerando a base de Bandrowski's (Nohynek et al, 2010). Cerca de 3 a 5% da fenilenodiamina se transforma em base de Bandrowski's (França et al, 2015).

Os acopladores ou modificadores usados na tintura permanente englobam derivados aromáticos meta-substituídos e determinam o tom final da coloração após reação com a forma oxidada do intermediário primário, que é adicionado em concentrações que variam de 0,05 a 1,5%, dependendo da tonalidade desejada.

Atualmente as tinturas permanentes são baseadas em diversos tipos de acopladores e intermediários primários presentes na formulação comercial em razão molar de aproximadamente 1:1 e protegidas por patentes sigilosas. A adição de porções diferentes destes compostos e a mudança de substituintes amino ou hidroxil no anel benzênico do precursor ou acoplador desempenham um papel fundamental na natureza e intensidade da cor desenvolvida.

A cinética das reações de oxidação do agente intermediário, bem como a reação com os agentes acopladores, são também altamente influenciadas pelo pH do meio, pois as reações que ocorrem envolvem diferentes equilíbrios químicos e ionização das espécies, bem como dos aminoácidos e proteínas presentes no fio de cabelo. De modo geral, embora pH 9,5 seja o mais utilizado algumas composições utilizam intervalo de pH entre 8 a 10. Nesta etapa a amônia é o meio mais utilizado por ser um efetivo branqueador dos pigmentos naturais do cabelo e por otimizar a velocidade de oxidação dos intermediários primários (Oliveira et al, 2014).

O pH alcalino promove a abertura das cutículas do cabelo permitindo que as moléculas de tintura penetrem no córtex e onde o agente oxidante possibilita a reação formando um polímero colorido de elevada massa molar, que impede a saída deste complexo formado do fio através da cutícula (França et al, 2015). Parte da reação também ocorre nas cutículas, mas estas moléculas são removidas nas primeiras lavagens (Guerra-Tapia e Gonzalez-Guerra, 2014).

De modo geral, a formação da cor permanente é um processo complexo que envolve sequencialmente a oxidação do intermediário primário com vários

acopladores (Tabela 3.1) (Corbett, 2000). A tonalidade final da coloração depende da composição, quantidade e natureza de ambos os produtos. Além disso, ainda depende do pH, do tempo e temperatura de reação, e da velocidade de difusão dos componentes para o interior do fio de cabelo. Portanto, a tintura de cabelo envolve a cinética química de uma complexa reação e mecanismos de difusão, cujo resultado depende também do tipo de cabelo, cor original, comprimento e espessura, podendo fixar com diferente intensidade nos cabelos.

Tabela 3.1. Principais acopladores utilizados no processo de coloração

Acoplador	Cor no cabelo	
	Com <i>p</i> -diaminas	Com <i>p</i> -aminofenóis
<i>m</i> -fenilenodiamina	Marrom ou preto azulados	Marrom avermelhado
4-substituído	Azul-violeta azulado	Vermelho
3-Aminofenol	Marrom escuro – magenta	Vermelho – marrom
6-substituído	Magenta	Laranja – vermelho
Resorcinol	Marrom esverdeado	Marrom claro
2-metil	Marrom dourado	Marrom claro
1-Naftol	Violeta azulado	Vermelho
timol	Violeta azulado	Vermelho

Fonte: Corbett, 2000.

3.2. Os salões de beleza e os profissionais da área

Segundo a Norma Técnica da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT 16283: 2014 – Salões de Beleza – Terminologia, Salões de Beleza são estabelecimentos cuja atividade é a prestação de serviços, direta ou por meio de parceiros que se utilizam de sua estrutura especializada, para atividades tais como corte, penteado, alisamento, coloração, descoloração, alongamento e nutrição de cabelos e barba, como também do embelezamento de pés e mãos, depilações, embelezamento dos olhos, maquiagem, estética corporal, capilar e facial, venda de artigos e acessórios, cosméticos e outros produtos que visam à boa imagem e ao bem-estar dos seus clientes.

Normalmente os cabeleireiros atuam como microempresários individuais (MEI) e suas atividades são classificadas segundo a codificação do Código Nacional de

Atividade Econômica (CNAE). Cada atividade a ser realizada pela empresa deve ter um código CNAE, para que se possa emitir as notas fiscais correspondentes a essas atividades.

Para efeito da determinação do CNAE, a atividade econômica principal (preponderante) é aquela com maior contribuição para o valor adicionado, levando-se em consideração a seção principal, a divisão, o grupo, a classe e a subclasse das atividades principais e secundárias.

Segundo fontes do mercado, os CNAEs geralmente utilizados são mostrados na tabela 3.2 abaixo:

Tabela 3.2. Descrição da atividade dos cabeleireiros.

CNAE	Descrição da atividade
9602-5/01	Cabeleireiros, Manicure e Pedicure
9602-5/02	Atividades de Estética e Outros Serviços de Cuidados com a Beleza

De acordo com dados do CNAE, 2018, existem 7419 salões de beleza na cidade de Porto Alegre, nesta busca quem não tem CNPJ não é contabilizado, assim como quem presta serviço sob outro CNPJ (barbearias, estéticas, etc). Além do CNAE os profissionais devem ter alvará de funcionamento junto a Secretaria Municipal de Indústria e Comércio (SMIC), nesta constam 8114 estabelecimentos cadastrados até 2018, portanto, pode-se considerar que os valores são próximos.

A Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC) divulgou um estudo sobre o crescimento dos profissionais desta área de 2009 a 2016 no país (Figura 3.2).

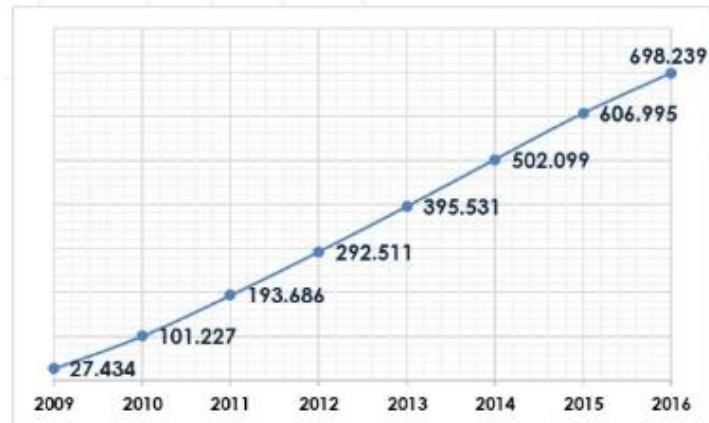


Figura 3.2. Número de profissionais dos serviços de beleza ao longo dos anos no Brasil (Abihpec, 2016).

O número de salões de beleza cresceu de 309 mil, em 2005, para, aproximadamente, 600 mil em 2012. O segmento é um dos maiores geradores de empregos no Brasil. Cerca de 4,4 milhões de pessoas trabalham em salões no país. O gasto mensal das famílias com serviços de cabeleireiros ultrapassou a marca de R\$ 1 bilhão, um crescimento de 44% em seis anos (Abihpec, 2017).

3.3. Legislação em relação às tinturas como produto cosmético

Os órgãos que regulamentam os cosméticos diferem significativamente entre países. De modo geral, os produtos cosméticos estão sujeitos a controles regulatórios em todos os países, visando garantir a segurança de uso dos produtos e evitar efeitos adversos sobre a saúde dos consumidores.

No Brasil, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), “Cosméticos, Produtos de Higiene e Perfumes são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e/ou corrigir odores corporais e/ou protegê-los ou mantê-los em bom estado.”

Para que possa ser comercializado, todo cosmético, antes de ser colocado no mercado, deve ser submetido a uma avaliação de segurança pela Anvisa. A fim de sugerir critérios para avaliação de segurança dos produtos cosméticos e fornecer subsídios para este fim, a Anvisa elaborou o Guia para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos. A resolução RDC nº79 estabelece uma classificação de acordo com o grau de risco dos produtos, considerando finalidade de uso dos produtos, modo de usar e cuidados a serem observados, sendo classificado como Grau 1 produtos com risco mínimo e Grau 2 os que possuem risco potencial, como as tinturas capilares. Também traz informações específicas que devem constar nas embalagens destes produtos, além de advertências sobre a possibilidade de reações alérgicas e a importância da prova de toque, e ainda, tinturas contendo acetato de chumbo devem informar que o uso inadequado do produto pode causar intoxicação por absorção de chumbo (Resolução RDC nº79).

Testes de toxicidade de efluentes foram incorporados à Resolução nº357 de 2005, que até então, estabelecia condições e padrões de lançamento de efluentes considerando apenas a sua caracterização físicoquímica. Nesta nova legislação (Resolução nº430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA), critérios de toxicidade aquáticos foram estabelecidos pelas autoridades ambientais competentes. No Rio Grande do Sul, os critérios e padrões para a toxicidade de efluentes são estabelecidos pela Resolução nº324 de 2016 do Conselho Estadual de do Meio Ambiente – CONSEMA.

Com relação aos vários salões de beleza, sem considerar as estéticas e clínicas de beleza que também realizam procedimentos que envolvem resíduos, não existe nenhuma norma sobre descarte. Estes resíduos são destinados diretamente para o esgoto sanitário, sem qualquer tipo de tratamento prévio.

Nos Estados Unidos, a segurança dos cosméticos é de responsabilidade legal do *Food and Drug Administration (FDA)*, que pode proibir a venda de qualquer cosmético prejudicial à saúde, desde que prove legalmente que o mesmo oferece riscos. As regulamentações da *FDA* permitem o uso de três diferentes formatos para a declaração de ingredientes. O fabricante tem a liberdade de escolher um dos três métodos de identificação e não tem obrigação de indicar qual foi utilizado. Os

ingredientes podem ser relacionados em ordem de predominância, por peso ou volume, excetuando os aditivos corantes, que podem ser agrupados no final da lista, sem nenhuma relação com a predominância, ingredientes no produto que estiverem numa concentração de até 1% podem ser agrupados no final da lista, também sem relação. Embora fragrância deva ser declarada, os ingredientes para sua composição não. As fragrâncias podem constar na listagem de ingredientes simplesmente como fragrância (Halal, 2010).

Na Europa, o regulamento nº 1223 de 2009 do Conselho Europeu especifica que um produto cosmético disponível no mercado deve ser seguro para a saúde humana quando consumido em condições normais ou razoavelmente previsíveis de uso. Para realizar uma avaliação de segurança, os avaliadores precisam possuir dados toxicológicos relevantes para todos os ingredientes de composição e dados de exposição precisos para o produto cosmético acabado para avaliar a exposição sistêmica (Ficheux, 2016).

A lista de ingredientes deve ser estabelecida por ordem decrescente do peso dos ingredientes no momento da sua incorporação no produto cosmético. Os ingredientes cuja concentração seja inferior a 1 % podem ser mencionados, sem ordem especial, depois daqueles cuja concentração seja superior a 1 %.

O Jornal Oficial da União europeia publicou em 22 de dezembro de 2009 uma relação de substâncias com concentrações máximas que podem conter em cosméticos dentre elas especificamente para cabelos estão: ácido tioglicólico e seus sais, *p*-fenilenodiamina e derivados, ácido oxálico e oxalatos, diaminofenóis, 1-naftol e seus sais, resorcinol, sulfitos e bissulfitos inorgânicos, aminofenóis, etc.

No Japão, a regulamentação dos cosméticos é mais restrita, visto que eles são equivalentes a medicamentos. Antes de serem comercializados os cosméticos devem ser aprovados pelo Ministério da Saúde e Bem-Estar, e somente são permitidos cosméticos que contenham ingredientes incluídos em uma lista definida por esse Ministério. Em outros países asiáticos, Coréia e China, por exemplo, os requisitos regulamentares são semelhantes ao Japão e também foram adotados para limitar o uso de alguns ingredientes nas tinturas capilares (Kim et al, 2016).

Independente da legislação observa-se que não existe nenhuma informação com relação ao descarte das substâncias e cosméticos, nem mesmo nos rótulos destes produtos. Em algumas tinturas e tratamentos capilares o que consta é apenas a indicação de uso profissional.

3.4. Gestão e Tratamento de efluentes de Salões de Beleza

Os cursos de cabeleireiro existentes no Brasil, além de ensinar como cuidar e tratar os cabelos com diferentes tipos de produtos e cosméticos, trabalham a parte de gestão de um salão de beleza. O Sebrae disponibiliza uma cartilha sobre como montar e gerenciar um salão de beleza (Sebrae, 2013).

Porém, no que se refere a parte de tratamento de efluentes de salões de beleza, observa-se que este tema não é abordado e que os cuidados em relação à resíduos gerados limitam-se a colocar as embalagens de produtos como tinturas, esmaltes, acetona e luvas em lixo separado do lixo comum.

A literatura em relação à caracterização e tratamento de efluentes produzidos em salões de beleza é escassa, as informações sobre estes estabelecimentos são encontradas em bibliografias não científicas, como *sites* de beleza e nos estudos encontrados sobre os efluentes gerados pode-se perceber que ainda não existe um consenso em relação à amostragem e procedimento para eles. Encontram-se estudos científicos com relação à toxicidade dos produtos e exposição ocupacional dos profissionais da área (Nohynek et al, 2010; Kim, Kabir e Jahan, 2016).

No estado de Nova Jersey um estudo foi realizado para caracterizar resíduos líquidos de salões de beleza e regulamentar a disposição dos mesmos. Foram coletadas amostras de oito salões e analisados alguns parâmetros de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (*EPA*) em laboratórios certificados. Os resultados encontrados foram comparados aos padrões de qualidade de águas subterrâneas de Nova Jersey. As substâncias encontradas com valores maiores do que o permitido no estado foram cádmio, chumbo, clorofórmio, dimetilftalato e bis(2-etilhexil)ftalato e amônia. Os valores indicaram que os efluentes destes estabelecimentos não chegam

a ser caracterizados como efluentes industriais, mas também não podem ser caracterizados como efluentes domésticos, pois as substâncias encontradas são perigosas e tóxicas e fazem parte da composição de tinturas capilares, branqueadores e produtos de tratamento capilar. A recomendação é que seja definido um volume de efluente por dia, salões pequenos que geram pequeno volume de efluente devem ser monitorados e ter aprovação de departamentos de saúde local e salões maiores que geram um volume maior de efluentes devem ser controlados por departamentos estaduais (Bowers, 2002).

Em Amamoma, uma comunidade localizada na região central de Gana (Bryant e Tetteh-Narh, 2015), o aumento da população, principalmente universitária, resultou em uma proliferação de salões de beleza para atender a demanda dos novos moradores e com isso maior consumo de água. Surgiu então a preocupação em encontrar formas de reaproveitar a água dos efluentes de salões já que ela é escassa nos meses de novembro a janeiro e o abastecimento nesta época é realizado através de pipas. Durante dezesseis semanas, efluentes de cinco salões da região foram coletados e alguns parâmetros foram avaliados. A análise de metais pesados (Cu, Cd, Zn, Fe, Pb e As) indicou que todos estavam dentro do limite aceitável pela Agência de Proteção Ambiental (*EPA*) de Gana, assim como pH, teor de nitratos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e nitratos expressos como nitrogênio (N-NO₃), enquanto os valores de turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), amônia expresso como nitrogênio (N-NH₃), condutividade e sólidos suspensos totais (SST) excederam o limite permitido.

Também em Gana, na comunidade de Kumasi (Nkansah et al, 2016), houve o crescimento dos salões de beleza nas regiões próximas à universidade, tendo sido observado, no entanto que os efluentes destes estabelecimentos receberam pouca atenção devido à falta de literatura sobre este assunto. Foram analisados parâmetros físico-químicos em quarenta e oito amostras de efluentes de diferentes salões de beleza da região, de acordo com os métodos padronizados da Associação Americana de Saúde Pública (APHA): demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), pH, nitratos, fosfatos, acidez, alcalinidade, turbidez, condutividade elétrica e sólidos dissolvidos totais (SST). Os resultados apresentaram teores de condutividade elétrica, pH, fosfatos, DBO e turbidez superiores aos limites de

tolerância recomendados pela Organização Mundial da Saúde, indicando a necessidade de monitoramento destes efluentes por parte das autoridades relevantes para danos ao meio ambiente.

No Brasil, Souza e Neto (2009) avaliaram o impacto ambiental e sanitário de 10 salões de beleza da cidade de Palmas, no estado do Tocantins, através de entrevistas com os profissionais para conhecer os serviços e a relação dos produtos utilizados nestes estabelecimentos. Neste estudo verificou-se que serviços de coloração e alisamento são os mais consumidos e que todos os resíduos são descartados no esgoto doméstico sem nenhum critério para a destinação final. Além da falta de informações sobre o potencial poluidor dos produtos utilizados, também foi exposta a dificuldade em se estimar o volume de efluente gerado por estes estabelecimentos devido à falta de fiscalização, pois, segundo a Junta Comercial responsável, haviam 13 salões legalizados, no entanto, o distribuidor de cosméticos divulgou a existência de 714 salões de beleza na informalidade.

Strada (2018) propôs a necessidade de licenciamento ambiental para os salões de beleza do município de Porto Alegre através de pesquisa dos efluentes líquidos e resíduos sólidos gerados. O estudo apresentou a multiplicidade de substâncias envolvidas nos salões de beleza e os mais variados impactos ambientais negativos.

Independente do porte dos salões de beleza, pequeno, médio ou grande, estes estabelecimentos reúnem vários itens a serem identificados e analisados quando o tema é impacto ambiental. Essa diversidade é explicada pela pluralidade de serviços, métodos e produtos empregados nas atividades rotineiras, sendo importante a implementação de um sistema de gestão que possa resultar em ações de melhoria para prática ambiental (Andrade et al, 2013).

No que se refere aos tratamentos de efluentes dos salões de beleza, diferentes combinações de processos oxidativos avançados foram avaliados por Bessegato et al, (2018) incluindo ozonização, ozonização/fotólise e ozonização/eletrocatalise, e demonstraram eficiência na mineralização dos produtos recalcitrantes de uma amostra contendo o efluente da tintura juntamente com o efluente de higienização.

Também Bessegato et al (2014) avaliaram a degradação foto-eletroquímica de tinturas capilares utilizando eletrodos de Ti/TiO₂/Sb₂Sb₃ que promoveram degradação completa da tintura, porém a solução da tintura foi preparada em laboratório, através da diluição do produto em água, não considerando o processo e reação que ocorre no cabelo.

Além das dificuldades encontradas em estimar o volume de efluentes gerados nos salões de beleza, pode-se perceber também a dificuldade em avaliar a qualidade do efluente em função da falta de um método padrão de amostragem destes efluentes.

3.5. Toxicidade dos corantes

A toxicidade de alguns corantes de cabelo e alguns ingredientes usados na composição de tinturas comerciais ou durante a aplicação tem sido investigada e os resultados apontam moderada toxicidade. Apesar de raros, alguns testes de genotoxicidade têm mostrado resultados positivos para alguns corantes de cabelo e seus ingredientes (Oliveira et al. 2014).

Alguns autores têm correlacionado o uso de precursores e outros, tais como resorcinol, usados como ingredientes na formulação de corantes, como disruptor endócrino afetando a tireoide (Lynch et al. 2002). Desde 1993, a IARC (*International Agency for Research on Cancer*) tem alertado que as atividades de cabeleireiros que trabalham com tintura de cabelos requerem cuidados equivalentes às profissões sujeitas à exposição a produtos perigosos.

Zahm et al (1992) reportam o aumento de linfoma, além de múltiplos mielomas, em mulheres que usam corante de cabelo por longo tempo. Takkouche et al (2005), estimam um aumento de 15% no risco de leucemia associado ao uso pessoal de tinturas de cabelo. Além do efeito no local de aplicação, a exposição à estes ingredientes pode levar a doenças sistêmicas, como aumento do risco de carcinoma de bexiga, dermatose de despigmentação (Koutros et al, 2011).

A utilização destes produtos tem levado dúvidas ao público e a discussões científicas sobre seu impacto na saúde humana, especialmente desde que um estudo epidemiológico nos Estados Unidos revelou um aumento do risco de câncer da bexiga

para mulheres que usam corantes capilares permanentes pelo menos uma vez por mês e para cabeleireiros que foram expostos aos corantes de cabelo. Apesar de não existir uma associação significativa entre o uso de tinturas capilares permanentes e o aparecimento de câncer de bexiga associado ao uso do produto, uma investigação recente informou um aumento neste tipo de câncer devido ao uso de corantes de cabelo, com aumento do risco proporcional ao tempo de uso, pois mulheres que utilizaram tinturas de cabelo permanentes pelo menos uma vez ao mês apresentam um risco 2,1 vezes maior de câncer de bexiga em relação a mulheres que não utilizaram nenhum tipo de tintura capilar (Oliveira et al, 2014).

3.6. Exposição ocupacional

Os estabelecimentos que trabalham diariamente com corantes capilares e demais cosméticos são os salões de beleza que em sua maioria são espaços fechados, ambientes climatizados, onde há baixa troca de ar, gerando acúmulo de vapores e compostos orgânicos voláteis (COVs). Sodré et al (2008) avaliaram seis salões de beleza e encontraram níveis elevados de formaldeído, acetaldeído e acetona, pois vários dos produtos utilizados possuem estes componentes em suas composições.

Peróxido de hidrogênio e persulfato de amônio, frequentemente utilizados em pós-clareadores, e etanol e isopropanol, geralmente presentes em fixadores e sprays para cabelos, também fazem parte dos COVs a que os profissionais desta área estão expostos. Como consequência, estudos registram dermatites de contato e doenças respiratórias (Hollund e Moen, 1998).

Gennaro et al (2014) monitoraram a qualidade do ar durante uma semana em 12 salões de beleza e encontraram compostos como butano, cânfora, limoneno, eucalipto, alfa-pineno, 1-methoxi-2-propanol, n-butanol, mentol, álcool benzílico, isopropanol, hexano e metil-etil-cetona. Os resultados indicaram que os níveis de COVs foram mais afetados pelos tipos de produtos utilizados do que pelo espaço físico, a eficiência da ventilação e número de clientes.

3.7. A cidade de Porto Alegre e tratamento de esgotos domésticos

Considerando que não existe legislação que regulamente o uso de tinturas capilares e que seu destino é o esgoto doméstico, estes efluentes são submetidos ao processo convencional de tratamento da cidade baseado em processos físicos, químicos e biológicos, que incluem sistemas aeróbicos, anaeróbicos e lodo ativado.

O Plano Municipal de Saneamento Básico de Porto Alegre (PSB), como determina a Lei Federal nº 11.445/2007, contempla a prestação de serviços públicos de natureza essencial, a saber: abastecimento de água, esgotamento sanitário, manejo de águas pluviais e resíduos sólidos. O Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) é o órgão responsável pela captação, tratamento e distribuição de água, bem como pela coleta e tratamento do esgoto sanitário (cloacal) em Porto Alegre. É da responsabilidade do Departamento fiscalizar e manter esses serviços, além de planejar e promover, de forma constante, seu melhoramento e ampliação, garantindo a infraestrutura necessária para o crescimento sustentável da cidade.

Em 2019, de 100% dos porto-alegrenses abastecidos com água tratada, 87,7% da população dispõem do serviço de coleta de esgoto. São 1.926 quilômetros de redes e 28 estações de bombeamento. O sistema de esgoto cloacal é composto pelas redes coletoras, emissários, interceptores, coletores tronco e estações de bombeamento de esgotos (EBE), além das Estações de Tratamento de Esgotos (ETE). O Dmae tem capacidade para tratar até 80% dos esgotos produzidos na Capital, sendo tratados atualmente 65%. Existem 11 unidades de tratamento de esgoto (Serraria, Sarandi, São João-Navegantes, Belém Novo, Ipanema, Lami, do Bosque, Esmeralda, Nova Restinga, Parque do Arvoredo, Rubem Berta), sendo que estas utilizam um ou mais dos seguintes processos:

a) Lodos ativados

Nesse processo, o ar é injetado em um tanque de aeração contendo esgoto, e a matéria orgânica é degradada por bactérias na presença do oxigênio que está

dissolvido. O termo "lodo ativado" refere-se à suspensão "ativa" de microrganismos que decompõem a matéria orgânica solúvel. Os sólidos resultantes do processo são desidratados em leitos de secagem.

b) Biodigestor de fluxo ascendente

Nesse tipo de tratamento, a matéria orgânica é convertida pelas bactérias anaeróbias em ácidos orgânicos, numa primeira etapa, e em gás metano e gás carbônico na etapa seguinte. O processo ocorre na ausência de oxigênio. O lodo resultante é desidratado em leitos de secagem, sem emissão de odores.

c) Lagoa de estabilização do tipo australiano

Nesse processo, a matéria orgânica presente no esgoto é decomposta pelas bactérias na presença ou não de oxigênio. A porção superficial da lagoa contém oxigênio dissolvido devido a ação do vento e das algas; nesta região a matéria orgânica é degradada pelas bactérias aeróbias. No fundo da lagoa a quantidade de oxigênio dissolvido é pequena ou nula, e a matéria orgânica é decomposta pelas bactérias anaeróbias. Alguns produtos dessa decomposição são causadores de odores, contudo, são oxidados na camada superior, evitando assim, a emissão para a atmosfera.

d) Lagoas de purificação biológica com plantas macrófitas

Nesse tipo de tratamento ocorre a redução de matéria orgânica pela utilização das plantas (predominantemente Eichornia).

Ao final do processo convencional de tratamento de esgotos, é esperado que os efluentes tenham sua carga poluidora reduzida e estejam aptos a serem descartados nos corpos hídricos receptores (fase líquida), aterro sanitário (fase sólida), sem prejuízo ao meio ambiente, segundo legislação ambiental estadual, Resolução nº355 de 19 de julho de 2017, do conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) e legislação ambiental federal Resolução nº430 de 13 de maio de 2011, do conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Embora alguns *PPCPs* possam ser oxidados no processo de desinfecção à base de cloro pela reação direta com ácido hipocloroso (HOCl) ou gás cloro (Cl_2), muitos não são removidos pelos processos de tratamento convencionais e podem ser encontrados na água tratada (Remucal e Manley, 2016).

Portanto, estas metodologias tradicionais para o tratamento de efluentes domésticos não conseguem remover contaminantes orgânicos persistentes, como produtos farmacêuticos de cuidados pessoais (Rivera-Utrilla et al, 2013). Espejo et al. (2014) verificaram durante o tratamento biológico de efluentes domésticos que fármacos como cafeína e acetaminofeno foram totalmente removidos, metoprolol e hidroclorotiazida foram parcialmente removidos e antipirina, carbamazepina e diclofenaco foram totalmente recalcitrantes. Estes produtos e os de cuidados pessoais, que incluem xampus, cremes, loções, tinturas capilares e seus subprodutos, são considerados contaminantes de preocupação emergente encontrados nos ambientes aquáticos com potencial risco ambiental a organismos e ecossistemas vivos porque apresentam como característica a difícil degradação química, necessitando portanto, de tratamento mais efetivos.

3.8. Processos de adsorção

Os processos de adsorção em carvão ativado tem sido muito empregados na remoção de cor de corantes reativos e compostos orgânicos dissolvidos em efluentes quando os tratamentos de coagulação/ floculação são deficientes. O carvão ativado é utilizado devido às suas propriedades texturais, área superficial e volume de poros elevado, devido a sua facilidade de implantação e simplicidade de operação, e por sua eficiência de adsorção (Al-Degs et al, 2008). No entanto, como a superfície química do carvão é positiva, a adsorção de corantes catiônicos é uma limitação importante. Além disso, o carvão ativado tem um custo elevado e é um processo não destrutivo, mesmo que o volume de efluente tratado seja reduzido significativamente, a disposição final da fase sólido continuará sendo um problema (Kunz et al, 2002).

Devido ao custo elevado do carvão ativado, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para minimizar a relação custo/benefício e produzir adsorventes de matérias primas de baixo custo, originadas, por exemplo, de resíduos agrícolas e rejeitos industriais (Rocha, 2006). Entre estes materiais, destacam-se os adsorventes *in natura*, chamados biossorventes .

De acordo com Santos (2013) diversos biossorventes têm sido investigados para a remoção de corantes têxteis, tais como: casca de banana; quitosana; casca de laranja; plantas aquáticas; fibras de algodão; serragem de madeira; bagaço de cana; casca de arroz; sabugo de milho; coco, entre outros. Em um estudo de adsorção do corante violeta cristal em solução aquosa utilizando como biossorvente casca de pinus, a capacidade de adsorção foi de 99,5% do corante em pH 8 e 80% em pH 2 após o corante ficar em contato por 2 h com o material. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que o violeta cristal é um corante básico, e em pH ácido, os íons H^+ competem com os cátions do corante diminuindo a capacidade de adsorção (Ahmad, 2009).

Ainda que sejam utilizados adsorventes de baixo custo, a fase sólida continuará sendo um problema, indicando a importância de estudos de processos de degradação de poluentes e não apenas transferência de fases.

3.9. Processos de Oxidação

Considerando-se que a oxidação à base de cloro pela reação direta com ácido hipocloroso (HOCl) ou gás cloro (Cl_2), realizada em estações de tratamento de esgoto como processo de desinfecção, não é capaz de degradar vários compostos orgânicos presentes em PPCPs (Remucal e Manley, 2016), diferentes processos de oxidação têm sido avaliados visando uma degradação efetiva. Entre estes processos pode-se citar processos baseados em irradiação UV, como a fotólise, e processos de ozonização.

3.9.1. Fotólise

Os processos de fotólise são aqueles onde a radiação é o único meio de destruição do contaminante orgânico e baseiam-se na irradiação do efluente aquoso

por meio de radiação ultravioleta (UV) com comprimento de onda do espectro eletromagnético entre 200 – 400 nm. A radiação UV pode ser dividida em: UVC (200 – 280 nm), UVB (280 – 315 nm) e UVA (315 – 400 nm). Geralmente a radiação ocorre através de lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, que são conversores eficientes de energia elétrica em energia radiante e emitem em comprimento de onda de 253,7 nm (254 nm) (Katsumata, 2014).

A fotólise pode ser direta ou indireta. Na fotólise direta o próprio contaminante absorve um fóton e é degradado, na fotólise indireta a degradação ocorre via reação do contaminante com uma espécie gerada por fotosensibilizadores (intermediário reativo) que podem absorver radiação (Dong et al, 2015). É um recurso simples e limpo, porque provoca a quebra de ligações químicas e gera derivados fotoquímicos sem uso de solventes ou reagentes, que poderiam gerar rejeitos tóxicos (Gouvêa et al, 2014).

A eficiência da degradação fotoquímica de poluentes orgânicos presentes nos meios aquáticos depende de sua estrutura química. Há evidências de que a presença de certas estruturas químicas, como ligações duplas (C = C) em alcenos e polienos; fenóis (Ar-OH); grupos carbonila (C = O); cloretos de arila (Ar - Cl); porções nitroaromáticas (-C₆H₄NO₂); ligações (C - H) e sulfetos (-S-) podem aumentar a probabilidade de ocorrência de reações fotoquímicas, sugerindo que os compostos com esses grupos funcionais são mais propensos a reações fotoquímicas (Bartolomeu et al, 2018).

Kim e Tanaka (2009), apresentaram, em um estudo sobre *PPCPs*, a fotólise de 30 fármacos e citam que a eficiência da fotodegradação está relacionada com a estrutura química do composto. Entre sete fármacos facilmente degradados pelo processo, quatro (diclofenaco, cefotiofur, sulfametoxazol, sulfamonometoxina) possuíam ligações N - H em suas estruturas, indicando que este tipo de ligação pode ser rompida eficientemente por fotólise. Além disso, três fármacos (cetoprofeno, diclofenaco e cetotiofur), de oito que continham ácidos carboxílicos investigados neste estudo, também foram degradados com eficiência. Conseqüentemente, pode-se

concluir que a desidrogenação da ligação N – H e a reação de ruptura do R – COOH podem ser consideradas como reações principais durante a fotodegradação.

A presença de antioxidantes também inibe o processo de fotólise. Alguns dos antioxidantes mais usados são ácido ascórbico, α -tocoferol, hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), L-histidina, propilcompostos de galato e enxofre. Eles atuam como sequestradores de radicais livres e inibidores de oxigênio singlete e, assim, inibem a fotossensibilização de reações. Se uma substância medicamentosa atua como um fotossensibilizador e inicia uma reação em cadeia no medicamento, alguns dos excipientes podem ser oxidados, enquanto o medicamento pode ser protegido da fotodegradação (Ahmad et al, 2016).

3.9.2. Ozonização

O ozônio é um poderoso agente oxidante, com potencial de oxidação de 2,08 V, sendo geralmente produzido por descarga elétrica na presença de oxigênio. (BESSEGATO, 2017). A oxidação dos poluentes ou efluentes pode ocorrer de duas formas, via reação direta ou indireta.

A oxidação direta ocorre predominantemente em meio ácido, via ozônio molecular, onde a reação é relativamente seletiva e lenta, atacando ligações duplas, C=C, grupos OH, CH₃ e OCH₃ e átomos carregados negativamente, como N, P, O e S, contribuindo na descoloração do efluente. Para reutilizar águas residuais, devido à crescente escassez de água, a ozonização é um processo geralmente empregado em tratamento de águas e efluentes para desinfecção, oxidando a matéria orgânica. Porém, a oxidação com ozônio por via direta age lentamente com alguns compostos, não ocorrendo a oxidação completa, ou seja, a limitação está contida no fato de que quando o ozônio reage com a matéria orgânica ele forma aldeídos e ácidos carboxílicos, os quais não reagem com o ozônio, não ocorrendo a mineralização total da matéria orgânica, sendo necessários outros processos acoplados. Um exemplo é a oxidação da matéria orgânica natural, que gera a matéria orgânica biodegradável, ácidos carboxílicos e compostos carbonílicos, subprodutos da ozonização. Para a eliminação desses compostos, é necessário a filtração biológica. Nas estações de tratamento de água, eles são removidos nas etapas de coagulação/floculação e

filtração, geralmente com carvão ativado, removendo o carbono orgânico biodegradável da água. Portanto, esses compostos são de fácil remoção. (Papageorgiou *et al.* 2017; Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003).

Já a oxidação por via indireta se dá em meio básico, que leva a decomposição do ozônio à radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que possuem um potencial de oxidação maior do que do ozônio (2,08 V). Neste caso o processo é considerado um processo oxidativo avançado, por formar radicais hidroxila, atacando as moléculas orgânicas rapidamente, levando à mineralização não seletiva, proporcionando uma rápida degradação de poluentes orgânicos e também à mineralização dos mesmos.

.Já em pH neutro, a ozonização pode ocorrer pelas duas vias, direta e indireta (Nawrocki, Kasprzyk-hordern, 2010; Agustina, Ang, Vareek, 2005; Alvares, Diaper, Parsons, 2001).

3.10. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's), se apresentam como uma alternativa eficaz na descontaminação/degradação de efluentes com carga de poluentes tóxicos biologicamente resistentes e recalcitrantes. São considerados limpos e não seletivos, podendo degradar compostos tanto em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos na matriz sólida (Marmitt *et al.*, 2010).

Os POA's são uma tecnologia que visa à mineralização dos poluentes orgânicos de modo a transformá-los em substâncias inofensivas ou inertes, como dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos. A transformação ocorre através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que possui alto potencial de oxidação, como apresentado na tabela 3.3 (Eddy, 2003).

Tabela 3.3. Potencial eletroquímico dos agentes oxidantes mais utilizados (Eddy, 2003).

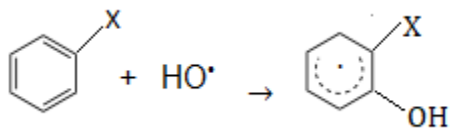
Agente Oxidante	Potencial Eletroquímico (V)
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio molecular	1,23

O radical hidroxila é gerado a partir da combinação de oxidantes fortes como ozônio e peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. Dependendo da estrutura do contaminante orgânico de interesse, podem ocorrer diferentes mecanismos de reação com o radical hidroxila (Nagel-Hassemer et al, 2012).

Em hidrocarbonetos alifáticos, os radicais hidroxila oxidam os compostos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos que reagem rapidamente com uma molécula de oxigênio, formando radicais peroxila, intermediários que iniciam reações em cadeia e produzem CO₂, H₂O e sais inorgânicos (Reações 1 a 4) (Nogueira et al, 2007).



Em compostos orgânicos que contêm ligações do tipo π (insaturados e aromáticos), os radicais orgânicos se formam preferencialmente por reações de adição eletrofílica (Reação 5) (Nogueira et al, 2007).



(5)

As vantagens dos POAs em relação a sistemas de tratamento convencionais são:

- É um tratamento destrutivo, os contaminantes não trocam de fase, são mineralizados ou tornam-se passíveis de biodegradação;
- Podem ser empregados isoladamente ou em combinação com outros processos de tratamento (prévio ou posterior);
- Apresentam forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Em muitos casos demandam menos energia, resultando em menos custos.

Os POAs podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos, onde os últimos possuem catalisadores em fase sólida. Os principais sistemas estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Com irradiação	
Sistemas Homogêneos	UV/Vácuo (vácuo ultravioleta)
	O ₃ /UV (ozonização fotocatalítica)
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² / UV (foto-Fenton)
	Sem irradiação
	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ /OH [•]
	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² (reagente de Fenton)

Sistemas Heterogêneos	Com Irradiação
	Semicondutor/O ₂ /UV (fotocatálise)
	Semicondutor/ H ₂ O ₂ /UV
	Sem Irradiação
	Eletro-Fenton

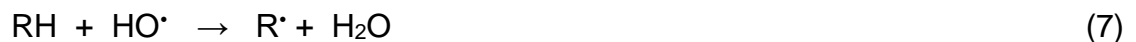
Fonte: Oliveira, 2013.

3.10.1. Processos Fenton e foto-Fenton

O processo do tipo Fenton baseia-se na produção de radicais hidroxila (HO[•]), a partir da reação de oxidação homogênea de íons ferro (Fe⁺²) com peróxido de hidrogênio, o processo ocorre em pH ácido e temperatura ambiente (Reação 6). Uma das vantagens do Fenton é o uso de reagentes de fácil manuseio, além do tempo necessário para reação ser relativamente curto quando comparado a outros processos oxidativos avançados (Bautista et al, 2007).



Os íons ferrosos iniciam e catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio(H₂O₂), resultando na geração de radicais hidroxila, HO[•]. Estes radicais hidroxila atacam rapidamente substratos orgânicos causando decomposição química pela eliminação de hidrogênio e adição à ligações C – C insaturadas, conforme reações 7 a 9:



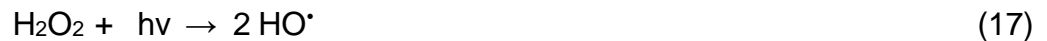
Várias reações entre as espécies Fe⁺² e Fe⁺³, os radicais hidroxila e hidroperoxila, peróxido de hidrogênio e os radicais derivados do substrato podem ocorrer. Os radicais hidroxila podem ser eliminados pela reação com íon Fe⁺² ou peróxido de hidrogênio, conforme reações 10 e 11:



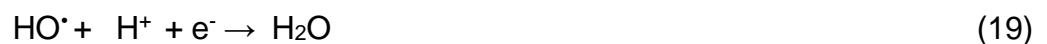
Os íons Fe^{+3} formados nas reações 6 e 10 podem reagir com peróxido de hidrogênio segundo um mecanismo que envolve os radicais hidroxila e hidroperoxila, com regeneração dos íons Fe^{+2} , conforme reações 12 a 15 (Lucas e Peres, 2006).



Quando as reações Fenton ocorrem combinadas à irradiação UV (fotólise), o processo é chamado foto-Fenton e a degradação é mais rápida devido à geração de elevadas quantidades do radical hidroxila, conforme reações 16 a 18.



O pH do meio é muito importante para a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton. Em pH acima de 3,0 o ferro precipita na forma de hidróxido insolúvel, enquanto que, em pH abaixo de 2,5, altas concentrações de H^+ podem capturar radicais hidroxila (reação 19), predominando espécies menos hidroxiladas, portanto o controle de pH é a maior limitação destes processos (Melo et al, 2009).



Os processos do tipo Fenton vem sendo empregados com êxito no tratamento de efluentes têxteis, devido à sua eficiência na degradação de corantes têxteis, mineralização de substratos resistentes e processo operacional relativamente simples (Salvador et al, 2012).

Hayal et al (2015) realizaram um estudo comparativo de dois processos de tratamento: um biológico com reator anaeróbico e um com reagente Fenton com ou sem ajuste de pH para remover a coloração, turbidez e DQO de um efluente têxtil real. O processo Fenton com e sem ajuste de pH se mostrou altamente eficiente na remoção da cor, atingindo um máximo de 92,5% de remoção com o pH ajustado em 3,0, e 88,8% sem ajuste de pH (pH efluente real = 7,80), porém a remoção de DQO ficou na faixa de 21,2 – 33%, enquanto que o tratamento biológico apresentou 89% de redução na DQO e 83% na redução da cor.

O processo Fenton pode ser realizado à temperatura ambiente e pressão atmosférica, além disso, os reagentes utilizados são de fácil obtenção e armazenamento. Porém, a principal limitação dos processos Fenton e foto-Fenton é a retirada dos sais de ferro formados durante o processo de oxidação (Babuponnusami e Muthukumar, 2014). O processo forma flocos com tamanhos variados, compostos por complexos formados na hidrólise do ferro, podendo ser necessário o uso de polímeros para coagulação química (LIN et al., 1999). Há possibilidade de geração de outros compostos igualmente tóxicos e que comprometam a aplicabilidade do tratamento. A adição de alto teor de ferro à solução, por si só, não é muito vantajosa, pois o resíduo sólido formado requer tratamento apropriado, o que implica um aumento do custo de tratamento. Além disso, o peróxido de hidrogênio pode interferir em algumas análises, e caso seu uso preceda um tratamento biológico pode interferir na sua eficiência (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos, inicialmente foi realizada uma abordagem em 40 salões da cidade de Porto Alegre para que fosse determinado o tipo de efluente gerado. A partir disso foram caracterizadas algumas amostras coletadas e, então, após o efluente de tintura capilar mais consumido ter sido identificado, o mesmo foi submetido a diferentes tratamentos. O fluxograma das atividades realizadas está apresentado na Figura 4.1.

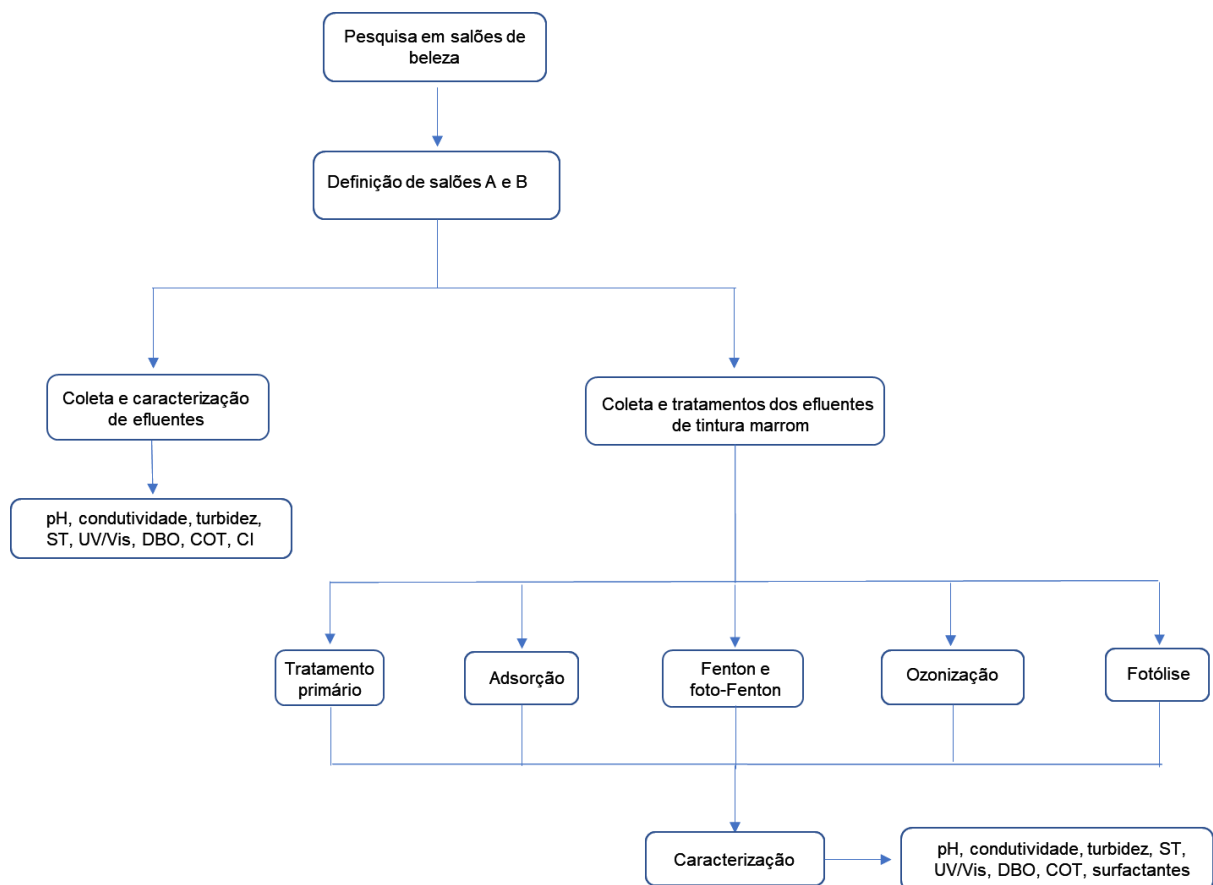


Figura 4.1. Fluxograma demonstrando as etapas do trabalho.

4.1. Estimativa do volume de efluentes gerados em salões de beleza típicos de Porto Alegre

Buscando conhecer melhor os salões de beleza e obter maiores informações sobre quais produtos pudessem compor os efluentes gerados, e diante da grande quantidade de salões de beleza existentes na cidade, foi solicitada a consultoria de

especialistas na área de estatística desta instituição para saber se havia possibilidade de fazer uma análise estatística que permitisse avaliar um determinado número de estabelecimentos e fornecer informações sobre o número de salões de beleza necessários para a realização de tratamentos estatísticos dos dados.

Diante da observação de que dos meios existentes não era possível devido ao grande número de salões de beleza e também diversidade de produtos, foram escolhidos 40 salões de beleza de diferentes bairros para que fosse observado o volume de efluente gerado, tendo como referência o número de lavatórios. Em uma visita prévia observou-se que salões pequenos possuem no máximo 2 lavatórios e salões de grande porte possuem 4 lavatórios ou mais. Sendo assim, os salões foram classificados em pequeno porte: 1 ou 2 lavatórios, médio porte: 3 lavatórios e grande porte: 4 lavatórios ou mais.

A abordagem nos estabelecimentos foi realizada com a entrega de material teórico elaborado (anexo 1) sobre os principais efluentes gerados em diferentes espaços dos salões de beleza (Sebrae, 2015).

Verificou-se o consumo médio mensal de água para que se pudesse fazer uma relação com o volume de efluentes gerado segundo Departamento Municipal de Águas e Esgotos (DMAE). Das atividades realizadas no salão todos os processos que estão relacionados aos cabelos, sejam corte ou tratamento, envolve a lavagem dos cabelos. O processo de lavagem dos cabelos é feito no lavatório com água potável na temperatura de 45 – 60 °C. Durante a lavagem os cabelos são enxaguados em seguida passa-se o xampu, retira-se o xampu, passa-se o condicionador e retira-se o condicionador e em seguida tira-se o excesso de água para iniciar o próximo passo que vai depender do tipo de serviço. Neste processo gasta-se em torno de 15 a 20 litros de água dependendo do comprimento do cabelo, sendo em torno de 30 litros quando o processo envolve coloração (SEBRAE, 2013). Estas informações foram confirmadas através de medidas realizadas no salão de beleza A. Considerando cabelos curtos, médios e longos, verificou-se que no processo de corte ou coloração do cabelo foram gerados em média 11 litros, 18 litros e 30 litros de efluente, respectivamente, para medidas em triplicata.

4.2. Coleta e Caracterização dos efluentes

A caracterização preliminar dos efluentes gerados nos salões foi realizada através da coleta de efluentes de diferentes tratamentos capilares. Foi utilizado como padrão a coleta do primeiro enxague após o tratamento, resultando em um volume de 5 litros. A amostra do primeiro enxague foi escolhida porque representa o efluente com maior concentração do produto utilizado no tratamento, resultando em um efluente que causaria maior impacto. Em algumas coletas foi recolhido o volume total de efluente gerado, para verificação das eventuais diferenças de composição entre o efluente concentrado (primeiro enxague) e o efluente com menor carga (segundo enxague). O efluente gerado num processo de higienização de cabelos é similar ao efluente doméstico gerado nas residências durante a lavagem dos cabelos no banho, pois contém resíduos de xampu e condicionador.

Os efluentes foram coletados em bombonas plásticas, com auxílio de funil diretamente do cano de saída do lavatório (Figura 4.2), e armazenados no Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAmb). Inicialmente as bombonas eram estocadas a temperatura ambiente, porém observou-se que com o tempo os efluentes formavam precipitados, então estes passaram a ser estocados sob refrigeração (5 °C).



Figura 4.2. Coleta do efluente de coloração na saída da tubulação de um lavatório do Salão de Beleza A.

As amostras coletadas em dois salões de beleza da região (Salão A – pequeno porte e Salão B – médio porte) foram: águas da torneira e do lavatório, e efluentes de descolorante, máscara de hidratação, tintura louro escuro, castanho claro, chocolate, marrom, vermelha e preta.

Foram coletados então o efluente inicial, constituído apenas da tintura que não fixou ao cabelo. Após a retirada do excesso de tinta dos cabelos, o processo de lavagem gera os mesmos efluentes de uma lavagem de cabelos normal, conforme comentado anteriormente, que também foi coletado e caracterizado.

Os efluentes foram caracterizados através de medidas de pH, condutividade, turbidez, determinação indireta da Matéria Orgânica - absorvância em 254 nm, absorvância no UV/Vis, análises de sólidos totais, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e análise de cátions e ânions por cromatografia iônica.

Análises de demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas, mas os dados não foram reprodutivos na maioria dos efluentes analisados mesmo utilizando sempre as mesmas condições. Em uma mesma análise valores da triplicada eram muito distantes um do outro, em função disso, esta análise não foi realizada na caracterização de todos os efluentes. Também foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT) em alguns efluentes para avaliar a taxa de mineralização dos compostos recalcitrantes presentes.

Os efluentes foram caracterizados antes e após serem submetidos a processos de tratamento, sendo eles: tratamento primário, adsorção e processos oxidativos como fotólise, ozonização, Fenton e foto-Fenton, para avaliar o seu comportamento.

A eficiência dos tratamentos foi realizada através de parâmetros físico-químicos e condições da qualidade do efluente, onde alguns resultados foram comparados com limites estabelecidos para lançamento de efluentes em águas superficiais segundo as Resoluções do CONAMA nº 430 de 2011 e CONSEMA nº 355 de 2017. Uma observação importante foi que o efluente altera suas características com o passar do tempo, isso impossibilitou a análise quantitativa da concentração de corante por

absorção no UV/vis, pois além da cor se formar somente na reação com o cabelo, ela altera durante a construção da curva de calibração. No entanto, foi possível realizar análises comparativas entre os valores de absorvância no efluente antes e após tratamento em comprimentos de onda específicos dos componentes da tintura. A determinação da absorvância em luz UV254 nm é uma alternativa rápida de obtenção de uma estimativa do conteúdo de matéria orgânica da amostras bruta ou tratada (Penitsky, 2003).

Sendo assim, e também por visar um tratamento descentralizado, foram escolhidos parâmetros da qualidade do efluente que possuem medições rápidas, como pH, condutividade elétrica, turbidez, matéria orgânica por meio de medida de absorvância para todos os efluentes, e outras análises que demandaram um tempo maior como concentração de surfactantes, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), teor de sólidos totais e taxa de mineralização através da análise de carbono orgânico total (COT) para alguns efluentes selecionados. Os equipamentos e métodos analíticos utilizados estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Equipamentos e métodos analíticos utilizados para a caracterização dos efluentes .

Caracterização	Equipamento	Método analítico ou Norma
pH	DM 20 – Digimed	4500- <i>H</i> ⁺ - APHA (2017)
Condutividade	DM 31 – Digimed	2510 - APHA (2017)
Turbidez	AP-200-IR – Policontrol	2130 - APHA (2017)
UV/vis	Hewlett Packard - HP, modelo 8453	Intervalo de 200 a 1000 nm Uso de λ de 254 nm para quantificação de matéria orgânica - Caminho ótico de 1 cm 5910 - APHA (2017)
Sólidos totais	Estufa Biometric – Coel	2540 - APHA (2017)
DBO	Incubadora 20°C – 5 dias	5210 - APHA (2017)
COT	TOC-L CPH Shimadzu	5310 - APHA (2017)
Surfactantes	Hewlett Packard - HP, modelo 8453	5540 - APHA (2017)

4.3. Tratamento de efluentes

Apesar do tratamento primário, que envolve coagulação/floculação, apresentar baixa eficiência para este tipo de efluente e o estudo e adsorção apresentar a

necessidade de tratamento da fase sólida, como comentados anteriormente, estes estudos foram realizados para avaliação e comparação do comportamento dos efluentes de salão de beleza com os demais tratamentos realizados. Os estudos foram realizados com o efluente de tintura marrom por ser esta a tintura mais utilizada.

4.3.1. Tratamento primário

O tratamento primário foi realizado para que fosse avaliado o comportamento do efluente marrom concentrado em relação ao processo de coagulação e floculação aplicado nas estações de tratamento de efluentes. O tratamento foi realizado no efluente bruto e também no efluente submetido a aquecimento em 60 °C por 60 minutos. Foram realizados dois tipos de experimentos: um experimento utilizando apenas sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$, como coagulante e outro utilizando sulfato de alumínio e um polímero não iônico a base de poliacrilamida. O efluente bruto não sofreu alterações com nenhum dos coagulantes adicionados.

4.3.1.1. Tratamento primário com sulfato de alumínio

Um volume de 150 mL de efluente de enxague marrom foi transferido para um funil de separação de 250 mL e agitado vigorosamente por 1 minuto para remoção de gases dissolvidos (H_2S , CO_2) e compostos orgânicos voláteis (este processo deve ser realizado 3x). Após a agitação foi realizado o ajuste de pH em 12 com a adição de 7,6 mL de NaOH 1M, seguido de adição de 50 mL de $Al_2(SO_4)_3$ 1% sob agitação magnética (500 rpm) mantida constante por 10 minutos. A mistura permaneceu em repouso por 20 minutos e foi filtrada em papel filtro (adaptado de Macedo, 2005).

4.3.1.2. Tratamento primário com sulfato de alumínio e poliacrilamida

Um volume de 150 mL de efluente de enxague marrom foi transferido para um funil de separação de 250 mL e agitado vigorosamente por 1 minuto para remoção de gases dissolvidos (H_2S , CO_2) e compostos orgânicos voláteis (este processo foi realizado 3x). Após a agitação ajustou-se o pH em 12 com a adição de 7,6 mL de

NaOH 1M, seguido de adição de 50 mL de $Al_2(SO_4)_3$ 1% e 5 mL de poliacrilamida 0,25% sob agitação magnética (500 rpm) mantida por 10 minutos. A mistura ficou em repouso por 20 minutos e seguido de filtração em papel filtro.

4.3.2. Adsorção

No estudo de adsorção realizado com o efluente marrom foram avaliados dois tipos de adsorventes, o *Pinus elliotis* na forma in natura, obtido a partir da moagem de pinhas (em duas faixas granulométricas $< 250 \mu m$ e $< 710 \mu m$), por ser um biossorvente de resíduos florestais de baixo custo e de facilidade de preparação, utilizado na remoção de cromo de indústrias de galvanoplastia (Santos, 2013) e o carvão ativado (0,5 – 0,85 nm, Merck), um adsorvente bastante utilizado devido à sua capacidade de adsorção de corantes de indústrias têxteis (Srinivasan e Viraraghavan, 2010).

Volumes de 100 mL de efluente marrom ficaram em contato com 0,5 g de cada adsorvente, sob agitação magnética (400 rpm), à temperatura ambiente, durante 60 minutos. Após este tempo as amostras foram centrifugadas (60 min, 5000 rpm) e filtradas (em membrana de microfibras de vidro, $0,45 \mu m$ tamanho de poro, 47 mm de diâmetro, Millipore - Merck).

Medidas de absorvância na região do UV/Vis na faixa de 200 a 700 nm foram realizadas com enxágue antes e após tempo de contato com o adsorventes.

Os testes de adsorção também foram realizados com amostras de biossorvente *Pinus Elliottis* submetidas a processos de lavagem para melhorar a capacidade de adsorção, conforme reportado por Santos (2013). As amostras foram submetidas a dois tipos de lavagens: água deionizada (pH 6,0) e solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As lavagens foram feitas colocando em contato 2 g do adsorvente com 200 mL do líquido de lavagem em ciclos de 5 h sob agitação de 100 rpm em mesa agitadora à temperatura ambiente. O material foi filtrado em papel filtro quantitativo, seguido por 3 reposições de líquido de lavagem. Os adsorventes foram secos por 8 h em estufa a $80^\circ C$. Foram realizados testes de adsorção com os biossorventes lavados.

Após este teste observou-se que o Pinus de 250 μm lavado com água apresentou os melhores resultados.

No estudo de adsorção realizado com o carvão ativado utilizou-se 50 mL do efluente marrom, colocado em contato com diferentes quantidades do adsorvente (0,25; 0,50 e 1,00 g), por 30 e 60 min, sob agitação magnética de 400 rpm. Nesses testes os efluentes foram avaliados em temperatura ambiente e aquecidos a 60 °C (placa de aquecimento), visando reproduzir a condição deste efluente na temperatura medida no laboratório. Após o contato as amostras foram centrifugadas (5000 rpm, 1 h) e filtradas em membrana de microfibras de vidro, 0,45 μm de tamanho de poro, 47 mm de diâmetro (Millipore - Merck). Análises de pH, condutividade elétrica, turbidez e UV_{254} foram realizadas a fim de caracterizar o efluente tratado.

4.3.3. Processo Fenton e foto-Fenton

Para os processos Fenton e foto-Fenton foi utilizado um béquer de vidro (500 mL) onde 200 mL do efluente de enxague marrom tiveram o pH ajustado a 3,0 utilizando ácido sulfúrico 0,1 mol L^{-1} . Após foram acrescentadas 15 gotas de H_2O_2 ($d = 1,12 \text{ g.mL}^{-1}$ e 35%) e 0,0746 g FeSO_4 (99%). As concentrações dos reagentes após mistura foram de 1500 mg.L^{-1} e 75 mg.L^{-1} para o H_2O_2 e Fe^{+2} , respectivamente, conforme metodologia otimizada por Martins et al. (2011). Os testes do processo Fenton foram realizados por 30 e 60 min sob agitação magnética 500 rpm. Para os experimentos com o processo foto-Fenton 200 mL das soluções, contendo o efluente e os reagentes, foram colocados no reator fotoquímico.

O reator utilizado foi construído no Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb) da PUCRS (Figura 4.3), adaptado de Silva (2014). O reator denominado **RF-1** é constituído de um tubo cilíndrico de vidro, com volume útil de 630 mL, envolvido por mangueiras de silicone com água de refrigeração mantida a 5 °C oriunda de um banho termostático (Quasar TC 1000). A fonte de irradiação foi uma lâmpada de vapor de mercúrio (250 W, E40, marca FLC) cuja proteção de vidro foi retirada deixando o bulbo exposto. Um tubo de quartzo foi utilizado para isolar a lâmpada do efluente tratado, de forma para possibilitar a passagem da radiação UV, cuja irradiância UV (254 nm) foi medida (0,894 mW.cm^{-2}) no LabSolar da PUCRS. O

efluente é recirculado de um tanque pulmão de vidro (5 L) para o reator utilizando uma bomba peristáltica (marca Milan, modelo Bp600) com vazão média de $0,0978 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Considerando o volume útil do reator, o volume total de efluente (5 L) e a vazão da bomba, o tempo necessário para todo o efluente pelo reator é de 51 min.

O reator foi operado em batelada em temperatura ambiente em torno de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sendo retiradas alíquotas (10 mL) em intervalos de 15 min durante 1 hora. Os testes foram realizados sob agitação à temperatura ambiente e com aquecimento a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ conforme temperatura do laboratório. As alíquotas dos efluentes bruto e tratados foram centrifugados (5000 rpm, 60 min) e filtradas (em membrana de microfibras de vidro, $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ tamanho de poro, 47 mm de diâmetro, Millipore - Merck) e foram medidas as absorvâncias (254 nm), pH, condutividade e turbidez.

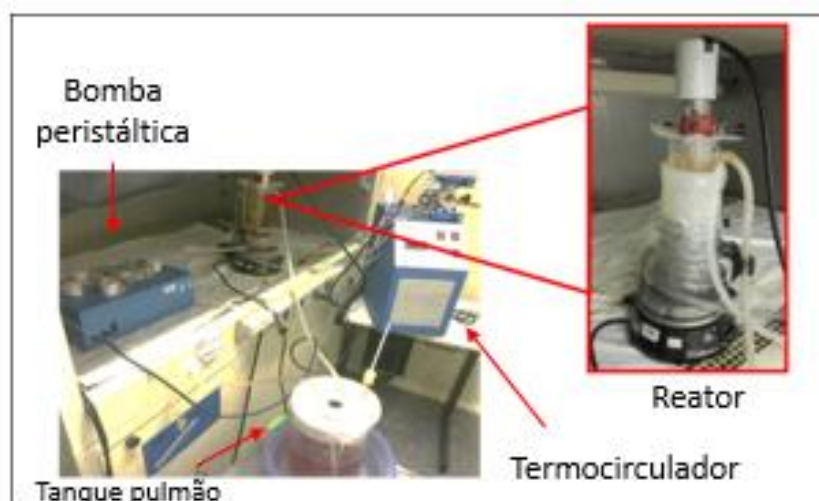


Figura 4.3. Imagem do Reator Fotoquímico **RF-1**, e acessórios, construído no LQAmb-PUCRS.

4.3.4. Ozonização

Os primeiros testes para o estudo de ozonização foram realizados com o efluente de enxague marrom no sistema de ozonização do Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) no Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

O sistema de ozonização é constituído por um cilindro de oxigênio, um rotâmetro para regular a vazão do gás, um gerador de ozônio e uma coluna de contato ozônio/líquido contendo um difusor poroso para promover a transferência de massa

na solução. Para garantir que o ozônio não utilizado na reação seja novamente convertido a oxigênio, são utilizados frasco lavadores de gás contendo solução de iodeto de potássio 2% conectados ao sistema.

A coluna de contato de vidro possui formato cilíndrico com capacidade de 1,5 L. O ozônio foi gerado a partir de oxigênio de 99,9% de pureza (White Martins) pelo método de descarga elétrica utilizando um ozonizador marca Ozonium System (Figura 4.4).

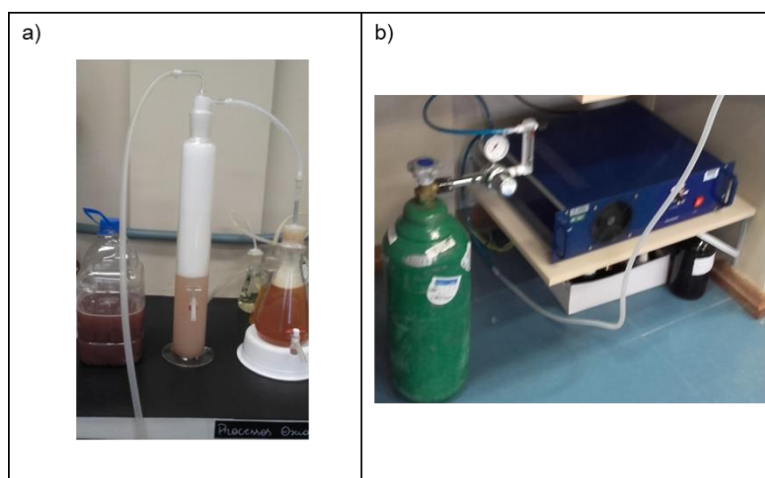


Figura 4.4. (a) Coluna de contato ozônio-líquido e frasco lavador de iodeto de potássio e (b) gerador de ozônio (LASOP – UFRGS).

O equipamento foi operado utilizando condições otimizadas por Carvalho (2016). O ozônio foi introduzido na coluna com vazão de 1 L min^{-1} O_2 e 100% de potência (Figura 4.4 b). Nessas condições a concentração de O_3 gerada é de $1,6 \times 10^{-4}$ a $4,6 \times 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$. O fluxo gasoso contendo o ozônio é borbulhado no efluente a ser tratado, contido em um reator cilíndrico de vidro (Figura 4.4 a). Alíquotas de 50 mL do efluente tratado foram retiradas após 15 e 30 minutos de reação para caracterização.

Testes preliminares indicaram uma importante geração de espuma, o que dificulta o processo de interação gás/líquido. Em função disso, três diferentes procedimentos foram testados visando minimizar a geração de espuma:

Teste 1: Utilizou-se 1 litro de enxague com a adição de 20 mL de antiespumante 3% marca Tec-Lab, para evitar a formação de espuma durante a adição de ozônio; mesmo com o antiespumante formou muita espuma; então foi adicionado 1% de

cloreto de sódio dissolvido previamente em 20 mL do enxague. A formação de espuma reduziu um pouco.

Teste 2: Como a amostra anterior formou bastante espuma, neste teste foi preparada uma solução de 20% do enxague diluído em água destilada, 20 mL do antiespumante 3% e 1% de cloreto de sódio.

Teste 3: A uma amostra de enxague diluído a 20% adicionou-se 20 mL do antiespumante 3%.

Todos os testes foram submetidos a dois tempos de ozonização: 15 minutos e 30 minutos e submetidos a caracterização através de medidas de pH, condutividade, turbidez, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e determinação de carbono orgânico total.

Após a realização dos testes anteriores, um sistema foi montado no laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb) da PUCRS e um novo teste foi realizado. O efluente bruto coletado em um volume de 5 L foi diluído a 20L com água destilada. Da mesma forma que os testes anteriores, a maior dificuldade enfrentada foi a formação de espumas durante a reação com ozônio, devido à adição de surfactantes na composição da tintura. Sendo assim, foi necessário a adição de um antiespumante. O antiespumante utilizado foi obtido comercialmente. Sua composição é à base de silicone e os demais componentes não são informados pelo fabricante.

As análises deste teste de ozonização foram realizadas com o efluente bruto e com o efluente aquecido previamente a 60°C, considerando o fato desta ser a temperatura normalmente utilizada nos laboratórios. Também foi realizada a análise com uma solução contendo apenas o antiespumante para verificar sua influência sobre o efluente durante a reação. O processo de ozonização ocorreu em um sistema fechado, utilizando um erlenmeyer, com capacidade de três litros. O ozônio foi gerado pelo método de descarga elétrica a partir do ar atmosférico, bombeado por meio de um nebulizador (NEBULAR, DARÚ), com uma vazão de 2,46 L.min⁻¹, usando um gerador de ozônio (AIR LIFE- modelo GHB 150B). A taxa de produção de ozônio é

37,25 mg $O_3 \cdot h^{-1}$ e foi determinada pelo método iodométrico segundo a norma 4500- O_3 *Ozone Residual* (APHA, 2017).

O ozônio produzido é borbulhado através de um filtro de vidro sinterizado na solução contida no reator. Foram conectados ao sistema dois frascos borbulhadores em sequência contendo iodeto de potássio (KI) a 2%, para garantir que o ozônio não usado durante a reação fosse novamente convertido em oxigênio para, posteriormente, ser liberado na atmosfera (Figura 4.5).

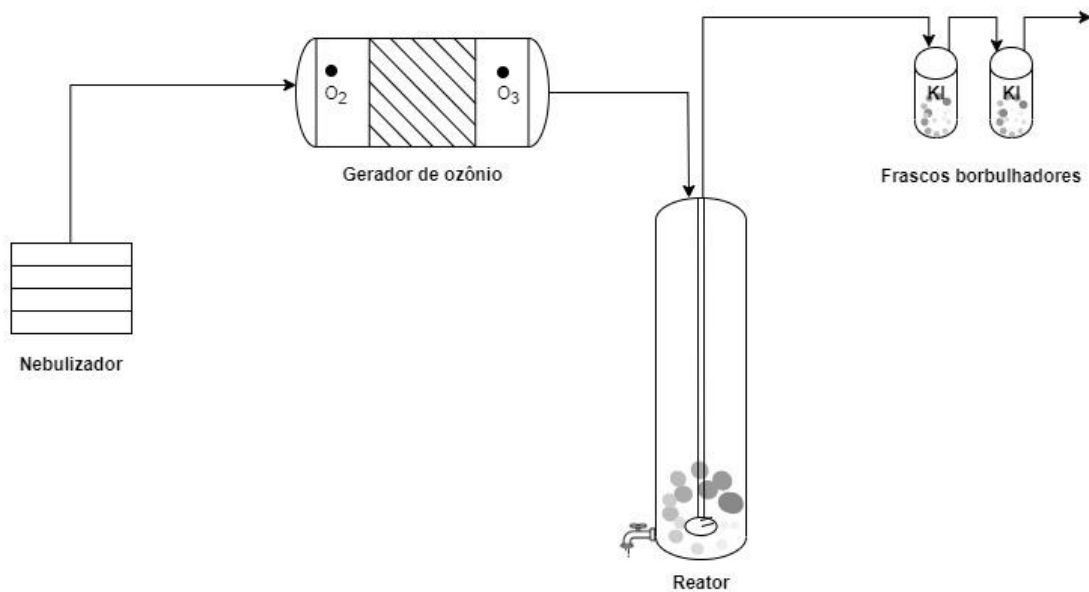


Figura 4.5. Sistema de ozonização LQAmb/PUCRS.

Para o processo de ozonização, foram introduzidos, no reator, 500 mL do efluente a ser analisado (efluente bruto, efluente aquecido e antiespumante). O volume estipulado teve como objetivo evitar que a espuma formada atingisse a parte superior do reator. Foram adicionados 5 mL do antiespumante, totalizando uma concentração de 1% na solução, suficiente para controlar a formação de espuma. O processo de ozonização ocorreu por 60 minutos, sendo coletadas, pela torneira localizada na base do reator, alíquotas destinadas para análises posteriores em intervalos de 5 minutos.

Os efluentes foram caracterizados através de medidas de pH, condutividade, turbidez e absorvância no Uv/Vis em comprimentos de onda característicos dos compostos presentes na tintura capilar.

4.3.5. Fotólise

A fotólise foi realizada no reator construído no Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb) da PUCRS (Figura 4.3), denominado **RF-1**. O efluente foi recirculado de um tanque pulmão de vidro (5 L) para o reator utilizando uma bomba peristáltica (marca Milan, modelo Bp 600) com vazão média de $0,0978 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Considerando o volume útil do reator, o volume total de efluente (5 L) e a vazão da bomba, o tempo necessário para todo o efluente pelo reator é de 51 min.

A eficiência de fotólise desse reator foi determinada através do tratamento do efluente de enxague de tintura marrom, em um outro reator similar, denominado **RF-2**, pertencente ao Laboratório de Corrosão (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Este segundo reator possui capacidade de armazenamento de 2 L com vazão média de $4,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, com lâmpada de 250 watt, e intensidade irradiância de $0,585 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Para controlar o aumento da temperatura durante a reação fotoquímica, foi construído um novo reator constituído de um tubo cilíndrico encamisado, que permitiu maior superfície de contato do efluente com o líquido de refrigeração, que antes passava por mangueiras envoltas no tubo cilíndrico e agora passa diretamente na superfície externa do tubo. Isso permitiu um maior controle da temperatura do efluente e a reação pôde ser realizada sem aumento de temperatura.

4.3.5.1. Fotólise de enxagues e soluções sintéticas

O estudo foi realizado com duas tinturas permanentes de marcas muito consumidas devido à sua qualidade, nas tonalidades marrom e vermelha compradas

no comércio local e usadas tanto nas tinturas de cabelos (amostra denominada enxague), quanto na produção de soluções sintéticas dessas tinturas. A tonalidade marrom foi escolhida por ser cor mais utilizada entre as consumidoras e a vermelha por ser uma tonalidade que apresenta maior durabilidade, conforme observações das profissionais do salão de beleza (Anexo 1).

Foram preparadas quatro amostras: duas soluções sintéticas de tintura antes da coloração e outros dois efluentes obtidos do primeiro enxague dos cabelos após a aplicação da tintura, todas com volume total de 5 L. As soluções sintéticas foram preparadas diluindo-se 10 g da tintura (creme colorante + revelador) em 5 litros de água da torneira resultando em uma concentração de 2 g.L^{-1} e permaneceram em repouso por 50 minutos para simular o tempo de reação de uma coloração.

O tempo total da reação fotoquímica foi estabelecido em 2 h após estudo preliminar (4 h) indicar a estabilização nos parâmetros avaliados naquele tempo. Em todos os experimentos foram retiradas alíquotas de 10 mL a cada 15 min para caracterização. Foram também coletadas amostras de água potável utilizada no salão de beleza A em dois pontos diferentes: no lavatório e na torneira, para comparar com as amostras. Efluentes de outros enxagues das colorações marrom, vermelha e preta também foram submetidos a este mesmo procedimento.

As amostras foram caracterizadas antes de serem submetidas à reação fotoquímica e no final dos testes através de medida de: pH, condutividade, turbidez, demanda bioquímica de oxigênio (DBO, Método Winkler), sólidos totais e absorvância no UV a 254 nm (característica da matéria orgânica) (APHA, 1998). Para a medida de absorvância as amostras foram centrifugadas (Centrífuga Excelsa Baby II, Modelo 206-R da empresa FANEM) a uma velocidade de 5000 rpm por 60 minutos e filtradas em membrana de microfibras de vidro, $0,45 \mu\text{m}$ tamanho de poro, 47 mm de diâmetro, Millipore - Merck.

4.3.5.2. Estimativa da mineralização do efluente pelo CO_2 gerado

A determinação da variação do carbono orgânico total (COT) é usualmente utilizada para avaliar a taxa de mineralização do efluente submetido a processos de

tratamento, sendo um importante indicador da efetividade do processo de degradação. No caso dos efluentes analisados, uma das maiores dificuldades para a realização desta análise era a grande quantidade de espuma devido à presença de surfactantes nas tinturas capilares. Como essa análise instrumental não está disponível na PUCRS, e visando a avaliação da eficiência dos processos de tratamento em estudo, é proposto nesse estudo uma estimativa da mineralização pela medida da variação da concentração do CO_2 no *headspace* do tanque pulmão (Figura 4.5) durante a reação fotoquímica.

Para isso, o sistema foi fechado, tanto no reator como no tanque pulmão para evitar perdas do gás (Figura 4.6). Após o início do tratamento do efluente foram retiradas alíquotas de 300 μL do *headspace* do recipiente alimentador a cada 15 minutos. Essa amostragem foi feita com seringas *gas tight* para serem analisadas no cromatógrafo a gás segundo metodologia otimizada anteriormente (Abruzzi, 2015). Para alguns testes, a mineralização foi também estimada pela medida da variação do carbono orgânico total (COT) dos efluentes bruto e tratados.

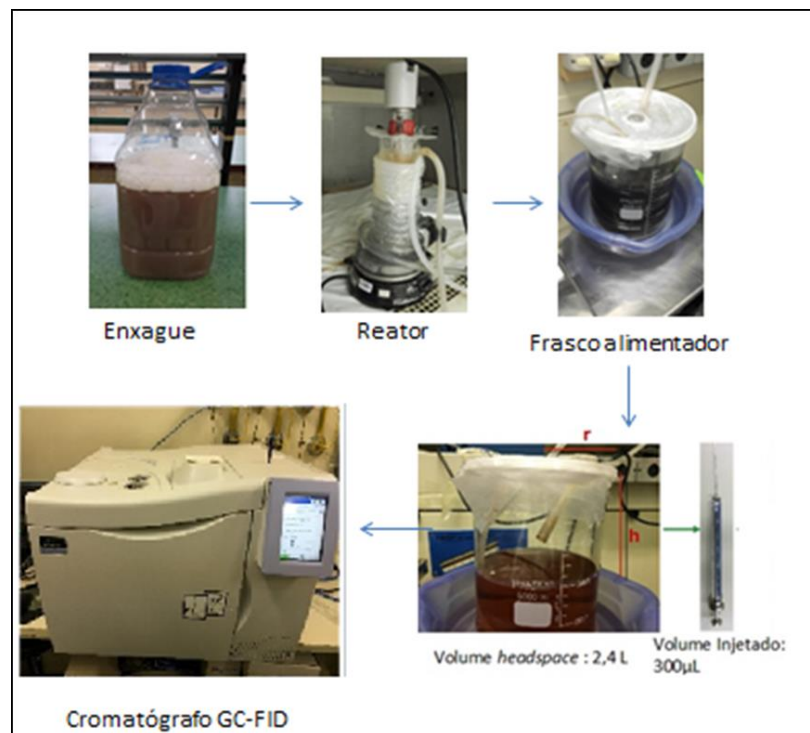


Figura 4.6. Esquema do procedimental experimental para medida de CO_2 no *headspace* do tanque pulmão.

4.3.5.3. Estudo do efeito da temperatura no processo de fotólise

No processo de fotólise foi observado que a medida em que a reação ocorria a temperatura aumentava e também a formação de precipitado no recipiente que continha o maior volume de efluente (tanque pulmão).

Diante da incerteza da eficiência da reação fotoquímica, se realmente estava ocorrendo ou se os resultados eram influência apenas da temperatura, foram realizados testes de aquecimento com o enxague marrom em diferentes temperaturas: 40, 60, 70 e 80 °C. Esses testes foram realizados em um béquer de 500 mL contendo o efluente bruto sob agitação magnética (400 rpm) e aquecimento, por um período de 60 min.

Para se avaliar a eficiência da fotólise foram realizados também testes com o efluente de enxague marrom antes e após aquecimento a 60°C. Essa temperatura foi escolhida porque foi a temperatura da água medida no laboratório. As amostras de todos os testes foram caracterizadas por meio de análises de pH, condutividade, turbidez e medidas de absorvância na região do UV/Vis em comprimentos de onda específicos da composição da tinta.

4.3.5.4. Estudo do efeito do pH na fotólise

Para avaliar a influência do pH no processo de fotólise, o efluente bruto teve seu pH ajustado em 3,0 com adição de solução ácido clorídrico 1 M e em 9,0 com adição de solução de hidróxido de sódio 1 M sob agitação. Após o ajuste de pH os efluentes foram submetidos à fotólise por 60 minutos, retirando-se alíquotas em intervalos de tempos de 15 minutos.

O efluente foi caracterizado através de condutividade, pH, turbidez, sólidos totais e medidas de absorvância na região do UV/Vis em comprimentos de onda específicos da composição da tinta.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados a seguir estão divididos em três partes: a primeira apresenta a caracterização dos empreendimentos, a segunda é referente a caracterização dos efluentes coletados e a terceira parte é a avaliação de tratamentos para este tipo de efluente.

Considerando a escassez de estudos referentes especificamente a tinturas capilares, os resultados foram comparados com alguns estudos encontrados sobre o assunto e também estudos sobre efluentes têxteis e produtos farmacêuticos de cuidados pessoais, por apresentarem algumas características semelhantes como a turbidez e matéria orgânica (Tiburtius e Scheffer, 2014).

5.1. Caracterização dos empreendimentos e estimativa do volume de efluentes gerados

A caracterização dos empreendimentos conhecidos como salões de beleza foi realizada e no Quadro 5.1 é apresentado um resumo dos dados referentes aos 25 salões onde foi possível obter informações. Observa-se que a carga horária na maioria dos salões é de 12 h / dia, principalmente naqueles considerados de maior porte (conforme número de lavatórios). Com relação às atividades realizadas verifica-se que os cuidados com manicure e pedicure são os mais procurados em 70% dos estabelecimentos, seguidos de cortes e colorações. No entanto, 80% dos entrevistados disseram que xampu é o insumo mais consumido, não sabendo relatar a quantidade específica, sendo que o esperado seriam esmaltes e removedores, considerando que estes são os serviços mais procurados

Cabe salientar que estas informações são uma estimativa visto que não se tem um controle rígido das mesmas. O número elevado de clientes em alguns salões pode ser justificado pelo maior número de serviços relacionados à manicure e pedicure, enquanto em alguns salões de beleza o número de clientes é menor porque estes trabalham muitas vezes com clientela fixa.

As colorações mais utilizadas são o loiro e o castanho, porém, para obter a tonalidade loira no cabelo muitas vezes o tratamento envolve descoloração e tonalização e não tintura, então o castanho seria a coloração mais utilizada.

Com relação ao resíduo sólido gerado percebe-se que 70% dos locais separam em seco e orgânico, não há separação de embalagens de tinturas, descolorantes, algodão e esmaltes em um lixo destinado para estes produtos específicos de salão. Existe a preocupação com implementação de boas práticas, mas estas estão relacionadas apenas aos materiais e produtos utilizados e não ao que é descartado.

Durante o estudo foi verificado que a questão sobre interesse em boas práticas estava relacionada à questão ambiental. Verificou-se que não há um entendimento claro sobre os impactos causados pelo salão de beleza ao meio ambiente, pois a preocupação existente nestes locais é em relação à contaminação dos materiais utilizados.

Os salões de beleza são fiscalizados pela Agência Nacional de Vigilância (Anvisa), que em geral é bastante rigorosa pelo grande potencial de risco que esses estabelecimentos podem oferecer aos clientes. Os alvos principais da vigilância giram em torno da esterilização de utensílios e instrumentos, o uso de substâncias que oferecem risco aos clientes (Ex: formol), higiene, limpeza e adequação do ambiente físico, correta utilização de cera para depilação, uso de toalhas descartáveis, etc (Starling e Pulier, 2015).

Nos salões de beleza, observa-se a necessidade de uma maior atenção, tanto em relação à conscientização dos profissionais sobre as questões ambientais, quanto de saúde ocupacional. Muitas vezes, são vistos apenas como locais de embelezamento e descontração, sem considerar, inclusive, a importância do uso de equipamentos de proteção individual (EPI's), como máscaras, de proteção contra vapores, no momento de tratamento capilares mais agressivos, por exemplo, nas escovas progressivas (Souza e Neto, 2009).

Sobre a questão ambiental, no que se refere aos produtos utilizados e a de geração de efluentes dos salões de beleza, um estudo, realizado em oito salões na

cidade de Brasília (SEBRAE, 2007), reportou que o volume médio de efluentes gerados pela grande quantidade de água e resíduos de lavagem de cabelo (tinta, descolorantes, água oxigenada, xampu e condicionador) é de 231 m³/mês. Entretanto, não foi especificado o volume de efluentes gerado individualmente pelos salões e nem como se chegou a este valor.

Quadro 5.1. Dados dos salões de beleza avaliados.

Salão	Nº de Funcionários	Nº de Lavatórios	Ambientes	Horário de Funcionamento Horas/dia	Atividades (em ordem de serviço realizado)	Insumos mais Consumidos	Nº de Clientes/Mês	Separação de Lixo	Colorações mais utilizadas e a mais duradoura	Interesse em Boas Práticas
Salão 1	2	1	Recepção, banheiro, ambiente para corte de cabelo	9	Cortes e hidratações, coloração Henna	Xampu, Condicionador, argila	100	Sim	Henna	Sim
Salão 2	3	1	Estética, depilação, manicure e pedicure e banheiro	12	Cortes e hidratações, tinturas e progressivas, manicure e pedicure, depilações, estética	Colorações, esmaltes, progressivas, algodão e acetona.	120	Não	Loiro e castanho, vermelha mais duradoura	Sim
Salão 3	5	1	Recepção, estética, depilação, manicure e pedicure	6	Manicure e pedicure, cortes e hidratações, depilações, tinturas e progressivas e estética	Xampu, colorações e esmalte.	100	Sim, 5 kg seco e 10 kg orgânicos por semana	Loiro escuro e vermelha mais duradoura	Sim
Salão 4	11	2	Recepção, estética, depilação, banheiro, cozinha, manicure e pedicure	10	Manicure e pedicure, tinturas e progressivas, cortes e hidratações, depilações e estética	Xampu, luvas, removedor de esmalte	240	Sim, 40 kg por semana	Castanho e preto	Sim
Salão 5	10	3	Recepção, estética, depilação, banheiro, lavanderia, cozinha, manicure e pedicure	10	Manicure e pedicure, cortes e hidratações, tinturas e progressivas, depilações, estética	Xampu, condicionador, cera de depilação	600	Não	Luzes e vermelha	Sim

(Continuação)

Salão	Nº de Funcionários	Nº de Lavatórios	Ambientes	Horário de Funcionamento Horas/dia	Atividades (em ordem de serviço realizado)	Insumos mais Consumidos	Nº de Clientes/Mês	Separação de Lixo	Colorações mais utilizadas e a mais duradoura	Interesse em Boas Práticas
Salão 6	13	3	Recepção, estética, depilação, lavanderia, cozinha, manicure e pedicure	12	Manicure e pedicure, depilações, cortes e hidratações, tinturas e progressivas, estética	Xampu, detergente	800	Sim, 17 sacos por semana	Chocolate e castanho. Mais duradoura é a vermelha	Sim
Salão 7	18	3	Recepção, estética, depilação, cozinha, manicure e pedicure	12	Manicure e pedicure, depilações, cortes e hidratações, tinturas e progressivas, estética	Lixa de unha descartável	3000	Sim, 14 sacos por semana	Loiro escuro e castanho	Não
Salão 8	12	4	Recepção, estética, depilação, manicure e pedicure	12	Manicure e pedicure, cortes e hidratações, depilações, tinturas e progressivas, estética	Xampu, condicionador, lixas de unha	1500	Sim, há pouco lixo	Não sabe	Sim
Salão 9	14	4	Recepção, estética, depilação, cozinha, manicure e pedicure	12	Cortes e hidratações, tinturas e progressivas, manicure e pedicure, depilações, estética	Xampu, tintas para cabelo	1000	Sim, 3 sacos por dia	Luzes e castanho	Não
Salão 10	35	4	Recepção, depilação, manicure e pedicure	12	Manicure e pedicure, tinturas e progressivas, cortes e hidratações, depilações	Xampu, condicionador, esmaltes e luvas	Não se sabe	Não	Castanho e vermelha a mais duradoura	Não

(Continuação)

Salão	Nº de Funcionários	Nº de Lavatórios	Ambientes	Horário de Funcionamento Horas/dia	Atividades (em ordem de serviço realizado)	Insumos mais Consumidos	Nº de Clientes/Mês	Separação de Lixo	Colorações mais utilizadas e a mais duradoura	Interesse em Boas Práticas
Salão 11	30	4	Recepção, estética, depilação, banheiro, cozinha, manicure e pedicure	12	Cortes e hidratações, manicure e pedicure , tinturas e progressivas, depilações, estética e barbearia	kits de pés e mãos, toalhas, tintas e tonalizantes	Não sabe	Não	Castanho claro	Sim
Salão 12	11	2	Recepção, estética, depilação, banheiro, lavanderia, cozinha, manicure e pedicure	10	Tintura e progressivas, cortes e hidratações, manicure e pedicure, depilações, estética	Descolorante e coloração	600	Sim	Castanho claro e loiro escuro	Sim
Salão 13	11	4	Recepção, estética, depilação, banheiro, cozinha, manicure e pedicure	10	Cortes e hidratações, manicure e pedicure, tinturas e progressivas, depilações, estética	Descolorantes e tinturas	1000	<u>Sim</u>	Dourados e loiros	Talvez
Salão 14	20	3	Recepção, estética, depilação, banheiro, cozinha, manicure e pedicure	12	Cortes e hidratações, manicure e pedicure , tinturas e progressivas, depilações, estética	produtos para cabelo, Xampu e condicionador	Não sabe	Sim	loiro escuro, castanho claro e castanho escuro	Sim
Salão 15	30	4	Recepção, estética, depilação, banheiro, lavanderia, cozinha, manicure e pedicure	12	Cortes e hidratações, manicure e pedicure , tinturas e progressivas, depilações, estética	colorações, acetona e esmaltes	3000	Não	loiro, platinado e castanho	Sim

(Continuação)

Salão	Nº de Funcionários	Nº de Lavatórios	Ambientes	Horário de Funcionamento Horas/dia	Atividades (em ordem de serviço realizado)	Insumos mais Consumidos	Nº de Clientes/Mês	Separação de Lixo	Colorações mais utilizadas e a mais duradoura	Interesse em Boas Práticas
Salão 16	8	3	Recepção, estética, depilação, banheiro, cozinha, manicure e pedicure	12	Cortes e hidratações, manicure e pedicure , depilações, tinturas e progressivas, estética	Xampu, condicionador, máscaras, tinturas, ceras e esmaltes	300	Sim	loiro médio e loiro escuro	Sim
Salão 17	10	3	Recepção, depilação, banheiro, cozinha, manicure e pedicure	10	Cortes e hidratações, tinturas e progressivas, manicure e pedicure, depilações	Xampu, condicionador e tinturas	450	Não	loiro escuro e chocolate	Não
Salão 18	4	2	Estética, depilação, manicure e pedicure e banheiro	10	Cortes e hidratações, manicure e pedicure , tinturas e progressivas, depilações, estética	progressivas e colorações	70	Não	castanho	Sim
Salão 19	2	1	Recepção, depilação, manicure e pedicure e banheiro	10	Cortes e hidratações, tinturas e progressivas, manicure e pedicure, depilações	produtos de hidratação e tinturas	90	Não	loiro escuro em diante	Não
Salão 20	5	1	Recepção, estética, depilação, banheiro, manicure e pedicure	10	Tintura e progressivas, cortes e hidratações, manicure e pedicure, depilações, estética	colorações, esmaltes, hidratações	240	Sim	castanho	Sim

(Continuação)

Salão	Nº de Funcionários	Nº de Lavatórios	Ambientes	Horário de Funcionamento Horas/dia	Atividades (em ordem de serviço realizado)	Insumos mais Consumidos	Nº de Clientes/Mês	Separação de Lixo	Colorações mais utilizadas e a mais duradoura	Interesse em Boas Práticas
Salão 21	25	4	Recepção, estética, depilação, banheiro, lavanderia, cozinha, manicure e pedicure	10	Manicure e pedicure, cortes e hidratações, depilações, tinturas e progressivas, estética	colorações e esmaltes	1600	Sim, 6 sacos por semana	castanho	Sim
Salão 22	5	2	Recepção, estética, depilação, banheiro, lavanderia, cozinha, manicure e pedicure	12	Cortes e hidratações, tinturas e progressivas, manicure e pedicure, depilações, estética	colorações	200	Sim, 20 sacos por semana	loiro platinado e castanho	Sim
Salão 23	30	4	Recepção, estética, depilação, banheiro, lavanderia, cozinha, manicure e pedicure	12	Tintura e progressivas, cortes e hidratações, manicure e pedicure, depilações, estética	Xampu e condicionador	Não sabe	Sim	loiros e castanhos	Sim
Salão 24	5	1	Recepção, estética, depilação, manicure e pedicure	10	Tintura e progressivas, cortes e hidratações, manicure e pedicure, depilações, estética	cremes para tratamento capilar, progressiva	200	Não	castanho	Sim
Salão 25	4	2	Recepção, depilação, manicure e pedicure e banheiro	12	Cortes e hidratações, manicure e pedicure, tinturas e progressivas, depilações	descolorante	300	Não	castanho claro	Sim

Para se estimar o volume de efluente gerado nos empreendimentos deste estudo, foi calculado o consumo mensal de água nos estabelecimentos avaliados e considerado que 80% deste é de efluente (DMAE, 2017). A partir do consumo de água foi possível determinar o seu volume em função do preço base do metro cúbico de R\$ 3,25 para o mês de dezembro de 2017, determinado pelo Departamento Municipal de Águas e Esgoto (DMAE) para serviços residenciais, expresso na tabela 5.1. Os salões 6 e 10 não souberam informar o valor do consumo de água porque estes estabelecimentos encontram-se em shopping centers onde paga-se uma taxa de condomínio que inclui aluguel, água e luz. Os salões 1, 2, 4 e 5 possuem banheiro dentro do salão, portanto não se pode considerar todo o volume de efluente gerado como sendo de procedimentos realizados no salão de beleza.

Tabela 5.1. Estimativas de Consumo mensal de água e geração de efluentes líquidos nos salões de beleza avaliados.

Salão	Porte	Consumo Mensal de Água	Volume de água L/mês	Volume de efluente L/mês
Salão 1	Pequeno	R\$ 80,00	13675	10940
Salão 2	Pequeno	R\$ 100,00	17094	13675
Salão 3	Pequeno	R\$ 100,00	17094	13675
Salão 4	Pequeno	R\$ 98,00	16752	13401
Salão 5	Médio	R\$ 590,00	100854	80683
Salão 6	Médio	Não informado	-	-
Salão 7	Médio	R\$ 620,00	105982	84786
Salão 8	Grande	R\$ 400,00	68376	54700
Salão 9	Grande	R\$ 980,00	167521	134017
Salão 10	Grande	Não informado	-	-
Salão 11	Grande	Não sabe	-	-
Salão 12	Pequeno	R\$ 150,00	25641	20512
Salão 13	Grande	R\$ 450,00	76923	61538
Salão 14	Médio	R\$ 170,00	29059	23247
Salão 15	Grande	Não informado	-	-
Salão 16	Médio	R\$ 80,00	13685	10948
Salão 17	Médio	R\$ 185,00	31623	25298
Salão 18	Pequeno	Não informado	-	-
Salão 19	Pequeno	R\$ 80,00	13685	10948
Salão 20	Pequeno	Não informado	-	-
Salão 21	Grande	Não informado	-	-
Salão 22	Pequeno	R\$ 150,00	25641	20512
Salão 23	Grande	R\$ 200,00	34188	27350
Salão 24	Pequeno	R\$ 90,00	15384	12307
Salão 25	Pequeno	R\$ 130,00	22222	17777

Os resultados da Tabela 5.1. indicam que o volume médio de efluentes em salões de beleza considerados de pequeno porte é de 14,9 m³/mês, um pouco acima do valor de esgoto estimado em 10,4m³/mês (considerando 80% do esgoto que é tratado) do consumo médio de água de 13 m³/mês. Esse é o consumo característico de serviços residenciais que, incluindo tarifa de água mais esgoto, está avaliado em R\$76,05 (DMAE, 2017).

Conforme os dados apresentados no Quadro 5.1, em salões de beleza de médio e grande porte observa-se que existem diferenças bem significativas em relação às informações obtidas, isto expressa a dificuldade de se estimar a geração de efluentes nestes empreendimentos, pois variam número de funcionários, lavatórios e clientes. É possível observar que, conforme aumenta o número de funcionários, aumenta também o número de lavatórios, existindo em média 5 funcionários por lavatório. Já em salões com maior número de funcionários, normalmente a área física é maior e existe maior prestação de serviços como estética e depilação, então nem todos os funcionários utilizam os lavatórios.

Apesar da constatação de que à medida em que aumenta o número de funcionários também aumenta o número de clientes, esta estimativa do número de clientes provavelmente é maior do que a informada. Considerando que um funcionário trabalhe no mínimo 8 h/dia (horário de funcionamento dos salões é de 10-12 horas/dia) durante 25 dias no mês e atenda um cliente por hora, no fim do mês seriam 200 clientes, neste caso, se dividirmos o número de clientes pelo número de funcionários nos salões: 8 (1500 clientes e 12 funcionários), 7 (3000 clientes e 18 funcionários; e 1 (3000 clientes e 30 funcionários) eles atenderiam 125, 167 e 100 clientes por mês, respectivamente, o que parece estar mais coerente.

Mesmo que os atendimentos nos salões de beleza sejam com hora marcada, foi possível perceber que as informações obtidas não são exatas, devido à falta de um controle rigoroso por parte dos salões de beleza entrevistados com relação ao levantamento do número de clientes e serviços prestados mensalmente.

Ainda como forma de estimar o volume de efluentes gerados verifica-se que, dos 25 salões avaliados, para 18 havia o consumo de água, sendo que deste total 9

eram considerados salões pequenos, 5 eram médios e 4 eram grandes. Pode-se observar que nos salões pequenos o volume de efluentes gerados apresenta menores variações em relação à média de efluentes de 14,9 m³/mês citada anteriormente.

Já os salões médios e grandes apresentaram maiores variações que podem ser melhor compreendidas considerando a relação com os lavatórios. Pode-se observar que, em salões com 1 e 2 lavatórios, os valores obtidos nos questionários apresentam uma mesma proporção, enquanto nos salões com 3 e 4 lavatórios a dispersão é muito grande, podendo variar de 11 a 85 m³/mês para salões com 3 lavatórios e de 27 a 134 m³/mês para salões com 4 lavatórios.

Estes resultados expressam a dificuldade na determinação do volume de efluentes gerados pelos salões de beleza, pois se fosse realizado um cálculo do volume em m³/dia de esgoto por funcionário e supondo 25 dias de trabalho, o volume de efluente seria em média de 0,14 m³/funcionário/dia para salões com até 10 funcionários e de 0,380 m³/funcionário/dia para o salão que mais gerou efluentes.

Um estudo sobre sustentabilidade no salão de beleza realizado pelo SEBRAE (2015), reportou que o volume médio de água consumido na higienização dos cabelos é de 25 litros (volume de esgoto 20 litros), dependendo do comprimento e tipo de tratamento. Este valor foi confirmado neste estudo através de medidas de volume realizadas em salão de beleza após processos de higienização.

Associando este volume de efluente gerado após a lavagem dos cabelos e o volume gerado por funcionário em um dia (0,038 m³), cada funcionário teria que lavar em média 15 cabelos por dia e considerando o tempo no processo de corte ou tintura de 1 hora, isto excederia a carga horária do funcionário em média 8 horas/dia.

Portanto, nem nos salões onde a relação de geração de efluentes por funcionário foi maior, o volume atingiu o valor de 231 m³/mês mencionado pelo SEBRAE (2007). O estudo relata um número de 18 funcionários, portanto, considerando as hipóteses realizadas acima, a relação seria de aproximadamente 0,513m³ de esgoto gerado por funcionário, ou seja, 20 lavagens de cabelo por dia, o que indica que estes valores podem estar superestimados.

Os dados apresentados no Quadro 5.1 demonstram a problemática encontrada nestes estabelecimentos, pois existe uma variabilidade de serviços, falta de esclarecimentos a respeito dos produtos utilizados e resíduos gerados, e ainda retrata a fragilidade no controle do número de clientes.

A Tabela 5.2 apresenta a estimativa de esgoto gerado para alguns estabelecimentos para fins de comparação.

Tabela 5.2. Geração diária de esgoto por tipo de estabelecimento e ocupante.

Estabelecimento	Unidade	Vazão de esgoto (L/unidade.dia)
Lavanderia	Máquina	1600 - 3200
Hotel	Hóspede	80 - 160
Hotel	Funcionário	24 - 40
Residências e apartamentos	Morador	200
Indústria (esgoto sanitário)	Funcionário	50 -80
Edifícios comerciais e/ou escritórios	Funcionário	50

Fonte: NBR7229/ABNT.

Considerando a vazão de esgoto para hotéis e para residências e apartamentos, o volume médio de esgoto estimado para salões pequenos é de 140 L/dia por funcionário parece mais coerente, pois os efluentes de salões de beleza são tratados como efluentes domésticos.

Todas estas estimativas reforçam a necessidade de um estudo mais detalhado sobre os salões de beleza, somando a isto o número de estabelecimentos na cidade de Porto Alegre que chegam a 8114 cadastrados (Smic, 2019), além da existência de muitos outros sem nenhum tipo de registro. Segundo Strada (2018) existem na cidade 15.000 salões de beleza, porém esse dado não foi referenciado.

5.2. Caracterização dos efluentes

Os primeiros 5 litros dos efluentes foram coletados nos salões A e/ou B semanalmente conforme o tratamento capilar que seria realizado. A Tabela 5.3

apresenta um sumário dos tipos de amostras estudadas e seu agrupamento em função de suas características. Foram coletadas amostras de água potável e do lavatório, descolorantes utilizados em procedimentos como luzes e mechas, máscara de hidratação, efluentes de lavagem resultantes apenas da higienização dos cabelos e efluentes de enxagues de diferentes tinturas.

Tabela 5.3. Tipos de amostras e número de replicatas coletadas e caracterizadas.

Tipo	Descrição	N	Cor/Corante
Água	potável ou lavatório	6	nenhum
Descolorante	efluente de enxágue	2	nenhum
Efluente lavagem	efluente de enxágue	2	nenhum
Máscara	efluente de enxágue	3	nenhum
Shampoo		1	nenhum
	Solução Sintética	1	vermelho
		1	marrom
		3	castanho claro
		5	chocolate
Tintura		5	loiro
	Efluente enxágue	11	marrom
		1	platina
		2	preto
		1	rosa
		5	vermelho

Os resultados dos parâmetros analisados para os efluentes coletados estão apresentados na Tabela 5.4, enquanto a Tabela 5.5 apresenta os valores de parâmetros analisados para efluentes de salão de beleza, indústria cosmética e têxtil encontrados na literatura para fins de comparação.

Tabela 5.4. Caracterização de efluentes, águas e outras amostras avaliadas.

ID	Tipo de amostra	Efluente	pH	Condutiv.	Turbidez	ST	UV	DBO ₅	DQO
				($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	(NTU)	(mg.L^{-1})	254 nm	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})
J13	Água	Água da torneira do lavatório salão A	6,5	66	1,5	88	0,02	0,15	
J32	Água	Água da torneira do lavatório salão A	6,3	52	3				
J33	Água	Água da torneira salão A	6,1	50	3				
J21	Água	Água da torneira salão B	5,2	77	0,76	134	0,17	0,16	0,3
J22	Água	Água da torneira do lavatório do salão B	6,1	75	1,9	160	0,06	0,12	0,9
J23	Água	Água da torneira do laboratório LQAmb	6,5	81	1,1	122	0,06	0	0,3
J07	Descolorante	Coprobél pó descolorante Silkey	7,8	408	51	134	0,17	0,16	
J37	Descolorante	Alfaparf enxague	8,4	3,57	328				
J02	Máscara	Botox	6,3	120	37				
J03	Máscara	Mascara finalizadora	6,5	114	36				
J12	Máscara	Selagem térmica pH ácido com arginina e óleo de açaí	6,4	88	19	154	0,05	45	50
J38	Tintura	Louro claro n°9.1	9,2	321	1220				
J52	Tintura	louro médio claro n°7.1 louro médio claro	7,4	396	133				
J18	Tintura	Kolor 7.11 louro médio	7,7	314	1051	677	4,4	8	
J34	Tintura	Louro escuro 6.11	7,8	253	0,02				
J06	Tintura	Professional n°3 louro escuro	7,3	461	732				
J44	Tintura	castanho claro n° 5.0	9	319	1006				
J47	Tintura	Castanho claro n° 5.4	7,7	202	457	742	11	566	

(Continuação)

ID	Tipo de amostra	Efluente	pH	Condutiv.	Turbidez	ST	UV	DBO ₅	DQO
				($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	(NTU)	(mg.L ⁻¹)	254 nm	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
J49	Tintura	Castanho claro n°5.1	7,2	259	92				
J08	Tintura	chocolate n°6.7	7,8	282	288				
J09	Tintura	Professional n°4 chocolate	7,6	674	606	780	6,9	811	
J54	Tintura	Chocolate n° 6.7	7,1	542	29				
J01	Tintura	Chocolate n°6.7	7	251	245				
J43	Tintura	Chocolate n°7.7	7,3	142	78	824	8,3	820	
J04	Tintura	Marrom 6.4.1	8,1	460	648	1433	6,5	464	
J05	Tintura	marrom n°6.41	7,6	474	735	2645	10	877	
J15	Tintura	marrom n°6.41	6,6	477	764	3051	12	905	2501
J17	Tintura	marrom n°6.41	7,4	447	838	2205	7,6	32	
J20	Tintura	marrom n°7.7	7,9	422	1224	1667	12	4	11,2
J26/27	Tintura	marrom n°6.41	8,1	512	950	2474	13	890	
J31	Tintura	marrom n°6.41	7,4	447	838				
J36	Tintura	marrom n°6.41	8,1	344	750				
J39	Tintura	Marrom n° 5.1	7,7	234	1160	1624	12,9	33	
J48	Tintura	marrom n°6.41	7,5	565	1924	2130	10	357	
J25	Tintura pura 2g/L	Marrom n°6.41	9,2	69	154	180	1,7	219	
J11	Tintura Tonalizante	vermelho pH 3,5	5,7	243	531	593	5,9	92	1591

(Continuação)

ID	Tipo de amostra	Efluente	pH	Condutiv.	Turbidez	ST	UV	DBO ₅	DQO
				($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	(NTU)	(mg.L ⁻¹)	254 nm	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
J42	Tintura	Vermelha	8,2	558	2400	3289	17	556	
J45	Tintura	Colors 77.44 vermelho	8,3	418	4520	1225	8,3	3313	
J46	Tintura	Vermelho 0,88	7,7	258	2420	1046	8,3	646	
J28	Tintura	Vermelho n°666 enxague	8,5	222	272	1554	5,7	477	
J29	Tintura pura	Vermelho n°666	9,1	60	216	378	1,5	6,5	
J40	Tintura	Preto	7,5	187	9880	3330	7,7	1217	
J10	Tintura tonalizante	n° 1 preto	5,5	244	546	788	8,5	85	927
J53	Tintura	Rosa	8,2	609	158	1920	5,4	323	
J35	Tintura	1001 Platino	7,8	271	1210				
J14	Efluente lavagem	Água da higienização do cabelo antes da tintura	6,4	175	373	493	3,1	512	806
J16	Efluente lavagem	Água da higienização do cabelo 1 dia após tintura	5,8	101	50	124	0,24	101	129
J19	Xampu	Água da higienização do cabelo logo após tintura: xampu + condicionador	7,4	224	304	521	4	0	10,2
J24	Xampu	Simulado água + xampu + condicionador	6,8	142	98	471	0,81	0	6,1

Tabela 5.5. Caracterização de efluentes encontrados na literatura.

Empreendimento/Efluente	País	pH	Condutiv. (μScm^{-1})	Turbidez (NTU)	SDT (mg l^{-1})	DBO ₅ (mg l^{-1})	COT (mg l^{-1})	DQO (mg l^{-1})	Referência
Salão de beleza	Brasil	7,66	444	854	2501	605			Esse estudo
Salão de beleza	Brasil	7,31 \pm 0,12	164 \pm 1,4	64,83 \pm 2,5				370 \pm 2	Bessegato et al. (2018)
Salão de beleza	Gana	9,55 \pm 0,42	1405 \pm 114	29,29 \pm 3,86	1150 \pm 262	30,03 \pm 9,11		60,04 \pm 1,82	Nkansah et al. (2016)
Salão de beleza Ehaekpen	Nigéria	5,57	267	18,38	118	9,7		104	Ajuzie & Osaghae (2011)
Salão de beleza Ekenwan	Nigéria	5,83	710	12,19	369	2,7		160	Ajuzie & Osaghae (2011)
Salão de beleza Owina	Nigéria	6,12	540	14,84	208	30,8		112	Ajuzie & Osaghae (2011)
Salão de beleza Ugbowo	Nigéria	6,19	80	20,75	438	5,7		208	Ajuzie & Osaghae (2011)
Salão de beleza	Gana	7,78 \pm 0,6	1780 \pm 178	1557 \pm 253	891 \pm 89	29,32 \pm 5,2		2925 \pm 300	Bryant & Tetteh-Narh (2015)
Doméstico (c/corante capilar)	Croácia			268		75,1 \pm 4,1	94,16 \pm 2,43	433 \pm 4	Gr Či'c et al. (2015)
Indústria de cosméticos	Brasil	7,3	2000	25,5		200		1753	Boroski et al. (2009)
Indústria de cosméticos	Espanha	7,03 a 7,18	800 a 1000					7900 - 11800	Puyol et al. (2011)
Indústria de cosméticos	Espanha	7,0 \pm 0,6	1495 \pm 580			1065 \pm 660		2720 \pm 870	Bautista et al. (2007)
Indústria de cosméticos	Espanha	4,82	894			3,4	1220	4150	Perdigon et al. (2010)
Indústria têxtil	Brasil	9,0 a 12,0	9240	2,77 \pm 2,3	4,62 \pm 0,45		1161 \pm 2,6	153 \pm 1,8	Cardoso et al. (2016)
Indústria têxtil	Espanha	10 \pm 0,36	4880	48 \pm 10		222 \pm 18	171 \pm 51		Nagel-Hassemer et al. (2012)
Indústria têxtil	Itália	9,0 a 11,0			1500 - 4000	100 - 400		400 - 1400	Khandegar & Saroha (2013)
Indústria têxtil	Paquistão	7,80 \pm 0,11	145 \pm 1,01	188,6 \pm 0,57	86,7 \pm 0,28			1132 \pm 2,5	Hayat et al. (2015)

A medida do pH é um dos testes mais importantes para a caracterização físico-química da água e é realizada praticamente em todas as fases do tratamento de efluentes ou da água potável. Alguns processos como: neutralização, coagulação, precipitação, desinfecção e corrosão, entre outros, são dependentes do pH. O pH interfere na estabilidade e solubilidade de metais, tornando-os mais ou menos disponíveis à assimilação pelas plantas e animais, e, do ponto de vista ambiental, os valores de pH devem manter-se entre 6 e 9 para um bom desenvolvimento aquático da flora e fauna. Os peixes de água doce normalmente podem sobreviver em água com pH 4,7- 8,7, mas o pH permitido varia de acordo com a temperatura e com o oxigênio dissolvido (Macedo, 2005).

A Figura 5.1 apresenta os valores de pH de diferentes efluentes gerados em salões de beleza avaliados neste trabalho. Pode-se considerar que a maioria está dentro do limite tolerado (pH 5,0 – 9,0) conforme resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 430/2011) que dispõe sobre os condições e padrões de emissão de efluentes em corpos receptores. Esses valores também estão dentro dos estabelecidos pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA nº 355 de 2017) que dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes em águas superficiais do Rio Grande do Sul com limites de pH entre 6,0 – 9,0. Os únicos efluentes que não estão na faixa tolerada nem do CONAMA nem do CONSEMA são o J29 (vermelho 666), o J25 (marrom 6.41) e o J38 (louro claro nº 9.1) com pH 9,08; 9,20 e 9,21, respectivamente.

A média dos valores de pH das amostras de água da torneira e do lavatório coletadas nos salões de beleza também estão de acordo com os parâmetros de potabilidade conforme Portaria nº 5 de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde.

Valores de pH alcalinos podem ser resultado de agentes descolorantes contendo hidróxido de amônio, produtos para relaxamento de cabelos, principalmente hidróxido de sódio e surfactantes de tratamentos anteriores, que acabam reagindo

com a tinta capilar que não fixou no cabelo e alteram o pH do efluente (Khansah et al, 2016).

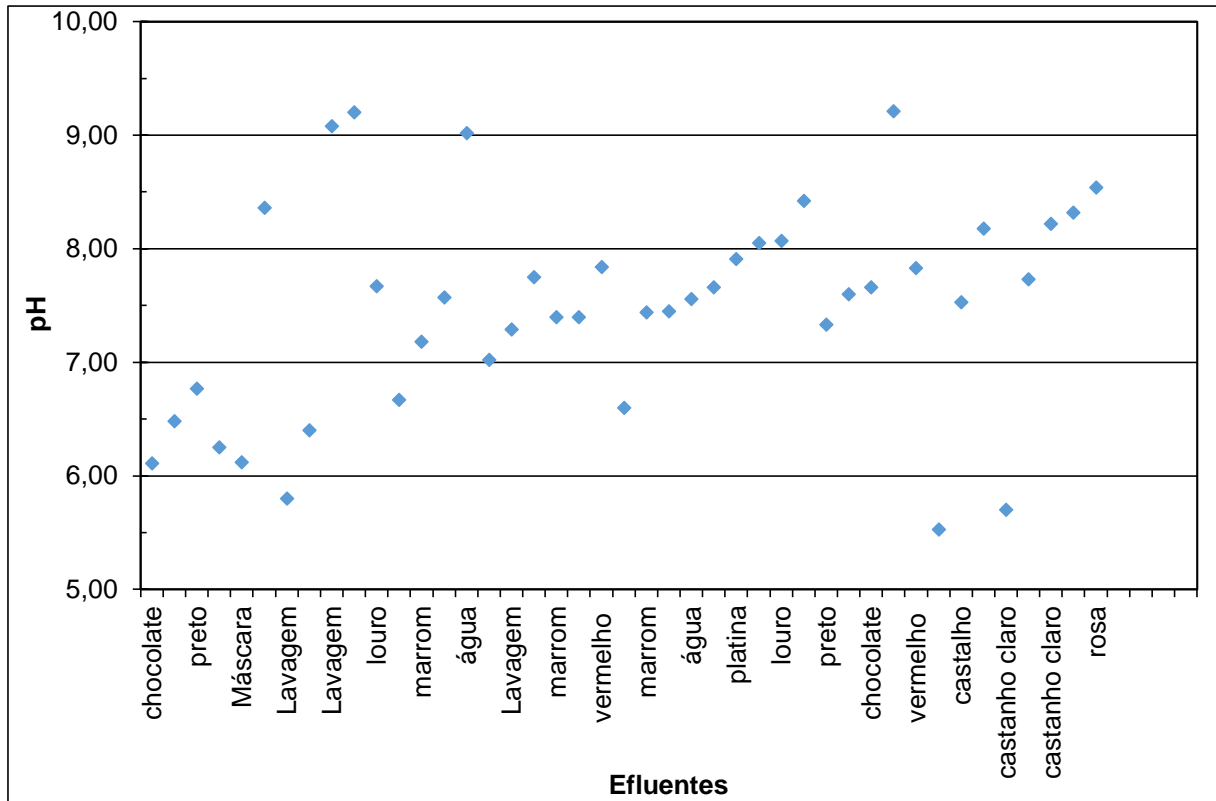


Figura 5.1. pH de efluentes avaliados neste trabalho.

Considerando que o efluente foi coletado no seu estado bruto, isto é, na condição mais crítica, pois normalmente qualquer tratamento capilar é seguido da lavagem dos cabelos, este efluente será diluído de 4 a 5 vezes o que pode alterar o valor do pH.

Com relação ao tipo de tintura, segundo Ghosh et al. (2008), tinturas temporárias ou tonalizantes podem conter corantes ácidos ou aniônicos com o grupo $-COOH$ ou $-SO_3H$. Estas tinturas não requerem amônia nem peróxido de hidrogênio, pois elas apenas se depositam na estrutura externa do cabelo, isto pode explicar o pH abaixo de 6,0 dos efluentes de tonalizante J10 (n°1preto) e J11 (vermelho pH3,5).

Conforme Halal (2011), em pH abaixo de 7,0 o cabelo está no seu diâmetro normal e então o uso de xampus suaves e máscaras de hidratação neste pH

normalizam a textura e o brilho do cabelo, como os efluentes das máscaras analisados: J02: pH 6,34; J03: pH 6,47 e J12: pH 6,41; e também efluentes da lavagem dos cabelos. Já em pH acima de 7,0 a porosidade do cabelo aumenta à medida que as camadas de cutículas se dilatam, possibilitando que tinturas permanentes e descolorantes penetrem com mais facilidade no fio. De modo geral, as composições destes produtos utilizam intervalo de pH entre 8 a 10.

Os valores de condutividade elétrica, que indicam a presença de íons em solução, apresentaram pequena variação entre as amostras de água coletadas (Tabela 5.6), comparando com as amostras de água de torneira e lavatório com valores em torno de $67 \pm 13 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Porém, observa-se que as amostras de xampu (água com xampu e condicionador diluídos mas sem passar no cabelo) indicaram condutividade de $184 \pm 57 \mu\text{S.cm}^{-1}$ e os efluentes de lavagem que caracterizam a água de higienização do cabelo indicaram valores de $138 \pm 52 \mu\text{S.cm}^{-1}$ (Tabela 5.9). Esse aumento pode ser explicado em função da composição química do xampu e condicionador com sais e surfactantes, e da reação com os cabelos, visto que no processo de higienização é removida a sujidade do cabelo e também a oleosidade inerente ao couro cabeludo e logo após a tintura ainda resta o que não fixou no cabelo.

Tabela 5.6. Caracterização de amostras de água coletadas.

ID	pH	Condutiv. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	ST (mg.L^{-1})	UV 254nm	DBO ₅ ($\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$)
J23	6,48	81	1,1	122	0,058	0
J33	6,12	50	2,7			
J21	5,2	77	0,76	134	0,17	0,16
J22	6,11	75	1,9	160	0,062	0,12
J32	6,25	51,5	2,78			
J13	6,45	66	1,5	88	0,02	0,118
N	6	6	6	4	4	4
Média	6,1	67	2	126	0,08	0,1
min	5,2	50	1	88	0,02	0
max	6,48	81	3	160	0,17	0,2
Dp	0,47	13	1	30	0,06	0,1
dp%	7,7	20	46	24	83	69

Os valores de condutividade para os efluentes de máscara de tratamento de $107 \pm 17 \mu\text{S.cm}^{-1}$ estão próximos aos valores de efluentes de lavagem, o que pode ser

explicado pelo fato de que estes produtos se assemelham a condicionadores com a função de hidratar o cabelo, agindo na superfície da cutícula do fio de cabelo e não na parte interna como é o caso dos descolorantes. O descolorante é um produto bem agressivo aos cabelos, podendo conter ou não hidróxido de amônio, pois atua removendo a pigmentação natural do fio de cabelo ou ainda uma coloração existente por um processo anterior e estas diferenças podem explicar a maior dispersão em relação ao desvio padrão de $206 \pm 286 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nas medidas de condutividade (Tabela 5.9).

Com relação aos efluentes de enxague, observa-se valores de $444 \pm 96 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para o efluente marrom (Tabela 5.7), estando dentro da faixa de condutividade encontrada nos efluentes de salões de beleza pesquisados (Tabela 5.5). Estes podem variar considerando que o tempo de reação da tintura com os cabelos é de 45 minutos, indicado nas instruções de uso nos rótulos. Porém, existem diferentes tipos e comprimentos de cabelo, cabelos lisos, ondulados e crespos, e a estrutura dos fios de cabelo varia, com o diâmetro de cutícula entre 5-10 nm, variando também a quantidade de ácidos graxos unidos por proteínas formando ligações tio-éster de cisteína, que conferem caráter hidrofóbico aparente da fibra do cabelo, muito importante nos processos de coloração.

Tabela 5.7. Caracterização de efluentes de enxague marrom (Imédia Excellence Loreal marrom n°6.41) coletados.

ID	pH	Condutiv. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	ST ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	UV 254nm	DBO ₅ ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)
J05	7,56	474	735	2645	10	877
J15	6,6	477	764	3051	12	905
J17	7,44	447	838	2205	7,6	890
J26/27	8,07	512	950	2474	13	219
J31	8,42	290	1088	1885	16	95
J36	8,06	344	750	2253	13	112
J48	7,45	565	1924	2130	10,9	357
N	7	7	7	7	7	7
Média	7,66	444	1007	2378	11,8	494
Min	6,6	290	735	1885	7,6	95
Max	8,42	565	1924	3051	16	905
Dp	0,6	96	424	384	2,7	381
dp%	7,8	22	42	16	23	77

Conforme reportado na literatura (Oliveira et al. 2014), a quantidade de tintura que se fixou nos diferentes tipos de cabelo também deve variar. Pode-se observar também que nas amostras que foram preparadas para fins de comparação como soluções de tintura na concentração de 2 g.L^{-1} sem contato com o cabelo, os valores de condutividade para a tintura marrom (J25) e tintura vermelha (J29) foram 69 e $60 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Tabela 5.9), respectivamente, o que indica que valores mais elevados são em função da reação da tintura com o cabelo. Os valores para o efluente de enxague vermelho apresentaram valores de condutividade em torno de $340 \pm 145 \mu\text{S.cm}^{-1}$ (Tabela 5.8), sendo que maior dispersão pode ser atribuída a intensidade da coloração que, apesar de não apresentar sua formulação específica, possui componentes que tornam esta coloração uma das mais difíceis de remover do cabelo. Além disto, os efluentes de enxágue vermelho possuíam características diferentes entre si quanto ao tipo de tintura, os enxagues J28 e J42 eram de tinturas permanentes mais comuns, os enxagues J45 e J46 de tinturas profissionais, normalmente de melhor qualidade, e o J11 era de tonalizante, caracterizado como tintura semi-permanente.

A turbidez é causada por partículas suspensas ou matéria coloidal que interferem na propagação da luz. Ela pode ser causada por matéria orgânica, inorgânica ou pela combinação das duas. Microorganismos (bactéria, vírus e protozoários) estão tradicionalmente ligados a estes materiais e a remoção da turbidez pode reduzir significativamente a contaminação microbiana (Guideline for Drinking-water, 2011).

Analisando os valores de turbidez medidos para amostras de água da torneira e do lavatório verifica-se que o valor de $2 \pm 1 \text{ NTU}$ (Tabela 5.6) está de acordo com os parâmetros de potabilidade da Portaria nº5 de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde que determina um valor máximo de 5 NTU. Os efluentes de máscaras de tratamento apresentam baixos valores de turbidez de $31 \pm 10 \text{ NTU}$ (Tabela 5.8), pode-se observar que não há presença de espuma neste tipo de

efluente, seu aspecto é semelhante ao de condicionador em água. Já os efluentes de descolorante e xampu apresentaram valores médios de turbidez semelhantes em torno de 190 ± 196 NTU e $201 \pm$ NTU, respectivamente (Tabela 5.8). Os efluentes de enxague marrom indicaram valores de turbidez de 854 ± 140 NTU (Tabela 5.6) e os mais elevados foram observados para os efluentes de enxague de colorações mais intensas, como o enxague do efluente vermelho com turbidez de 2029 ± 1719 NTU (Tabela 5.7) e o efluente do enxague de tintura preta (J40) com 9880 NTU (Tabela 5.3).

A elevada turbidez em efluentes de salão de beleza pode ser atribuída ao grande número de componentes, incluindo compostos orgânicos voláteis, metacrilatos, ftalatos, sulfatos, parabenos e formaldeído (Nkansah et al. 2016). No caso das tinturas capilares, a turbidez pode ser devida às reações de formação da coloração com o cabelo, pois se a emulsão formada pelos agentes precursor, acoplador e oxidante para reagir com o cabelo estiver em excesso, todas estas substâncias são transferidas para o efluente no momento do enxague do cabelo após a coloração,

Dos salões de beleza referenciados na Tabela 5.4, Bryant e Tetteh-Narth (2015) também encontraram valores elevados de turbidez (1557 ± 253 NTU) na análise de efluentes de salões de beleza em Gana, os demais valores bem abaixo, inclusive para efluentes de indústrias de cosméticos e têxteis. No entanto, provavelmente os efluentes são resultado de uma diluição o que não é o caso deste estudo.

Uma característica importante observada em todos os efluentes de enxague analisados neste trabalho foi a presença de grande quantidade de sólidos suspensos, independente da temperatura em que eram armazenados. Este fator possivelmente contribui para a elevada turbidez encontrada, no entanto os autores pesquisados não mencionaram esta observação.

Os resultados da análise de sólidos totais para amostras de água apresentaram valores de 126 ± 30 mg.L⁻¹, embora esta análise não seja requisito como parâmetro para a potabilidade da água, este valor deve ser considerado se comparado aos

valores de sólidos totais para efluentes de descolorante e máscara de tratamento de 134 e 154 mg.L⁻¹, respectivamente. Este valor de sólidos totais para a água pode ser atribuído a alguma impureza vinda da rede de distribuição que pode ser antiga. Os resultados de sólidos totais dos efluentes de lavagem confirmam a característica deste tipo de efluente de enxague quanto a presença de sólidos. Na tabela 5.3, apresentaram maiores valores de sólidos totais os efluentes de colorações mais intensas, como o enxague preto com 3330 mg.L⁻¹ de sólidos totais e os enxagues marrom (Tabela 5.7) e vermelho (Tabela 5.8). Como observado anteriormente, estes efluentes de enxague apresentam sólidos suspensos. Apesar de as resoluções CONSEMA n° 355 de 2017 e CONAMA n° 430 de 2011 não apresentarem limites para este parâmetro, estes valores encontrados poderiam acarretar em danos à vida aquática caso estes efluentes fossem lançados em corpos hídricos sem tratamento adequado.

Os resultados da análise de absorção no UV em 254 nm apresentados na Tabela 5.4 indicaram valores baixos de absorbância para as amostras de água coletadas, como 0,02 (J13) e 0,06 (J22 e J23) o que era esperado, já que a água potável deve estar isenta de matéria orgânica, sendo que, o valor de absorbância de 0,17 para a amostra J21 pode ser alguma interferência da tubulação até a torneira em que esta amostra foi coletada. As amostras de tintura (J25 e J29), quando o produto ainda não passou pela reação com o cabelo, apresentaram valores de 1,7 e 1,5, respectivamente, bem inferiores aos medidos para os efluentes de enxague após o processo de coloração que variaram de 4,4 (Efluente de tintura louro médio – J18) a 17 (Efluente de tintura vermelha – J42), o que indica que após a reação de formação da cor da tintura com o cabelo um grande excesso de compostos orgânicos é descartado no enxague dos cabelos.

A análise de DBO, que indica o nível de poluentes biodegradáveis no efluente, apresentou valores elevados na maioria dos efluentes de tinturas, sendo acima de 300 mg L⁻¹, considerando o limite permitido conforme a resolução do CONSEMA n° 355 de 2017 para vazões de efluente menores de 100 m³ d⁻¹ de 120 mg L⁻¹. Isto pode ser atribuído à alta complexidade da composição destas tinturas, com substâncias possivelmente recalcitrantes, pois o efluente contém o excesso de

intermediários que reagiram para formar a coloração, mas não fixaram ao cabelo (Corbett, 1999).

Cabe salientar que o efluente de enxague marrom apresentou o menor valor de desvio padrão para todos os parâmetros analisados porque além de todas as análises serem da mesma marca de tintura, quase todos os efluentes eram resultados de coloração de um mesmo cabelo (Tabela 5.7).

Tabela 5.8. Caracterização de efluentes de enxague vermelho coletados.

ID	pH	Condutiv. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	ST (mg.L^{-1})	UV 254nm	DBO ₅ ($\text{mg O}_2\text{.L}^{-1}$)	Marca	Amostra
Jaro 28	8,54	222	272	1554	5,73	477	Imédia	Imédia Excellence Loreal vermelho n°666
Jaro 11	5,7	243	531	593	5,9	92	Tahe	Tahe Coloração TAHE vermelho pH 3,5
Jaro 42	8,22	558	2400	3289	17,26	556	Alfaparf	Alfaparf Origine colour 77.44 red state
Jaro 45	8,32	418	4520	1610	8,34	3310	Alfaparf	Alfaparf Origine colors state of colors 7.7
Jaro 46	7,73	257,9	2420	672	8,34	645	Schwarzkopf	Schwarzkopf Igoa Royal 0,88
N	5	5	5	5	5	5		
Média	7,7	340	2029	1544	9	1016		
Min	5,7	222	272	593	6	92		
Max	8,54	558	4520	3289	17	3310		
Dp	1,16	145	1719	1086	5	1300		
dp%	15	43	85	70	52	128		

Tabela 5.9. Valores médios e desvio padrão de caracterização dos diferentes tipos de amostras avaliadas.

Tipo de amostra	pH	Condutiv. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	ST (mg.L^{-1})	UV 254nm	DBO ₅ ($\text{mg O}_2\text{.L}^{-1}$)
Água	6 ± 0,5	67 ± 13	2 ± 1	126 ± 30	0,08 ±	0,1 ±
Descolorante	8 ± 0,4	206 ± 286	190 ± 196	134	0 ±	0 ±
Máscara	6 ± 0,1	107 ± 17	31 ± 10	154	0,05 ±	45 ±
Xampu	7 ± 0,4	184 ± 57	201 ± 145	496 ± 35	2,4 ± 2,3	0 ± 0
Efluente lavagem	6 ± 0,4	138 ± 52	212 ± 228	309 ± 261	1,7 ± 2	307 ± 291

Análises para a determinação de cátions e ânions foram realizadas em alguns dos efluentes coletados através de cromatografia iônica e estão apresentados na Tabela 5.10. juntamente com dados encontrados na literatura referentes a salões de beleza e indústrias de cosméticos para fins de comparação.

Inicialmente foi analisada uma amostra de água do lavatório do salão de beleza A (J13), pois a água potável também apresenta íons em sua composição. Foram quantificados os cátions sódio ($5,04 \text{ mg.L}^{-1}$), potássio ($0,61 \text{ mg.L}^{-1}$), magnésio ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e cálcio ($4,96 \text{ mg.L}^{-1}$), sendo que, destes, o sódio estava abaixo do valor máximo permitido, de acordo com a Portaria nº5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde que determina valores de sódio até 200 mg.L^{-1} . Já os valores de cálcio e magnésio, embora não tenham um limite direto, podem contribuir indiretamente para a dureza total da água. Esta dureza está relacionada a presença de sais de cálcio e magnésio dissolvidos e também encontravam-se baixos, considerando o valor máximo permitido de dureza de 500 mg.L^{-1} .

Os valores, acima mencionados, também foram menores que os encontrados na literatura para água de torneira, analisada em um estudo na Croácia, que além de apresentar maiores concentrações de íons, cálcio e magnésio, também quantificaram os íons cloreto, nitrato e sulfato em concentrações próximas a efluentes de tintura marrom para cloretos (J05) e selagem térmica (J12) para nitrato e sulfato.

Embora as fabricantes de tinturas capilares não divulguem a formulação de seus produtos, os xampus, assim como as tinturas, contêm muitos produtos similares, como laurilsulfato de sódio e lauril éter sulfato de amônia, como surfactantes, cloretos de sódio e amônio, como formadores de viscosidade, EDTA, citrato de sódio e fosfato trissódico, como quelantes, trietanolamina e monoetanolamina, como agentes alcalinos em clareadores de cabelo, aminofenóis e nitrofenóis no creme colorante (Halal, 2012).

Ainda assim, pode-se observar que foi possível quantificar a presença da maioria dos íons analisados. O sódio, por exemplo, apresentou concentrações próximas nos efluentes das tinturas J05, J09, J10 e na água de higienização do cabelo (J14), provavelmente devido à presença dos sais de sódio descritos por Halal; já os

valores para amostras de selagem térmica (J12) e tonalizante vermelho pH 3,5 (J11) foram menores.

A amônia (NH_3), que tem a função de abrir a cutícula do fio de cabelo para a reação com a tinta, é resultante da reação de algum sal ou hidróxido de amônio. As concentrações de amônio foram mais elevadas para todos os efluentes de tinta marrom e também o tonalizante preto (J10). O tonalizante vermelho (J11) apresentou concentração de amônio de $7,09 \text{ mg.L}^{-1}$, provavelmente originário de algum surfactante ou espessante, pois o mesmo constava na embalagem a informação de que era um produto sem amônia, diferente do tonalizante preto que, apesar da maioria dos tonalizantes não conterem amônia, este indicava a presença de hidróxido de amônio na sua composição. Estes valores foram maiores que o encontrado na literatura para o salão de beleza de Nova Jersey e segundo a resolução 430/2011 do CONAMA o efluente também excedeu o limite de 20 mg N.L^{-1} de nitrogênio amoniacal total.

Os cátions de potássio e magnésio apresentaram valores inferiores aos reportados na literatura para Indústrias de cosméticos (2 e 5) da tabela, sendo que a concentração de potássio também foi bem inferior a encontrada para o salão de beleza (1) da tabela. Esta elevada concentração pode estar relacionada a presença de alisantes capilares a base de hidróxido de potássio.

O ânion acetato foi quantificado na selagem térmica (J12) e nos efluentes de tinta com exceção do efluente de tinta marrom (J15). Este ânion pode ser resultante de algum produto intermediário que se formou na reação do cabelo com a tinta ou ainda como sal de sódio com o objetivo de agir como fotorresistente ou fixador da cor (www.cosmeticsdatabase.com).

O ânion formiato foi quantificado para as amostras J09, J10 e J11, apesar de não estar especificado sua presença na composição destas tinturas, estas concentrações podem ser originadas até mesmo de algum tratamento realizado anteriormente no cabelo.

O ânion cloreto apresentou concentrações que variaram até mesmo nos efluentes de mesma tintura, no caso da tintura marrom, porém, foram menores que a encontrada na análise do efluente do salão de beleza (1) da tabela e indústria de cosméticos (6). O valor de cloretos também foi inferior ao limite de 250 mg L^{-1} segundo resolução 430/2011 do CONAMA.

Os valores quantificados para o ânion nitrato foram maiores que a média encontrada para salão (2) da tabela, porém inferiores ao limite de $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$ da resolução 430/2011.

O ânion fosfato foi detectado apenas nas amostras de efluente de tintura J04, J05 e J09, provavelmente devido a presença de fosfatos atuando como quelantes na tintura. Esses valores foram inferiores ao encontrados na análise dos salões de beleza (2) da tabela.

A concentração do ânion sulfato encontrada nos efluentes de tintura foi inferior a 250 mg.L^{-1} , conforme resolução nº 430 de 2011 do CONAMA, e superior ao salão de beleza (1) e indústria de cosméticos (6) da tabela, podendo ser atribuída a presença de sulfatos na composição das tinturas conforme discutido anteriormente.

Cabe mencionar que estas variações podem ser remetidas ao tipo de cabelo, comprimento, coloração, tratamento anterior a que os cabelos que originaram estes efluentes foram submetidos, dificultando esta quantificação.

Tabela 5.10. Valores médios e desvio padrão de caracterização dos diferentes tipos de amostras avaliadas.

ID	Tipo de amostra	Efluente	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Acetato	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Sulfato	Oxalato
J13	Água	Água do lavatório Salão A	5,04	ND	0,61	1,5	4,96	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
J12	Máscara	Selagem térmica	11,38	0,82	1,99	2,62	ND	9,98	ND	20,93	3,14	4,95	ND	24,52	ND
J14	Efluente de lavagem	Água de higienização do cabelo antes da tintura	33,7	1,91	1,54	3,68	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
J04	Tintura	Marrom 6.41	53,98	63,36	2,26	4,16	ND	65,17	ND	56,71	1,36	11,82	11,47	46,91	ND
J05	Tintura	Marrom 6.41	39,09	53,7	2,69	7,86	ND	57,72	ND	10,25	ND	17,37	21,56	26,56	1,01
J09	Tintura	Profissional n°4 Chocolate	38,5	41,41	3,86	7,54	ND	62,05	2,03	38,74	5,3	23,58	1,92	41,4	ND
J10	Tintura	Tonalizante Preto n°1	36,29	84,97	1,93	3,79	ND	31,58	5,54	33,83	ND	16,08	ND	50,13	ND
J11	Tintura	Tonalizante Vermelho pH 3,5	9,65	7,09	1,07	3,49	ND	74,07	3,25	38,84	ND	8,76	ND	42,24	ND
J15	Tintura	Marrom 6.41	35,55	73,64	2,62	5,96	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Salão de beleza ¹			75	29	99	1,2	3,8	ND	ND	100	ND	0,4	ND	33	ND
Salão de beleza ²			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,42 ± 0,36	23,61±0,16	ND	ND
Ind. de Cosm. ³			263,5±124	ND	108,2±30	178±95	63,95±15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Água da Croácia ⁴		Água da torneira	6,5	ND	ND	20	83	ND	ND	10	ND	6	ND	28,8	ND
Ind. de Cosm. ⁵			ND	181,5	ND	ND	ND	ND	ND	4,2	383,9	7,9	17	893,7	ND
Ind. de Cosm. ⁶			359	ND	19,3	9	66,5	ND	ND	206	ND	ND	4,89	39,8	ND

ND: não detectado 1: Bowers (2002) 2: Nkansah et al. (2016) 3: Friha et al (2014) 4: Gr Čić et al. (2015) 5: Boroski et al. (2009) 6: Carbajo et al. (2015).

5.3. Avaliação dos tratamentos

Diante da variedade de tinturas capilares utilizadas nos salões de beleza, foi escolhido uma coloração que pudesse ser utilizada para comparar a eficiência dos tratamentos realizados. Com base nos questionários aplicados, pode-se observar que a tintura de tonalidade marrom, que engloba tons castanhos e chocolate, é a mais utilizada. Portanto, os tratamentos foram realizados com os efluentes do enxague desta tintura, a partir de agora chamados de efluente marrom. Estes se referem aos primeiros 5 litros coletados nos lavatórios e também com os efluentes de higienização do cabelo, que correspondem a 15 litros de efluente, totalizando o volume médio de 20 litros de água consumidos na coloração dos cabelos.

É provável que a complexidade e a diversidade dos efluentes de salão de beleza sejam fatores que contribuem para a escassez de estudos sobre o tratamento destes efluentes na literatura, por isso, foram investigados possíveis tratamentos que possam minimizar estas características e seus resultados estão apresentados a seguir.

5.3.1. Tratamento primário

Como relatado anteriormente na metodologia, o efluente bruto não apresentou comportamento típico de efluentes submetidos a este método como coagulação e floculação após elevação de pH em 12. O efluente não sofreu a alteração esperada, isto é, não ocorreram os processos de coagulação e floculação, impossibilitando a avaliação deste tipo de tratamento nas condições realizadas. No entanto, no efluente aquecido na temperatura de 60°C por 60 minutos os processos de coagulação e floculação ocorreram tanto na adição de sulfato de alumínio como na adição do sulfato de alumínio e poliacrilamida (Tabela 5.11). O aquecimento nesta temperatura simula as condições do efluente no momento do enxague dos cabelos nos lavatórios dos salões de beleza onde a água se encontra normalmente a 60°C.

Tabela 5.11. Parâmetros analisados após tratamento primário do efluente marrom.

Amostra	pH	Cond. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	Uv (254 nm)	Uv (290 nm)	Uv (413 nm)	Uv (508 nm)
Efluente bruto	6,81	255	758	2,396	1,7702	0,556	0,4218
Aquecido a 60°C	7,66	321	964	2,524	1,758	0,5586	0,4356
Aquec. + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3,77	630	18	1,015	0,6414	0,1249	0,1105
Aquec. + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e polímero	6,46	1403	8,53	0,9638	0,7251	0,1311	0,1439

Considerando que o processo de coagulação e floculação com adição de sulfatos de alumínio ou sulfato férrico é o tratamento convencional realizado nas estações de tratamento de efluentes (ETEs), este tipo de efluente não seria tratado de forma eficiente. No entanto, pode-se observar que a adição de polímero melhorou a qualidade do efluente em todos os parâmetros analisados, o que pode ser explicado considerando que no processo de coloração a reação forma um filme polimérico que envolve o fio de cabelo e o excesso fica no efluente sendo acelerado o processo de coagulação.

5.3.2. Estudo de adsorção

5.3.2.1. Estudo de adsorção com diferentes adsorventes

A avaliação da eficiência da adsorção foi realizada a partir de um teste preliminar com os adsorventes utilizando uma dosagem de 5 mg mL^{-1} de adsorvente por volume de efluente marrom em contato por até 60 minutos sob agitação, usando a absorbância no UV/Vis como parâmetro de avaliação preliminar do processo (Figura 5.2).

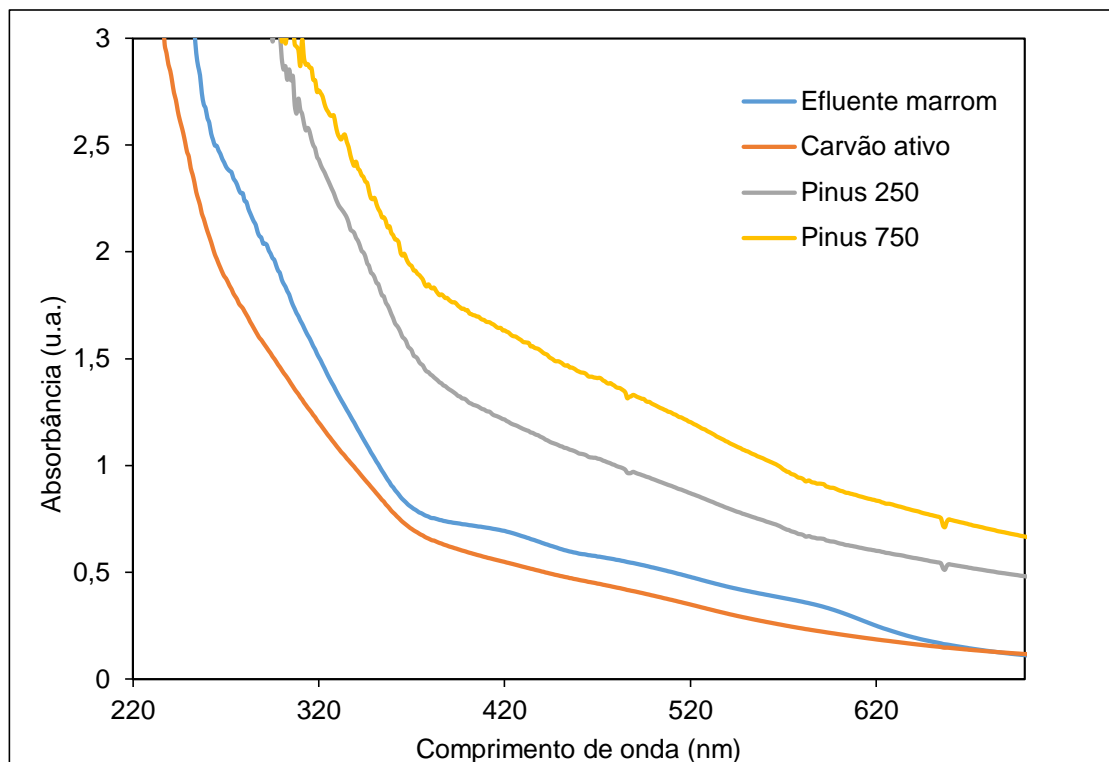


Figura 5.2. Espectros UV-vis do efluente marrom antes e após tratamento com diferentes adsorventes.

Conforme a Figura 5.2. pode-se observar que o efluente marrom em contato com carvão ativado apresentou diminuição nos valores de absorbância em toda a faixa de comprimento de onda analisada, enquanto que as amostras em contato com pinus apresentaram aumento; isto pode ser atribuído ao fato de que o pinus na forma in natura, como foi utilizado, é constituído de compostos lignocelulósicos, com grupos carboxílicos, aminos e fenólicos (Santos, 2013). Esses compostos podem ser transferidos para o efluente durante o tratamento e apresentar absorção nas mesmas regiões do efluente marrom devido à sua composição.

A Tabela 5.12 apresenta valores de absorbância em comprimentos de onda específicos de 254 nm referentes a matéria orgânica, resíduos de tintura capilar como para-fenilenodiamina e resorcinol em 279 nm e base de Brandowski em 413 nm verificados por Bessegato et al, (2018), no tratamento de um efluente de tintura capilar também de coloração marrom e ainda na região de 508 nm.

Tabela 5.12. Valores de absorvância do efluente marrom após tratamento com diferentes adsorventes.

Amostra	Absorvância (u.a.)			
	254 nm	279 nm	413nm	508 nm
Efluente marrom bruto	2,93	2,27	0,7	0,5
Efluente após contato com Carvão ativado	2,28	1,74	0,56	0,37
Efluente após contato com Pinus 250 μm	3,76	3,64	1,24	0,91
Efluente após contato com Pinus 750 μm	3,97	3,92	1,66	1,25

O carvão ativado mostrou ser mais eficiente que o pinus como adsorvente, reduzindo os valores de absorvância em 22,2% (254nm), 23,4% (279 nm), 20,0% (413 nm) e 26,0% (508 nm), porém considerando que a sua composição do pinus in natura pode ter sido responsável pelo aumento nos valores de absorvância verificados, foram realizados testes de adsorção com amostras de pinus submetidas a um tratamento prévio, que consiste à lavagem com água deionizada (pH neutro) e hidróxido de potássio (pH alcalino) para remoção e solubilização de grupos orgânicos que pudessem interferir no processo de adsorção (Santos, 2013).

O biossorvente Pinus tratado previamente permaneceu em contato com o efluente marrom nas mesmas condições e pode-se observar o comportamento do efluente marrom antes e após adsorção com carvão ativado e pinus submetidos à lavagem com água e hidróxido de potássio (Figura 5.3).

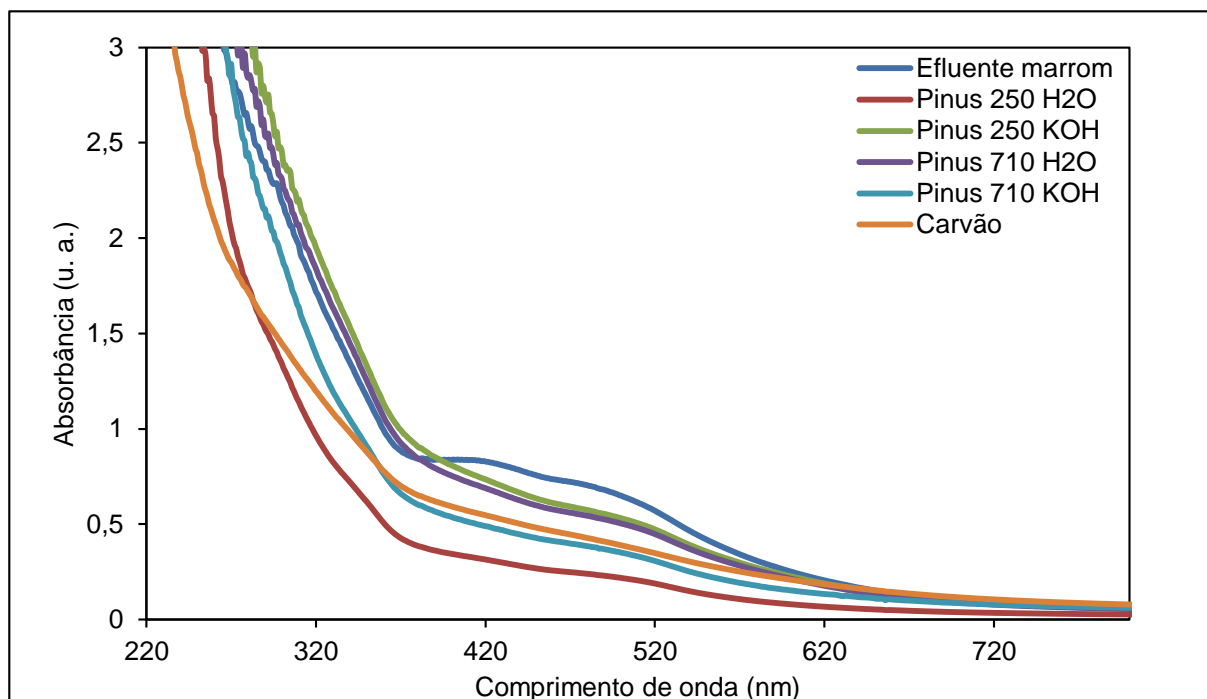


Figura 5.3. Espectros UV-vis do efluente marrom antes e após tratamento com carvão ativado e biossorventes Pinus pré-tratados.

Analisando a Figura 5.5 pode-se observar que o carvão ativado mostrou o mesmo comportamento do estudo anterior, reduzindo a absorbância ao longo de toda a faixa de comprimento de onda medida. Porém, o biossorvente Pinus (250 μ m) lavado com água apresentou maior redução que o carvão ativado a partir do comprimento de onda de 285 nm e o Pinus (710 μ m) lavado com hidróxido de potássio apresentou maior redução na absorbância a partir de 360 nm.

Todos os adsorventes reduziram os valores de absorbância na região entre 400 e 500 nm, característica dos compostos contendo parafenilendiamina (Delori, Urquhart e Oswald, 2016).

Na Tabela 5.13 estão apresentados os valores de absorbância para os mesmos comprimentos de onda determinados anteriormente.

Tabela 5.13. Valores de absorvância do efluente marrom com carvão ativado e pinus tratado obtidos pela técnica de Uv-Vis.

Amostra	Absorvância (u.a.)			
	254 nm	279 nm	413 nm	508 nm
Efluente marrom bruto	3,48	2,66	0,846	0,62
Efluente marrom após contato com Carvão ativado	2,28	1,74	0,563	0,37
Efluente marrom após contato com Pinus 250/H₂O	2,99	1,77	0,324	0,21
Efluente marrom após contato com Pinus 250/KOH	3,95	3,07	0,758	0,51
Efluente marrom após contato com Pinus 710/H₂O	4	2,87	0,711	0,48
Efluente marrom após contato com Pinus 710/KOH	3,65	2,43	0,506	0,34

Neste experimento, verifica-se que o carvão ativado foi o mais eficiente na adsorção no comprimento de onda de 254 nm, característico da matéria orgânica, com redução de 34,5% da absorvância inicial do efluente marrom, seguido de 14% para o Pinus 250 µm/H₂O. No entanto, em 279 nm, tanto o carvão ativado, quanto pinus 250 µm/H₂O, apresentaram taxa de redução, em torno de 33% sendo que este se mostrou mais eficiente em toda a região do visível (acima de 400 nm) com redução de aproximadamente 62% nos valores de absorvância no comprimento de onda de 413 nm referente à base de Brandowski, comparado ao carvão ativado que permaneceu com redução de 33% para esta faixa do espectro. Estes resultados, mostram-se eficientes, considerando os elevados valores de absorvância do efluente já que são analisados os primeiros 5 litros de efluente, referentes ao enxague da tintura e o tempo de 60 minutos de adsorção.

Cabe salientar que neste experimento o efluente marrom bruto apresentou valores de absorvância um pouco superior ao utilizado no estudo anterior por se tratar de um efluente de outro enxague de tintura, como discutido anteriormente, estas características podem variar em função das características do cabelo.

Maiti, Ainha e Singh (2017), reportaram um estudo de biorremediação de um efluente de tintura capilar contendo parafenilenodiamina coletado em salão de beleza na Índia utilizando uma bactéria isolada do próprio efluente e bagaço de cana como nutriente. As absorvâncias aproximadas de uma solução aquosa de tintura capilar contendo corante na concentração de 1 mg.mL⁻¹ foram 0,27 u.a. em 508 nm, 0,23 u.a. em 412nm e 0,05 u.a. em 305 nm reduziram 76%, 93% e 30% após contato de 18 horas com a bactéria, porém uma solução de tintura não pode ser comparada a um

efluente de enxague porque este resulta da reação de oxidação da tintura capilar com o cabelo.

Parâmetros como pH e condutividade também foram avaliados para os experimentos de enxague marrom em contato com carvão ativado e pinus 250 $\mu\text{m}/\text{H}_2\text{O}$ (Tabela 5.14).

Tabela 5.14. Caracterização do efluente marrom com diferentes adsorventes.

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	UV 254 nm
Efluente marrom bruto	7,93	273	3,48
Carvão ativado	6,70	462	2,28
Pinus 250 /H₂O	5,29	643	2,99

O efluente que ficou em contato com o carvão ativado aumentou em 65% o valor de íons em solução frente a 135% de aumento do enxague em contato com o pinus, a diminuição no pH da água também pode indicar maior concentração de espécies em solução. No entanto, considerando o comportamento de adsorção avaliado pela redução de absorvância em todo o comprimento de onda, pode-se dizer que o carvão ativado foi mais eficiente.

Morais et al (1999) investigaram o uso de casca de eucalipto como adsorvente na remoção de corantes reativos devido a abundância nas florestas e custo, e compararam com carvão ativado comercial, os resultados mostraram que a casca de eucalipto tem cerca da metade da capacidade de absorção do carvão ativado .

Em função dos resultados dos testes preliminares de adsorção, foi realizado um estudo mais detalhado do efluente com carvão ativado .

5.3.2.2. Estudo de adsorção com carvão ativado

Considerando que o carvão ativado se mostrou eficiente na adsorção dos efluentes no estudo anterior, foram realizados novos experimentos com variação da dosagem de carvão ativado por volume de efluente em diferentes tempos de contato, a temperatura ambiente e a 60 °C (Figura 5.4 e 5.5).



Figura 5.4. Efluente marrom antes e após 60 minutos de contato com carvão ativado ($5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a temperatura ambiente



Figura 5.5. Efluente marrom antes e após 60 minutos de contato com carvão ativado sob aquecimento ($5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 60°C).

A Tabela 5.15 apresenta os resultados dos parâmetros avaliados para o efluente marrom submetido à adsorção em diferentes quantidades de carvão ativado por volume de efluente, em tempos de 30 e 60 minutos de contato à temperatura ambiente.

Tabela 5.15. Avaliação do tratamento do efluente marrom com carvão ativado sob agitação e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de carvão/volume de efluente (mg.L ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	UV/Vis			
					254 nm	279nm	413nm	508nm
0	-	7,91	1365	273	3,55	2,62	0,72	0,63
30	1,25	7,69	169	292	2,27	1,82	0,63	0,44
30	2,5	7,50	132	262	1,36	1,08	0,37	0,26
30	5	7,27	119	229	1,11	0,86	0,32	0,21
60	1,25	7,78	157	294	2,23	1,77	0,64	0,46
60	2,5	6,90	130	255	1,36	1,05	0,34	0,21
60	5	7,55	64	200	0,51	0,39	0,15	0,11

Analisando os resultados apresentados na Tabelas 5.15 observa-se que efluente que ficou sob agitação por 60 minutos com 1 g de carvão ativado (5 mg.L⁻¹) apresentou melhores resultados, com redução de 95% da turbidez, 85% da absorbância referente à matéria orgânica em 254 nm e parafenilenodiamina em 279 nm, 79% de redução no comprimento de onda em 413 nm e 82% no comprimento de onda de 508 nm.

A Tabela 5.16 apresenta os resultados dos parâmetros avaliados para o efluente marrom submetido à adsorção em diferentes quantidades de carvão ativado por volume de efluente, em tempos de 30 e 60 minutos de contato à temperatura de 60°C.

Tabela 5.16. Avaliação do tratamento do efluente marrom com carvão ativado sob agitação e aquecimento.

Tempo (min)	Massa de carvão/volume de efluente (mg.L ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	UV/Vis			
					254 nm	279nm	413nm	508nm
0	-	7,91	1365	273	3,55	2,62	0,72	0,63
30	1,25	7,37	138	415	1,68	1,35	0,45	0,32
30	2,5	7,38	182	330	1,67	1,28	0,46	0,31
30	5	6,46	153	337	1,54	1,15	0,42	0,29
60	1,25	8,22	187	423	2,21	1,76	0,63	0,44
60	2,5	7,13	190	381	2,04	1,59	0,63	0,45
60	5	6,79	137	339	0,86	0,62	0,26	0,21

Segundo o estudo de Moraes et al (1999), a eficiência dos processos de adsorção em corantes reativos foi reduzida com o aumento da temperatura, o mesmo foi observado por Vasques et al. (2011) em estudos de adsorção de corantes têxteis, no entanto o estudo da adsorção com aquecimento foi realizado visando a possibilidade de aplicação do adsorvente em um sistema direto no lavatório, onde a água e os demais efluentes são descartados nesta temperatura.

Com relação ao estudo de adsorção com o efluente submetido à aquecimento, pode-se observar que aquele que ficou em contato pelo mesmo tempo e com a mesma relação do adsorvente de efluente sem aquecimento (60 min e 5 mg.L⁻¹), apresentou os melhores resultados. Observou-se reduções de 90% na turbidez, 76% da absorvância referente à matéria orgânica em 254 nm e a parafenilindiamina em 279 nm, 64% de redução no comprimento de onda em 413nm e 67% no comprimento de onda de 508 nm, no entanto, o aquecimento reduziu a eficiência da adsorção.

O aquecimento pode ter favorecido a formação de partículas suspensas que interferem no processo de adsorção, mesmo assim, os valores encontrados se assemelham a resultados encontrados na literatura para estudos de adsorção de efluentes de salão de beleza usando carvão ativado , com redução de parâmetros como turbidez em torno de 90% (Egbon et al, 2013 e Bryant e Tetteh-Narh, 2015).

Os estudos de adsorção mostraram-se promissores no tratamento de efluentes de tinturas capilares, no entanto, este método gera uma fase sólida como resíduo que também necessita de destino correto. Portanto, faz-se necessário o estudo de processos de tratamento que minimizem os resíduos gerados.

5.3.3. Processos oxidativos

Foram avaliados os processos oxidativos avançados: Fenton e foto-Fenton, e os processos de oxidação: fotólise e ozonização.

5.3.3.1. Processo Fenton e foto-Fenton com efluente marrom

A análise dos parâmetros avaliados no estudo do processo Fenton com o efluente marrom bruto (Tabela 5.17) indicaram pouca variação nas características do efluente, sendo mais significativa após 30 minutos de reação. Foi observada a redução do pH ajustado inicialmente em 3,00 para 2,62 e redução na turbidez de 25%, após 30 minutos de reação. Houve um aumento de 13% na condutividade , esta baixa condutividade que pode ser justificada pela elevada reatividade do radical hidroxila, gerado durante a decomposição do peróxido de hidrogênio por Fe^{+2} em meio ácido, pois isto promove a oxidação de muitas classes de compostos orgânicos e os subprodutos de degradação podem ter reagido.

Os valores de absorvância apresentaram resultados mais consideráveis com redução de 73% em 254 nm, 70% em 279 nm, 90% em 413 nm e 83% em 508 nm. Com o aumento do tempo de tratamento estes os valores de absorvância tornaram a aumentar possivelmente devido a reação de produtos gerados ao longo do processo.

Com relação ao processo foto-Fenton os resultados foram mais significativos, e a maior eficiência ocorreu após 60 minutos de tratamento com redução de 99,9% no valor de turbidez que pode indicar que todos os sólidos suspensos podem ter se dissolvido, aumento acima de 300% no valor de condutividade, o que indica a presença de íons em solução. Em relação à absorvância, pode-se verificar que os valores foram de 83% e 84% para os comprimentos de onda de 254 nm e 279 nm, respectivamente, enquanto que para os comprimentos de onda na região do visível em 413 nm e 508 nm a redução foi de 56% e 91%, respectivamente. Isso indica que este processo mostra-se eficiente para este tipo de efluente.

Os resultados para o Carbono Orgânico total (COT) só foram avaliados ao final de 60 minutos de tratamento e indicaram uma taxa de mineralização de 38% do efluente marrom após ser tratado pelo processo Fenton e 44% após tratamento foto-Fenton. Considerando estes processos como pré-tratamentos, eles poderiam ser aplicados para este tipo de efluente.

Tabela 5.17. Processos Fenton (FE) e foto-Fenton (FF) aplicados o efluente marrom.

Amostra	pH	Cond. $\mu\text{S.cm}^{-1}$	Turb. (NTU)	Uv 254 (nm)	Uv 279 (nm)	Uv 413 (nm)	Uv 508 (nm)	COT (mg.L^{-1})	Variação (%)
Efluente bruto	7,02	291	212	3,998	3,410	1,115	0,487	2420	
FE 15 min	2,64	473	142	1,769	1,094	0,425	0,129		
FE 30 min	2,62	329	158	1,074	1,033	0,114	0,083		
FE 45 min	2,62	403	143	1,742	1,54	0,523	0,161		
FE 60 min	2,62	353	141	1,88	1,79	0,542	0,158	1510	- 38
FF15 min	2,59	498	1500	3,271	2,290	0,97	0,66		
FF30 min	2,45	789	1290	1,06	0,929	0,31	0,017		
FF 45 min	2,38	1145	94	0,47	0,38	0,45	0,061		
FF60 min	2,85	1428	0,2	0,68	0,54	0,49	0,045	1356	- 44

5.3.3.2. Processo Fenton com solução de tintura marrom.

O estudo do processo Fenton com a solução de tintura foi realizado para comparar seu comportamento em relação ao efluente marrom obtido do enxague da tintura após a coloração que não fixou no cabelo visto que os estudos encontrados na literatura normalmente avaliam corantes sintéticos ou soluções de tintura.

A Tabela 5.18 apresenta os parâmetros avaliados para a solução de tintura antes e após processo Fenton.

Tabela 5.18. Resultados dos parâmetros avaliados para o solução de tintura antes e após processo Fenton.

Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	UV/Vis			
				254 nm	279nm	413nm	508nm
0	3	467	1063	20	20	12,35	10
15	2,6	486	1514	10,2	7,5	2,3	1,5
30	2,6	457	1436	12,2	9,05	3,15	2,2
45	2,6	404	1760	2,9	2,4	1,6	1,2
60	2,8	515	1395	9,7	7,55	2,7	2,1

Analisando os parâmetros avaliados com relação à solução de tintura, pode-se observar que todos os valores foram bem maiores que os valores de efluente marrom.

Os valores de turbidez e condutividade apresentaram um aumento de 10% e 31% respectivamente, já os valores de absorvância, embora elevados inicialmente, após 45 minutos de processo Fenton reduziram acima de 85% a absorvância em todos os comprimentos de onda. Contudo, foi observado um aumento nos valores de absorvância em 254 nm e 279 nm no intervalo entre 45 e 60 minutos de reação.

A condutividade também apresentou maior valor em 45 minutos de reação e em 60% reduziu, pode-se atribuir a reação de algum dos componentes da tintura que pode ter tido rompimento de ligação, formando um outro composto orgânico, elevando assim, a absorvância em 254 nm. Os elevados valores de absorvância, turbidez e condutividade indicam que a solução de tintura apresenta o mesmo comportamento do efluente marrom, porém com valores mais elevados. Todos os parâmetros avaliados, exceto pH, diminuíram até o tempo de 45 minutos e tornaram a subir em 60 minutos, provavelmente devido a reações ocorridas entre os subprodutos formados no processo de degradação.

Através dos resultados encontrados, pode-se perceber a diferença entre os efluentes sintéticos e reais, e justificam a importância dos estudos com efluentes reais, já que com efluentes sintéticos, como a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, não são representativos.

5.3.3.3. Ozonização

Nos experimentos de ozonização, a maior dificuldade enfrentada foi a formação de espuma durante a adição de ozônio devido a composição do efluente. A adição de antiespumante Tec-Lab e de cloreto de sódio reduziram, mas não cessaram completamente a espuma. O cloreto de sódio foi adicionado porque os cátions monovalentes como o Na^+ promovem o efeito *salt-out*, pois competem pela água de hidratação na parte polar do emulsionante, isto é, diminuindo a sua solubilidade, o que desestabiliza energeticamente a emulsão (Schmidts et al, 2010).

Bessegato et al. (2018) em estudos sobre processos oxidativos avançados combinados em efluente real de salão de beleza (efluente marrom – 20 litros com água do enxague) também observaram que a intensa formação de bolhas no processo de ozonização dificulta a interação gás/líquido no tratamento do efluente.

A Tabela 5.19 abaixo apresenta os valores encontrados para a amostra de efluente marrom antes e após 30 minutos de ozonização para os testes de 1 a 3.

Tabela 5.19. Resultados do tratamento por ozonização com utilização de NaCl como antiespumante.

Amostra	pH	Condutiv. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	Uv 254 nm	DBO ($\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$)	COT (mg.L^{-1})	Varição %COT
Efluente marrom bruto	6,9	319	1672	3,87	1219	772	-
Teste 1: efluente bruto com antiespumante e NaCl	5,7	6,14	2900	0,328	<120	-	-
Teste 2: efluente 20% e NaCl	5,9	2,34	1034	0,077	<120	477	-38,2
Teste 3: efluente 20% e antiespumante	6,2	9,22	472	0,07	<120	465	-39,8

Os resultados mais eficientes foram atingidos no teste 3, em que o enxague foi diluído na concentração de 20% que indicaram redução de 72% nos valores de turbidez, valores de DBO inferiores ao valor máximo permitido de 120 mg L^{-1} , segundo resolução do CONSEMA nº 355 de 2017. O valor de absorvância em 254 nm foi reduzido em torno de 98% e taxa de mineralização em 39,8% (taxa $1,6 \times 10^{-4}$ a $4,6 \times 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$ e $1 \text{ L.min}^{-1} \text{O}_2$).

Em experimentos realizados com efluentes de tintura capilar, submetidos a ozonização, Bessegato et al (2018) apresentaram redução de 48% na mineralização e 62% de descoloração, após 90 minutos de ozonização (taxa de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$ e $1 \text{ L.min}^{-1} \text{O}_2$). Conforme os parâmetros avaliados de condutividade, turbidez e demanda química de oxigênio, a combinação de $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ foi a que se mostrou mais eficiente com aumento de 11% nos valores de condutividade, redução de 92% nos valores de turbidez e redução da demanda química de oxigênio em torno de 86%.

No teste 3 em que o efluente bruto foi diluído a uma concentração de 20% , a taxa de mineralização foram próximas aos resultados encontrados no estudo de Bessegato et al (2018), se for considerado que a concentração de O_2 em mol/min possui uma maior variação.

Em relação aos estudos do teste 4 realizados no LQAmb, os resultados obtidos referentes ao pH, condutividade elétrica, turbidez e absorvância, das efluentes bruto, aquecido a 60 °C e do antiespumante, encontram-se, respectivamente, nas Tabelas 5.20, 5.21 e 5.22. Para avaliar a eficiente do tratamento, foram realizadas as medições dos parâmetros antes do sistema de ozonização (solução inicial) e posterior ao processo, com um intervalo de cinco minutos até uma hora de procedimento.

Os resultados dos parâmetros analisados na ozonização foram subtraídos os valores da solução de antiespumante das soluções do efluente bruto e do efluente aquecido. Sendo assim, foi possível verificar a influência da ozonização no efluente específico. Já nos parâmetros de pH, condutividade e turbidez, não foi realizada a subtração, em razão do antiespumante ser necessário para o processo de ozonização, pois, sem ele, a formação de espuma devido à presença de surfactante na composição impossibilita o tratamento.

Tabela 5.20. Resultados da ozonização do efluente bruto.

Amostra	pH	Cond. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	Uv 254 nm	Uv 279 nm	Uv 413 nm	Uv 508 nm
Efluente bruto	6,44	168,7	324	7,76	5,95	2,31	1,67
Solução c/ antiespumante	6,47	111,7	823	10,44	8,61	4,09	2,88
5 min O ₃	6,57	192,1	922	12,97	10,68	5,06	3,62
10 min O ₃	6,64	194,5	610	11,80	9,58	4,29	3,00
15 min O ₃	6,67	193,7	431	11,29	4,08	5,91	4,63
20 min O ₃	6,7	195,4	352	8,63	7,47	4,16	3,17
25 min O ₃	6,77	198,2	427	7,50	6,40	3,43	2,57
30 min O ₃	6,70	201	474	8,27	7,07	3,85	2,89
35 min O ₃	6,75	199,3	405	10,46	8,93	5,42	4,17
40 min O ₃	6,69	201	414	7,86	6,42	2,99	2,11
45 min O ₃	6,67	209	380	6,58	5,48	2,72	1,97
50 min O ₃	6,63	198	342	8,66	7,38	4,08	3,04
55 min O ₃	6,58	211	223	4,56	3,79	1,90	1,40
60 min O ₃	6,68	212	370	9,81	8,16	4,34	3,22

Tabela 5.21. Resultados da ozonização do efluente aquecido (60°C).

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	Abs	Abs	Abs	Abs
				254 nm	279 nm	413 nm	508 nm
Efluente aquecido	6,95	191,8	14,4	3,63	2,32	0,58	0,48
Ef. Aquec. c/ antiespumante	7,08	221	230	5,27	4,40	2,09	1,48
5 min O ₃	6,92	202	238	5,70	4,75	2,28	1,61
10 min O ₃	6,83	202	234	5,56	4,63	2,21	1,55
15 min O ₃	6,88	221	243	5,65	4,71	2,20	1,54
20 min O ₃	6,81	202	209	4,86	4,08	1,95	1,39
25 min O ₃	6,87	222	225	5,73	4,79	2,26	1,58
30 min O ₃	6,93	225	247	5,95	4,95	2,39	1,68
35 min O ₃	6,8	223	257	6,76	5,68	2,80	2,00
40 min O ₃	6,65	203	201	4,29	3,63	1,71	1,19
45 min O ₃	6,57	203	239	6,47	5,44	2,63	1,84
50 min O ₃	6,51	203	191	4,91	4,11	1,88	1,28
55 min O ₃	6,45	225	202	6,17	5,16	2,43	1,69
60 min O ₃	6,36	204	237	6,04	5,02	2,21	1,47

Tabela 5.22. Resultados da ozonização da solução de antiespumante.

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	Abs	Abs	Abs	Abs
				$\lambda=254$ nm	$\lambda=279$ nm	$\lambda=413$ nm	$\lambda=508$ nm
Solução antiespumante	7,52	27,7	907	1,65	1,40	0,69	0,49
5 min O ₃	7,38	26,5	927	1,51	1,28	0,64	0,45
10 min O ₃	7,20	29,2	876	1,45	1,23	0,61	0,43
15 min O ₃	6,99	28,8	951	1,58	1,35	0,67	0,47
20 min O ₃	6,87	28,4	921	1,52	1,29	0,64	0,45
25 min O ₃	6,58	31	807	1,33	1,12	0,55	0,38
30 min O ₃	6,16	33,2	888	1,60	1,36	0,68	0,47
35 min O ₃	5,62	37,7	864	1,47	1,24	0,61	0,43
40 min O ₃	5,12	41,8	821	1,35	1,14	0,55	0,38
45 min O ₃	4,67	49,6	888	1,46	1,23	0,60	0,41
50 min O ₃	4,31	57,1	883	1,48	1,24	0,60	0,41
55 min O ₃	4,02	66,2	900	1,61	1,36	0,65	0,44
60 min O ₃	3,81	78,7	797	1,32	1,11	0,52	0,36

Através dos dados apresentados, podemos identificar que as três soluções possuem, inicialmente, um pH neutro, enquadrando-se em ambas vias de ozonização, direta e indireta, e que durante o processo somente a solução antiespumante se

acidificou, mostrando que há a dissociação de íons H^+ no meio, enquanto que os efluentes, bruto e aquecido, não apresentam mudanças significativas no pH.

Em relação aos parâmetros de condutividade e turbidez, os melhores valores para o efluente bruto encontram-se no tempo de 55 minutos, considerando que o aumento da condutividade elétrica pode indicar a quebra de moléculas orgânicas, ao liberar íons na solução. Já a melhor turbidez ocorre quando há diminuição de sólidos suspensos, portanto, a redução desse valor é o ideal. Assim, para o efluente aquecido, o valor de $212 \mu S.cm^{-1}$, atingido em 60 minutos de ozonização, foi o máximo, porém, para a turbidez, o melhor ponto foi o correspondente ao valor de 223 NTU, atingida no tempo de 55 minutos.

Portanto, o melhor tempo para a o efluente bruto se dá aos 55 minutos de ozonização com uma condutividade elétrica de $211 \mu S.cm^{-1}$, aumentando 89% do seu valor, e uma turbidez de 223 NTU, reduzindo em 73% seu valor em relação à solução com antiespumante e o processo de ozonização no mesmo tempo. Além disso, para as absorvâncias, os melhores valores também foram obtidos nos 55 minutos de ozonização, no qual ocorreu uma redução de 41% da matéria orgânica ($\lambda=254$ nm), 36% da p-fenilenodiamina e do resorcinol em $\lambda=279$ nm, 18% da base de Bandrowski e do resorcinol no comprimento de onda de 413 nm e, por fim, uma redução de 16% da base de Bandrowski em $\lambda=508$ nm. Todas as porcentagens referentes às absorvâncias são em relação à solução inicial do efluente bruto.

Analisando a Tabela 5.22 da solução contendo somente antiespumante, podemos notar que a ozonização não é capaz de reduzir sua turbidez, que é bastante elevada, e nem sua absorvância, mantendo os valores praticamente inalterados. Assim, a diminuição desses parâmetros se dá pelo efluente. Já para o efluente aquecido pode-se observar que há uma redução significativa na turbidez, de aproximadamente 96% em relação ao efluente bruto, estando dentro do limite estabelecido pela CONAMA n° 357 de 2005. Isso ocorreu pois o aquecimento pode ter degradado os compostos orgânicos e solubilizado os sólidos suspensos presentes no efluente. Além disso, pode explicar o porquê de não ocorrer uma redução tão significativa da condutividade elétrica e da turbidez ao submetê-la à ozonização.

Também, constatou-se pelos valores obtidos, que não houveram alterações consideráveis nas absorvâncias, portanto, a ozonização não foi tão eficiente para o efluente aquecido, diferente do que acontece com o efluente bruto, que apresentou melhores resultados no tempo de 55 minutos. No entanto, avaliando os resultados de ozonização tanto para o efluente bruto quanto para o efluente aquecido, pode-se perceber que nenhum dos dois processos apresentaram resultados tão satisfatórios como o simples aquecimento do efluente que além da turbidez, reduziu taxas maiores de 50% em todos os valores de comprimento de onda característicos dos componentes da tintura.

Portanto, pode-se considerar que neste experimento o processo de ozonização se mostrou eficiente no tratamento do efluente bruto se forem comparados com os valores do efluente bruto acrescido do antiespumante, pois ocorreu uma melhora na qualidade do efluente em relação aos parâmetros avaliados, mas mesmo assim, a qualidade do efluente tratado ficou muito abaixo da atingida pelo aquecimento do efluente bruto. Com isso pode-se considerar que a adição do antiespumante no processo de ozonização interferem negativamente pois diminui a formação de espumas do efluente porém altera todos os outros parâmetros.

5.3.4. Fotólise

Antes de iniciar os experimentos de fotólise foi avaliado o funcionamento do reator construído (RF-1) em relação ao reator LACOR/UFRGS RF-2, sendo que o parâmetro utilizado foi a variação da medida de absorvância em 254 nm referente a matéria orgânica existente no efluente. Após isso, foi avaliado o processo de fotólise em efluentes de diferentes colorações e respectivas soluções sintéticas. E como o tintura marrom foi destacada como a mais utilizada nas entrevistas realizadas em salões de beleza, o efluente de enxague desta coloração foi também avaliado em diferentes temperaturas e pHs para que fosse verificada a eficiência do processo de fotólise.

5.3.4.1. Fotólise em diferentes reatores

A reação fotoquímica foi realizada com a amostra de efluente marrom por ser este o efluente escolhido conforme discutido anteriormente. Os resultados que mostram a eficiência do reator construído no LQAmb com relação ao reator construído no LACOR estão apresentados na Tabela 5.23.

Apesar de serem amostras da mesma coloração, as tinturas foram aplicadas em duas pessoas diferentes, o que pode justificar o valor elevado de medida de absorvância indicado na tabela 5.23 no tempo zero medido no reator do LQAmb.

Os valores encontrados demonstram que o sistema construído no LQAmb (vazão média de 0,0978 L.min⁻¹), teve maior êxito para este estudo do que o sistema do LACOR (vazão média de 4,5 L.min⁻¹), o que era esperado devido a menor vazão, permanecendo o efluente por mais tempo em contato com a radiação ultravioleta.

Tabela 5.23. Valores de absorvância de duas amostras de efluente marrom, tratadas em dois reatores de fotólise.

Tempo de reação (min)	Efluente Marrom A	Efluente Marrom B
	Reator LACOR UV _{254nm} RF-2	Reator LQAmb UV _{254nm} RF-1
0	7,16	17,53
15	6,58	7,46
30	7,71	6,27
45	7,38	5,56
60	7,56	6,95
75	7,29	5,84
90	7,05	5,69
105	6,88	4,69
120	6,63	5,96

5.3.4.1.1 Fotólise de efluentes e soluções sintéticas

Este estudo foi realizado para comparar o comportamento do efluente marrom com o efluente de uma tintura vermelha e também suas soluções de tintura. Os efluentes de tinturas de tonalidade marrom e vermelha foram coletados no Salão de

Beleza A e as tinturas em solução chamadas sintéticas foram preparadas no laboratório. Tanto os efluentes como as soluções foram caracterizados antes e após 2 horas de fotólise através medida de pH, condutividade, turbidez, DBO, Uv em 254 nm e sólidos totais. Foram caracterizadas também amostras de água coletadas na torneira e no lavatório do salão. Na tabela 5.24 estão os resultados obtidos para as análises das soluções sintéticas das tinturas preparadas em laboratório e dos efluentes de enxagues após a aplicação das mesmas tinturas no salão de beleza.

Tabela 5.24. Resultados da caracterização das amostras de enxague e tintura antes e após o tratamento por fotólise, bem como da água potável utilizada no Salão de Beleza.

Amostra	Tempo (h)	pH	Cond. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	DBO ($\text{mg.L}^{-1}\text{O}_2$)	UV 254 nm	ST (mg.L^{-1})
Solução sintética marrom	0	9,2	69	154	219	1,67	180
	2	7,81	80	119	396	1,33	257
Efluente marrom	0	8,07	512	950	28	14	2.474
	2	7,05	408	268	668	5,28	1.618
Solução sintética vermelha	0	8,54	222	272	477	5,73	1.559
	2	7,25	134	450	421	0,72	1.208
Efluente vermelho	0	9,08	60	216	645	1,54	378
	2	7	88	133	508	2,64	374
Água lavatório	-	6,25	52	3	0	0,11	131
Água torneira	-	6,12	50	3	0	0,05	109

Pela Tabela 5.24 observa-se que todas as amostras tiveram uma diminuição nos valores de pH após o processo de fotólise. Esse resultado é esperado uma vez que, dentre os produtos de degradação, há a geração de ácidos carboxílicos.

A amostra de solução sintética marrom apresentou um aumento de 17% valor de condutividade, 42% no valor de sólidos totais, um aumento de 80% no valor de DBO e diminuição de 20% no valor de UV e 23% no valor de turbidez, o que pode indicar a ruptura de moléculas orgânicas maiores pela ação da radiação ultravioleta durante a reação formando moléculas menores.

A amostra de efluente marrom apresentou diminuição nos valores de todos os parâmetros analisados, com exceção da análise de DBO que apresentou um valor bastante elevado confirmando a presença de substâncias recalcitrantes nessa tintura. O processo de fotólise provavelmente gerou subprodutos mais biodegradáveis o que pode explicar o aumento de DBO no efluente tratado.

A amostra de solução sintética da tintura vermelha apresentou uma discreta diminuição em todos os parâmetros analisados, com exceção do valor de absorbância em 254 nm que diminuiu 87% e o valor de turbidez que aumentou 65%.

Nas Figuras 5.6 e 5.7 são apresentados os espectros UV-Vis das amostras de efluente marrom e vermelho, respectivamente, antes da reação fotoquímica e em intervalos de tempo inicial e após 15, 30, 45, 60 e 120 minutos de reação.

Para o efluente marrom observa-se uma diminuição nos valores de absorbância de forma uniforme ao longo da faixa de comprimento de onda monitorada. Observa-se que nos intervalos de tempo medidos: 15 a 120 minutos, as curvas apresentam o mesmo comportamento, indicando que a eficiência da reação sobre a matéria orgânica já nos 15 minutos iniciais não alterou muito após 120 minutos.

O efluente vermelho apresentou uma redução de absorbância de aproximadamente 5 vezes após 30 minutos de reação, mantendo-se constante após este período.

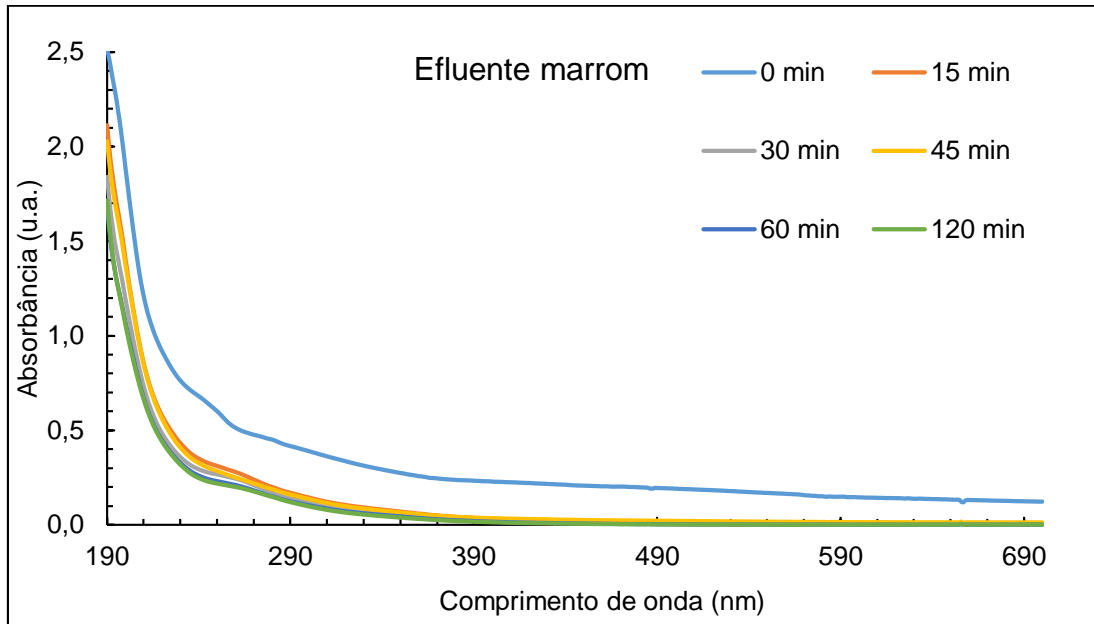


Figura 5.6. Espectro UV-VIS da amostra efluente marrom durante fotólise.

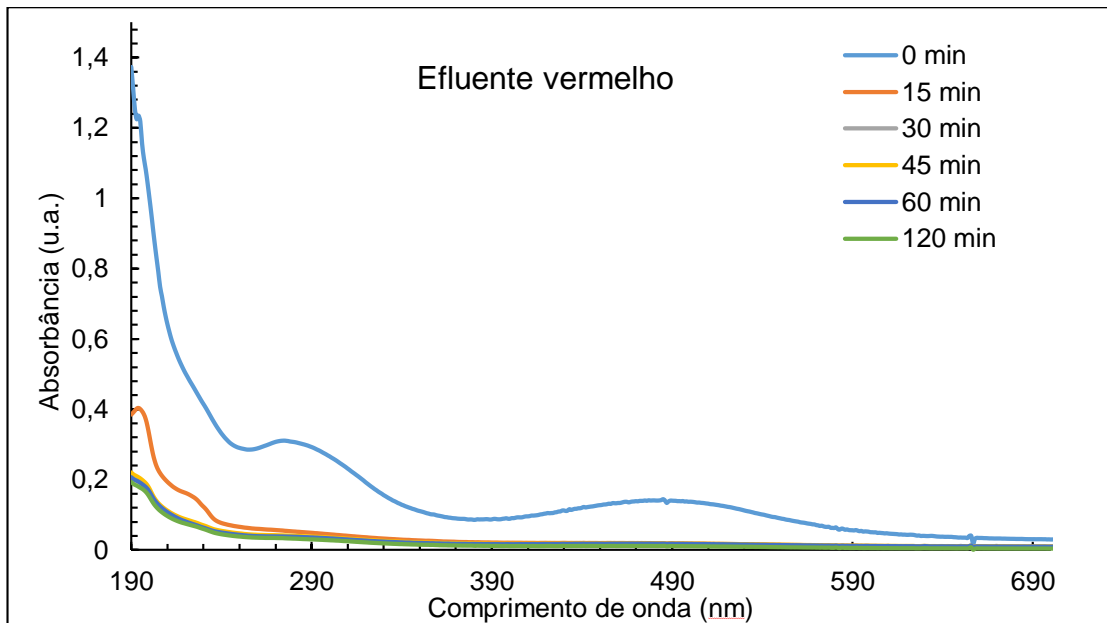


Figura 5.7 Espectro UV-VIS da amostra efluente vermelho durante fotólise.

Na Figura 5.8, estão apresentadas as amostras de coloração marrom. Observe a diminuição na intensidade da coloração em todas as amostras após a reação fotoquímica, porém o enxague mesmo tendo sua cor reduzida ainda apresentou elevada turbidez, o que pode ser atribuído a reação com o cabelo.

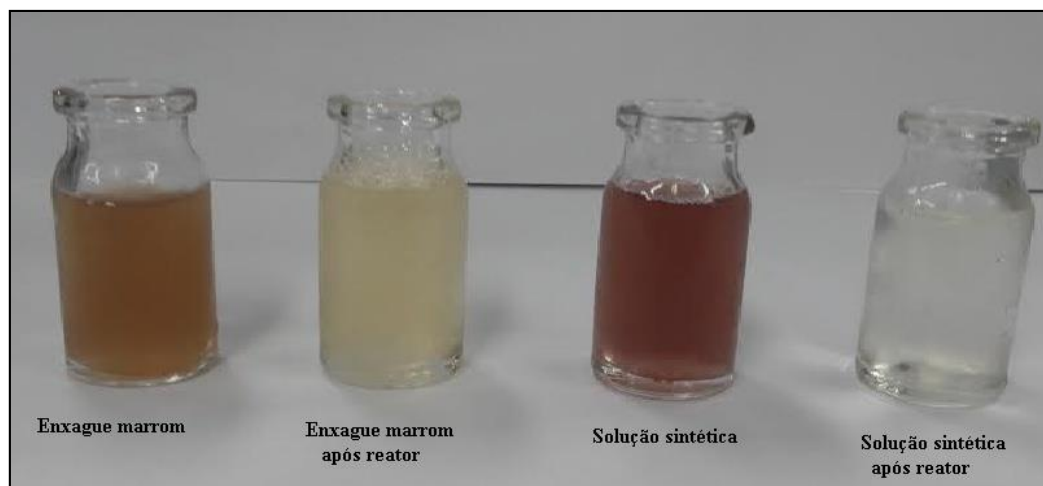


Figura 5.8 Amostras de efluente e solução sintética da coloração marrom antes e após fotólise.

Na Figura 5.9, observa-se a diminuição da coloração vermelha das amostras após a reação fotoquímica. As amostras de coloração vermelha mostram um efeito menor na diminuição da intensidade da coloração após fotólise, porém apresentam menor turbidez.



Figura 5.9 Amostras de efluente e solução sintética da coloração vermelha antes e após fotólise.

Analisando as Figuras 5.8 e 5.9 percebe-se visualmente que as amostras de efluente tanto da coloração marrom como da coloração vermelha apresentam maior turbidez que as soluções sintéticas de tintura preparadas. Isto pode ser explicado devido à reação da tintura com o cabelo, já que o efluente é resultado do produto que não fixou no cabelo e também da oleosidade do couro cabeludo. Além disso, a tintura

preparada em laboratório não é a mesma extraída do cabelo, pela água (Motz-Schalck e Lemaire, 2002).

Esse comportamento pode ser melhor compreendido por meio da variação de parâmetros físico-químicos monitorados no início e no término (2 h) do processo de fotólise.

A técnica mais utilizada para avaliar a eficiência do processo de degradação de compostos orgânicos é a determinação de carbono orgânico total (COT), porém diante da dificuldade em eliminar a espuma presente nas amostras devido a presença de surfactantes, o que inviabiliza o uso desta técnica, foi realizado o monitoramento de formação de CO₂ durante a fotólise.

A Figura 5.10 mostra os resultados de formação de CO₂ em uma amostra de água deionizada, em uma amostra do efluente marrom e a diferença entre as duas amostras, indicando o valor de CO₂ formado apenas pelo efluente durante a reação fotoquímica. Observa-se que houve formação de CO₂ com a concentração máxima no tempo de 75 minutos. Esse resultado é importante, pois indica que parte dos compostos orgânicos presentes na amostra de efluente marrom foram mineralizados durante a reação fotoquímica.

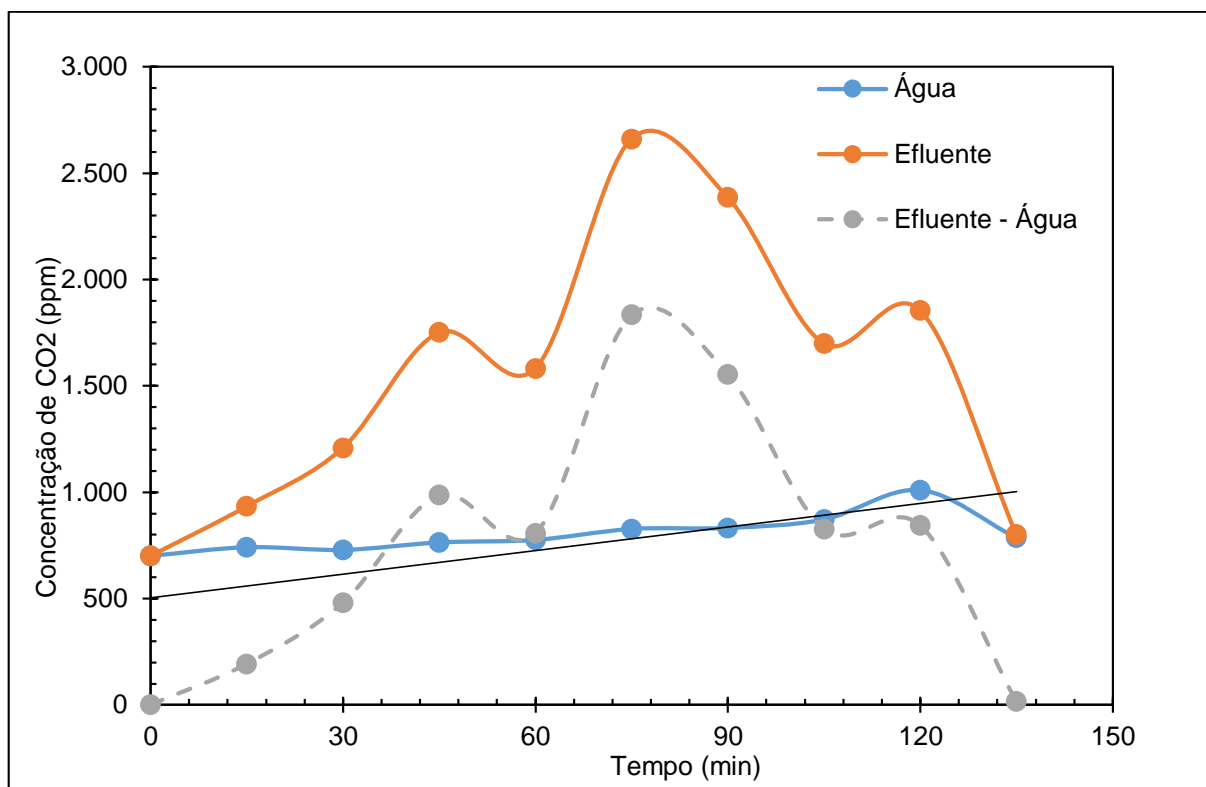


Figura 5.10 Monitoramento do perfil temporal da concentração de CO_2 no efluente marrom durante reação fotoquímica, coletadas no *headspace* do frasco pulmão e medidas por cromatografia gasosa.

O aumento na formação de CO_2 pode ser explicado pela quebra de moléculas orgânicas produzindo novas substâncias e também pela passagem de CO_2 , que antes estava na solução aquosa e que depois do processo fotoquímico é deslocado para a fase gasosa, em função de variações no meio reacional (pH, temperatura, força iônica).

5.3.4.1.2 Fotólise de efluentes de diferentes colorações

Como no experimento anterior, foi observado que os efluentes de enxague apresentam características bem diferentes da solução sintética preparada em laboratório, outras amostras de efluentes de diferentes tinturas foram analisadas. Este estudo foi realizado também para comparar o perfil de CO_2 durante o processo de fotólise nas diferentes tinturas.

Na Figura 5.11 podemos observar a diminuição na intensidade da coloração das amostras.

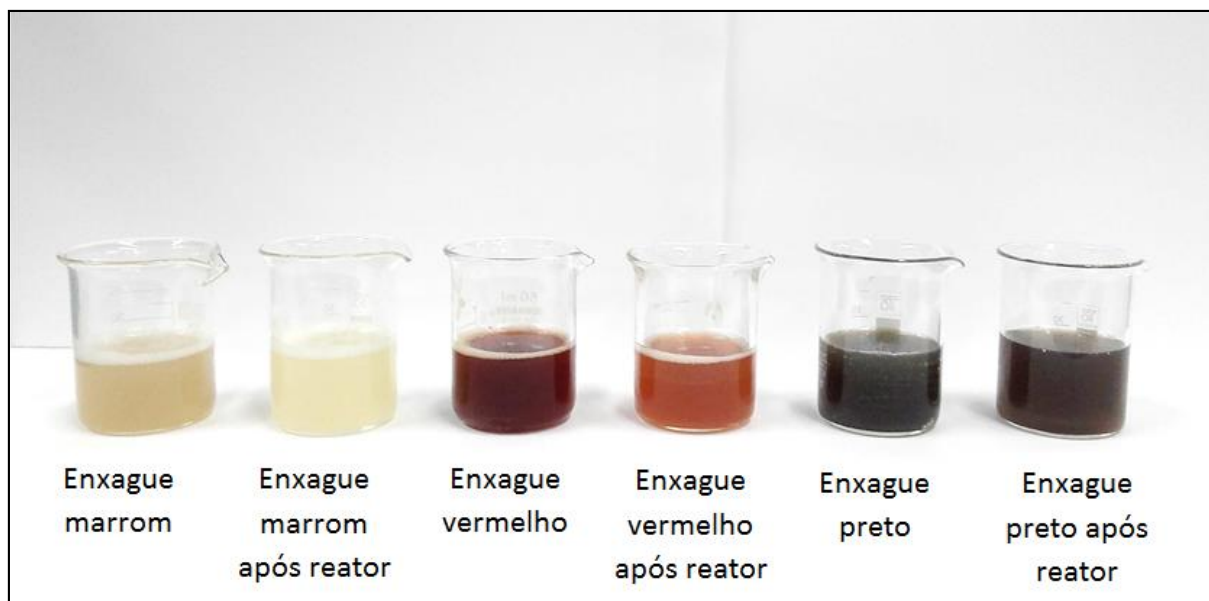


Figura 5.11 Efluentes de enxagues marrom, vermelho e preto antes e após processo de tratamento por fotólise.

Análises de pH, condutividade, turbidez, sólidos totais, absorvância na região do UV/Vis e DBO foram realizadas para os efluentes antes e após reação fotoquímica (Tabela 5.25).

Tabela 5.25. Resultados da caracterização das amostras de enxague de diferentes tonalidades antes e após o tratamento por fotólise,

Amostra	Tempo (h)	pH	Cond. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	DBO ($\text{mgL}^{-1} \text{O}_2$)	UV 254 nm	ST (mg.L^{-1})
Efluente marrom	0	7,66	234	1160	33	12,87	1624
	2	7,51	188	1220	124	9,06	880
Efluente preto	0	7,53	187	9880	1217	7,69	3330
	2	7,38	185	752	2058	4,99	2556
Efluente vermelho	0	8,22	558	2400	551	17,26	3289
	2	7,59	311	1330	4152	15,56	1848

A mineralização dos compostos orgânicos presentes foi avaliada através do CO_2 formado durante a reação fotoquímica, o qual foi analisado por GC-FID (Figura 5.12) e através da análise de carbono orgânico total – COT (Tabela 5.26).

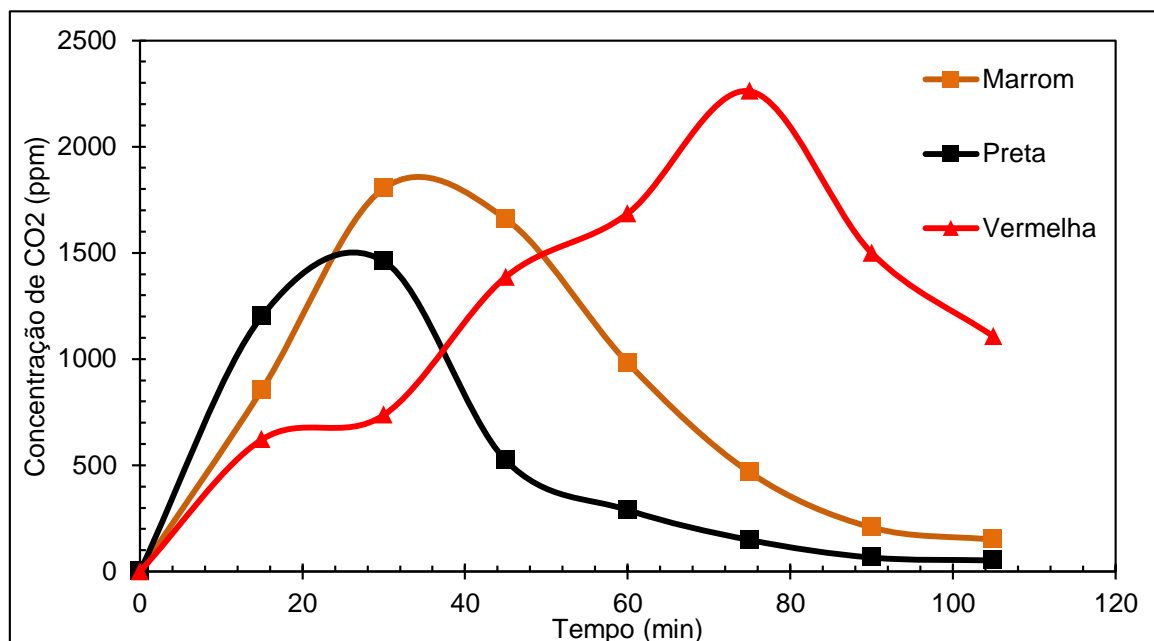


Figura 5.12 Monitoramento do perfil temporal de concentração de CO₂ nos efluentes durante reação fotoquímica, coletados no headspace do tanque pulmão e medidas por cromatografia gasosa.

Tabela 5.26. Resultados da taxa da mineralização dos efluentes marrom e vermelho antes e após o tratamento por fotólise, estimados pelo monitoramento da concentração de CO₂.

Amostra	COT (mg.L-1)	Varição (%)
Água torneira do salão	0,77	
Efluente marrom inicial	2425	
Efluente marrom final	1638	-32
Efluente vermelho inicial	5508	
Efluente vermelho final	2194	-60

Os resultados preliminares indicaram que os efluentes possuem alta complexidade, com substâncias possivelmente recalcitrantes, e o tratamento gerou a ruptura de compostos orgânicos que resultaram em aumento nos valores de DBO. Os valores de absorvância avaliados em 254 nm referente à matéria orgânica nas colorações marrom e preta reduziram em 30 e 35%, respectivamente, e na tintura vermelha a redução foi de apenas 10%, o que indica uma influência da composição de cada tintura no processo fotoquímico. Quanto ao comportamento inicial das amostras, todas apresentaram diminuição de pH, condutividade, turbidez, sólidos totais e COT, após duas horas. Estes resultados indicam que este método pode ser

uma alternativa como pré-tratamento de efluentes contendo tinturas, para posterior tratamento na estação de tratamento de efluentes municipal.

Conforme Reddy e Subrahmanyam (2012), devido à oxidação, a cadeia carbônica de um composto orgânico é gradualmente rompida formando moléculas de cadeias menores. O nível de carbono orgânico total do composto que sofre oxidação diminui pela liberação de óxidos de carbono (mineralização) e intermediários gasosos.

5.3.4.1.3 Fotólise em efluentes e solução de coloração marrom

O efluente marrom, escolhido por ser gerado a partir de uma tonalidade de tinta mais consumida foi caracterizado e submetido a fotólise por 60 minutos. É importante destacar as diferenças apresentadas nos parâmetros medidos no efluente marrom em cada coleta, o que confirma a necessidade de estudar o tratamento um efluente real em relação ao sintético, pois dependendo do tipo de cabelo, do tempo que estava sem pintar, da espessura, a reação de coloração é influenciada e com isso, o efluente também.

Foram também caracterizados efluentes da higienização dos cabelos antes da tinta e uma solução de tinta, solução sintética preparada a partir da tinta a ser aplicada na concentração 2 g.L⁻¹ (Tabela 5.27).

Tabela 5.27. Caracterização dos efluentes.

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	UV 254 nm	DBO ($\text{mgL}^{-1} \text{O}_2$)
Efluente Marrom	8,39	420	1554	13,9	1321
Efluente de higienização	7,28	132	302	0,366	951
Solução sintética	9,18	428	1946	1,67	460

Além da caracterização inicial, foi realizada análise de íons através de cromatografia iônica, a concentração de cátions está apresentada na Tabela 5.28 e a concentração de ânions está apresentada na Tabela 5.29.

Tabela 5.28. Concentrações de cátions nas amostras analisadas.

Amostras	Cátions (mg.L ⁻¹)				
	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Efluente marrom	20,27	72,15	2,24	1,82	8,8
Solução sintética	18,29	15,94	3,02	1,13	7,14
Lavagem cabelo	16,1	9,64	2,72	0,2	1,43

Com relação a análise de cátions, pode-se verificar que o cátion amônio apresentou uma concentração bem mais elevada no efluente marrom do que na solução sintética e no efluente de lavagem, o que pode indicar que a maior concentração no efluente marrom se deve às reações de oxidação que ocorrem entre a tintura e os cabelos, gerando subprodutos entre eles, derivados de amônio.

Tabela 5.29. Concentrações de ânions nas amostras analisadas.

Amostras	Ânions (mg.L ⁻¹)					
	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Sulfato
Efluente marrom	6,23	81,75	1,08	5,47	23,30	24,45
Solução sintética	2,94	30,18	ND	5,28	11,56	24,81
Lavagem do cabelo	2,06	17,24	1,28	3,45	11,52	14,35

A análise de ânions detectou valores próximos dos ânions nitrato e sulfato no efluente marrom e na solução sintética, já os ânions fluoreto, cloreto e fosfato apresentaram maiores valores no efluente marrom do que na solução sintética e no efluente de lavagem do cabelo.

O efluente marrom foi submetido à fotólise por um tempo menor (60 minutos) sendo avaliado em intervalos de 15 minutos (Tabela 5.30).

Tabela 5.30. Caracterização do efluente marrom durante fotólise.

Tempo (min)	pH	Cond. (µS.cm ⁻¹)	UV 254nm	CO ₂ (ppm)	Turbidez (NTU)
0	8,39	420	13,9	-	1554
15	7,52	450	2,03	987	20,2
30	7,43	468	1,85	1450	8,4
45	7,25	501	2,03	1722	22,3
60	7,25	475	1,96	1552	41

Analisando a Tabela 5.30 pode observar que o efluente marrom teve um pequeno aumento na condutividade de 13%, diminuição de 86% nos valores de absorvância referentes a matéria orgânica. Houve também diminuição de 97% nos valores de turbidez e aumento da concentração de CO₂ que pode estar relacionado a degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente, considerando a medida de CO₂ realizada na amostra de água nas mesmas condições (Figura 5.13).

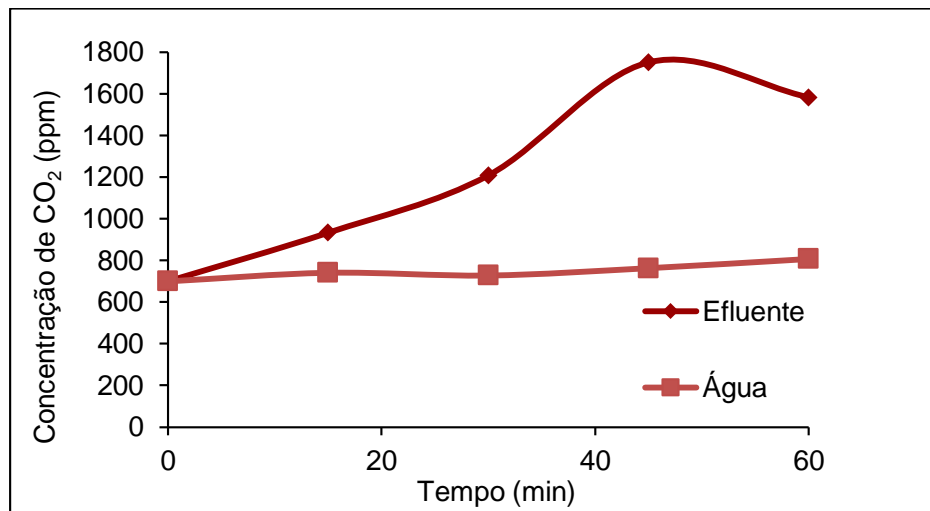


Figura 5.13 Monitoramento do perfil temporal de concentração de CO₂ no efluente marrom e na água durante reação de fotólise.

A Figura 5.14. apresenta imagens do efluente marrom bruto e coletadas durante a fotólise em intervalos de tempo 15, 30, 45 e 60 minutos, pode-se verificar a descoloração do efluente após o processo.

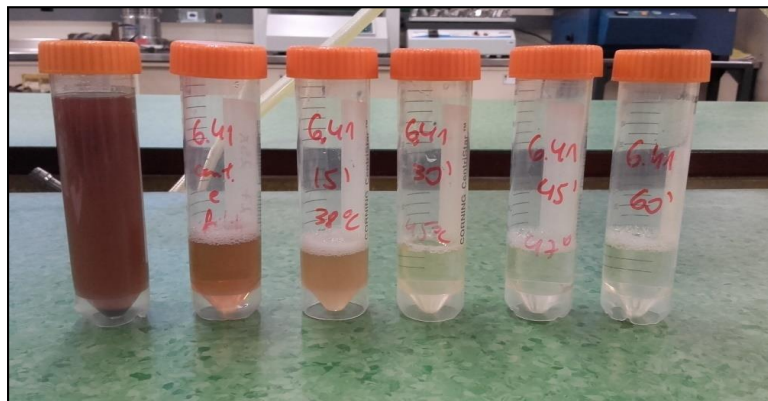


Figura 5.14 Monitoramento do perfil temporal de concentração de CO₂ no efluente marrom e na água durante reação de fotólise.

5.3.4.1.4 Estudo do efluente marrom em diferentes temperaturas

No processo de fotólise foi observado que a medida em que a reação ocorria, a temperatura do efluente também aumentava, formando maior quantidade de sólidos suspensos no recipiente que continha o maior volume de efluente (tanque pulmão). O aumento destes sólidos pode ser devido à reação de compostos intermediários que se formam durante a fotólise, com isso, surgiu a dúvida se isto interferia na eficiência da fotodegradação porque os sólidos poderiam bloquear a passagem da radiação no efluente líquido.

Diante da incerteza da eficiência da reação fotoquímica, se realmente estava ocorrendo ou se os resultados eram influência apenas da temperatura, foram realizados testes de aquecimento com o efluente marrom em diferentes temperaturas: 40, 60 e 80 °C por 60 minutos. A temperatura de 40 °C foi escolhida por ser inferior àquela atingida durante o experimento, 60°C foi escolhida ser a temperatura máxima medida no laboratório (55-60 °C), e 80 °C para se verificar se este aumento influenciaria o processo de clarificação do efluente (Figura 5.15).

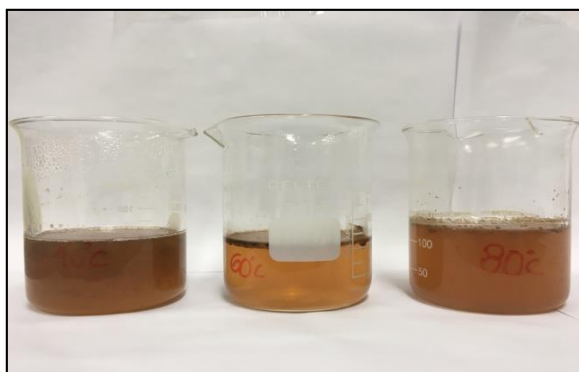


Figura 5.15 Efluente marrom após aquecimento a diferentes temperaturas: 40 °C, 60 °C e 80 °C.

O efluente aquecido a 40 °C não sofreu alteração significativa nas medidas de pH, condutividade e turbidez, em 60 °C formou precipitado enquanto a 80 °C ocorreu solubilização deste precipitado que foi se formando ao longo do tempo de 1 hora de aquecimento. Diante disso, foram realizadas caracterizações mais detalhadas nas temperaturas de 60 °C, 80 °C e na temperatura intermediária de 70°C. A Tabela 5.31 apresenta os valores para os parâmetros avaliados.

Tabela 5.31. Parâmetros avaliados para o efluente marrom bruto e submetido a diferentes temperaturas.

Amostra	pH	Cond. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	Sól. totais (mg.L^{-1})	Uv 254 nm	Uv 279 nm	Uv 413 nm	Uv 508 nm
Efluente bruto	6,02	409	893	2737	3,622	1,956	0,596	0,625
Aquecido a 40°C	5,93	421	845	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Aquecido a 60°C	6,57	531	458	567	2,311	1,731	0,425	0,386
Aquecido a 70°C	6,76	485	594	871	2,293	1,763	0,431	0,384
Aquecido a 80°C	6,68	471	946	640	2,416	1,869	0,51	0,452

n.a.: não analisado

Conforme Tabela 5.31, pode-se observar que o efluente submetido a temperatura de 70 °C e 80 °C sofreu alteração nos valores de pH e condutividade. Porém, o efluente aquecido a 60°C apresentou um aumento de 92% no valor de condutividade e reduziu em aproximadamente 89% o valor de turbidez. Com relação ao efluente aquecido a 80 °C pode-se verificar que os valores de condutividade diminuíram e de turbidez aumentaram em relação ao efluente tratado a 60°C, isto pode ter ocorrido porque no efluente aquecido em maior temperatura uma parte dos sólidos suspensos formados no aquecimento em 60 °C pareciam ter solubilizado modificando a aparência do efluente (Figura 5.15). Portanto, a temperatura de 60 °C foi escolhida para dar prosseguimento aos experimentos.

Para que fosse avaliada a eficiência da reação fotoquímica foi realizado um estudo com uma amostra de enxague marrom antes e após aquecimento a 60 °C (Figura 5.16).

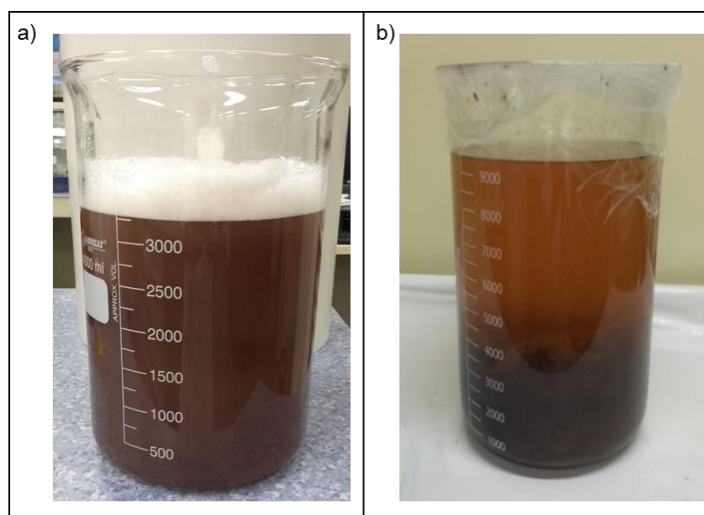


Figura 5.16 Efluente marrom bruto (a) e do efluente marrom aquecido (b) a 60 °C com a formação de sólidos e decantação.

Após aquecimento a 60 °C o efluente marrom foi filtrado e submetido a fotólise para verificar se ocorreria variação em seus parâmetros. Foi realizado monitoramento de formação de CO₂ através de cromatografia a gás, no tanque pulmão durante a fotólise do efluente marrom bruto e também do efluente aquecido previamente a 60 °C. O perfil dos efluentes está apresentado na Figura 5.17.

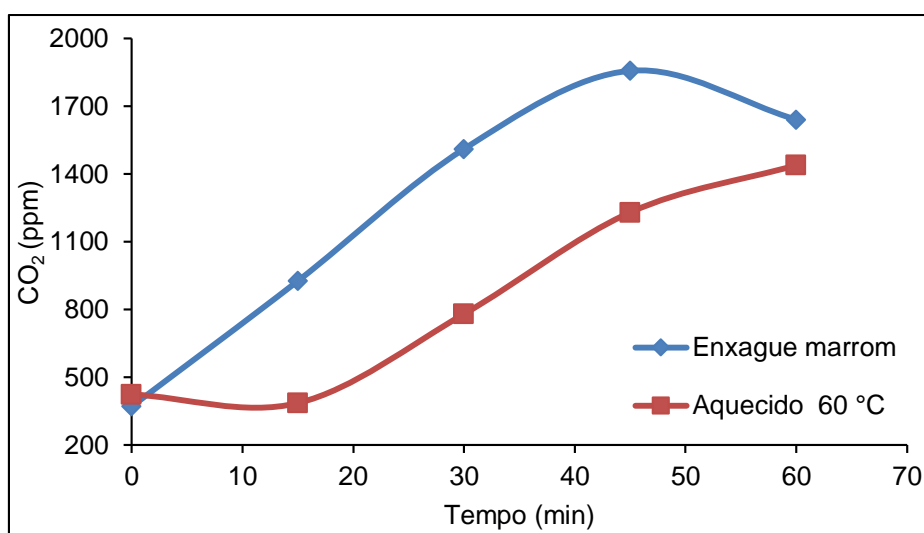


Figura 5.17 Monitoramento do perfil temporal de concentração de CO₂ no efluente marrom, com e sem pré-tratamento por aquecimento (60 °C), durante fotólise.

Pode-se observar que mesmo com aquecimento prévio o efluente marrom ainda gerou CO₂ durante a fotólise, indicando que apenas o aquecimento a 60 °C não

é suficiente para um processo de degradação. Verifica-se que o aparecimento do CO₂, no *headspace* do tanque pulmão, para o efluente previamente aquecido é retardado em 15 min em relação ao efluente não aquecido. Esse comportamento pode ser devido aos sólidos suspensos ou demais compostos presentes no efluente bruto que solubilizaram no processo de aquecimento prévio a fotólise.

A Figura 5.18 apresenta os espectros de absorção na região do Uv/vis (200 a 600 nm) do efluente marrom a temperatura ambiente (não aquecido) e após aquecimento a 60 °C. Pode-se observar a diminuição da absorbância em torno de 280 nm, e aumento acima de 300 nm no efluente aquecido a 60 °C que podem ser atribuídos a reações de oxidação dos anéis aromáticos substituídos presentes na tinta que estavam em excesso e não reagiram com o cabelo (Corbett, 1999).

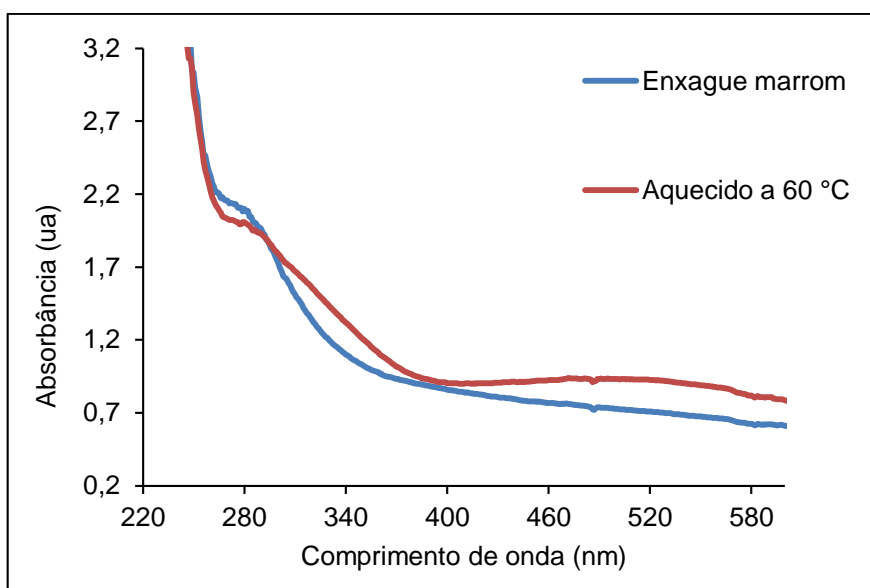


Figura 5.18 Espectro UV-vis da amostra de efluente marrom a temperatura ambiente e aquecido a 60 °C.

Os efluentes marrom bruto e aquecido a 60°C foram submetidos a fotólise por um tempo de 60 minutos para que fosse avaliada a diferença entre a fotólise direta no efluente bruto e a fotólise no efluente após tratamento térmico. Os resultados dos parâmetros avaliados estão apresentados na Tabela 5.32.

Tabela 5.32. Caracterizações do efluente marrom e aquecido a 60 °C, antes e após tratamento por fotólise por 60 min.

Amostra	pH	Cond. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	DBO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{O}_2$)	ST ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Surfactantes ($\text{mg MBAS}\cdot\text{L}^{-1}$)	UV (254 nm)	UV (279 nm)	UV (413 nm)	UV (508 nm)
Efluente bruto	8,36	420	1554	476	2243	85,2	13,95	10,4	4,18	3,59
Fotólise	7,25	475	41	113	1546	20,4	1,69	1,29	0,254	0,165
Aquecido a 60°C	8,13	744	159	-	-	70,1	3,66	2,84	1,28	1,30
Aquecido e submetido a fotólise	7,47	740	5,2	177	686	18	1,85	1,76	0,011	0,044

Analisando os valores obtidos para o efluente marrom após a fotólise, pode-se verificar que houve redução do pH tornando o efluente neutro, aumento de 13% no valor de condutividade, redução de aproximadamente 98% no valor de turbidez, redução de 76% da DBO, redução de 31% dos sólidos totais e redução da absorvância de 88% no comprimento de onda de 254 nm, 87% em 279 nm, 94% em 413 nm e 95,4% em 508 nm, o que indica a fotólise foi eficiente. Na determinação do teor de surfactantes foi observada uma diminuição de 76% na sua concentração. Com relação ao efluente marrom aquecido 60 °C, observa-se que ele apresentou redução de 90% na turbidez, redução de 74% nos valores de absorvância em 254 nm, 73% em 279 nm, 69% em 413 nm, 64% em 508 nm, aumento de 77% no valor de condutividade e o teor de surfactantes reduziu em aproximadamente 18% apenas sua concentração.

O efluente marrom pré-aquecido e submetido à fotólise também apresentou formação de precipitado durante o processo, ainda assim, a redução da turbidez foi acima de 99%, redução de 87% da absorvância em 254 nm, 84% em 279 nm, 99,7% em 413 nm, 98,8% em 508 nm e redução de 70% dos sólidos totais. Portanto, pode-se verificar que mesmo com a formação de precipitados comentada no estudo anterior e aumento de temperatura, a fotólise ocorreu nestes efluentes. O aquecimento prévio do efluente antes da fotólise favoreceu o aumento na condutividade e a diminuição de sólidos totais e turbidez, no entanto, os valores de absorvância em 254 nm que se referem a matéria orgânica e teor de surfactantes apresentaram valores próximos aos obtidos para o tratamento de fotólise do efluente bruto, além do valor de DBO que para este foi mais eficiente, o que pode indicar que o aquecimento do efluente antes do tratamento de fotólise não garantiria melhora significativa na eficiência do processo.

Também foi realizado o processo de fotólise em um intervalo de tempo de 120 minutos para que fosse avaliado a sua eficiência em tempos maiores do que 60 minutos, sendo que neste estudo também foi incluído o efluente de higienização. Os efluentes foram caracterizados pelas medidas de pH, condutividade, turbidez, medidas de absorvância no UV/Vis e teor de surfactantes (Tabela 5.33).

Tabela 5.33. Caracterizações do efluente marrom e efluente de higienização dos cabelos antes e após tratamento por fotólise por 2h

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turbidez NTU	Uv 254 nm	Surfactantes (mg MBAS.L ⁻¹)
Efluente bruto	6,68	265	522	5,1	50,65
Efluente após fotólise	6,35	482	5,14	4,0	15,23
Efluente higienização	5,96	258	244	0,91	987
Efluente higienização após fotólise	6,7	261	233	1,71	725

Na Tabela 5.33 observa-se que o pH do efluente marrom se mantém próximo da neutralidade, o valor de condutividade indica que aumentou 82% a concentração de íons em solução, isso indica possível dissociação de compostos iônicos presentes no efluente também, ionização dos compostos moleculares gerados pelo rompimento de moléculas pela fotodegradação. Os valores de turbidez apresentaram redução de 99% após fotólise e os resultados da medida de absorvância no comprimento de onda de 254 nm apresentaram redução referente à matéria orgânica de 22% na fotodegradação.

O teor de surfactantes no efluente marrom reduziu em 70% sua concentração após fotodegradação enquanto o efluente de higienização reduziu em 36% o teor de surfactantes. Esta dificuldade em reduzir o teor de surfactantes no efluente de higienização indica a necessidade do tratamento deste tipo de efluente, tendo em vista que não só em processos de coloração, mas qualquer hidratação e corte realizados nos salões de beleza realizam o processo de higienização dos cabelos com grandes quantidades de xampus e condicionadores que apresentam elevadas concentrações de surfactantes para produzir espuma.

O efluente de higienização apresentou um aumento de 88% na medida de absorvância em 254nm referente à matéria orgânica. Isto pode ser explicado pelo fato

de o cabelo apresentar sujidade aderidas pela poeira do ambiente e pela oleosidade característica de cada tipo de cabelo. Com a redução da concentração de surfactantes após o processo de fotólise pode ter ocorrido rompimento de moléculas que formavam a espuma e conferem então uma cor esbranquiçada ao efluente explicando o aumento da cor.

O aumento do tempo de fotólise não apresentou um desempenho significativo que justifique deixar o efluente por mais tempo em contato com o reator e gerando mais custos com relação aos gastos com energia e ainda, considerando um processo de tratamento descentralizado, isto também dificultaria a logística do processo.

5.3.4.1.5 Fotólise em diferentes pHs

Este estudo foi realizado para avaliar se o ajuste de pH seguido por fotólise poderia melhorar a qualidade do efluente, visto que, pensando em um tratamento descentralizado, este procedimento seria de fácil execução. O efluente teve o pH modificado para avaliar possíveis alterações tanto em meio ácido, quanto básico, considerando que o efluente bruto se encontra próximo da neutralidade (Tabela 5.34).

Tabela 5.34. Caracterizações do efluente marrom em diferentes pHs durante o processo de fotólise.

Amostra	pH	Cond. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Turbidez (NTU)	Sól. totais (mg.L^{-1})	UV 254 nm	UV 279 nm	UV 413 nm
Efluente bruto	6,81	255	758	2,396	1,7702	0,556	0,4218
E. bruto pH 9,0	9,00	253	827	1,9301	1,2492	0,3228	0,3444
5 min	8,65	228	715	1,7591	1,2491	0,381	0,3708
15 min	8,71	253	655	1,7909	0,9587	0,151	0,07558
30min	8,6	278	605	1,6706	1,1087	0,2269	0,1587
45 min	8,58	258	494	1,3616	0,883	0,1324	0,07655
60 min	8,55	296	419	1,4677	0,9587	0,151	0,07558
Efluente bruto	6,81	255	758	2,396	1,7702	0,556	0,4218
E. bruto pH 3,0	3,03	335	1066	2,5564	1,9303	0,8328	0,6527
5 min	3,39	345	781	2,4975	1,8277	0,7401	0,5864
15 min	3,21	345	805	2,0945	1,5124	0,5788	0,4623
30min	3,21	349	760	2,7991	2,0528	0,8882	0,693
45 min	3,43	317	751	2,3813	1,7365	0,6801	0,5161
60 min	3,48	320	724	2,8007	2,0947	0,8971	0,6942

Conforme os resultados apresentados na Tabela 5.30, pode-se observar que o efluente em pH básico não alterou significativamente os valores de pH e consequentemente de condutividade ao longo de processo de fotólise, enquanto houve redução de 44% da turbidez, 38% de sólidos totais, 45% do valor de absorvância em 254 nm, 72% em 279 nm e 82% em 413 nm, em relação ao efluente bruto. Estes valores podem estar relacionados ao fato de que inicialmente quando a tintura é preparada, o pH é alcalino devido à mistura da emulsão contendo amônia para que ocorra a reação de oxidação da tintura com o cabelo e, consequente, formação da cor. Então intermediários de tintura que não reagiram ou subprodutos que podem ter se formado na reação acabaram reagindo com a adição de mais base para aumento do pH.

Analisando o efluente em pH ácido, pode-se verificar que o meio ácido interferiu negativamente na eficiência do processo de fotólise e consequentemente a qualidade do efluente. O pH baixo pode ter provocado o deslocamento de equilíbrio da reação, ocasionando rompimento de moléculas e formação de ácidos carboxílicos de cadeias menores que intensificam a coloração do efluente, observado pelo aumento das absorvâncias em todos os comprimentos de onda medidos.

Quando comparado com o processo de fotólise em pH natural (Tabela 5.29), pode-se observar que as alterações de pH nos efluentes não resultaram em melhor eficiência no tratamento de fotólise, pois o ajuste em pH básico embora tenha reduzido os teores de sólidos totais, turbidez e absorvâncias em relação aos comprimentos de onda característicos das substâncias presentes no efluente, estes não foram melhores que os resultados encontrados para o efluentes bruto. O que pode indicar que o pH mais próximo da neutralidade pode contribuir para a eficiência no tratamento de fotólise deste tipo de efluente. Portanto, a fotólise apresenta a vantagem de não necessitar ajuste de pH no efluente antes do tratamento.

6. CONCLUSÕES

Durante a observação realizada nos salões de beleza foi verificada a ampla variedade de serviços e conseqüentemente, que muitos compostos orgânicos utilizados nestes estabelecimentos são lançados diretamente como efluente doméstico, sem nenhum tratamento prévio. Além disso, foi observada a falta de controle em relação ao consumo médio de água e o número de serviços e clientes para que fosse realizada uma estimativa mais coerente do volume de efluentes gerado.

Dos processos de tratamento avaliados, no estudo de adsorção do efluente marrom com o carvão ativado na concentração de 5 mgL^{-1} sob agitação, durante 60 minutos apresentou melhores resultados em relação ao efluente aquecido em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos. A adsorção a temperatura ambiente reduziu em 95 % a turbidez, 85 % a absorvância em 254 nm e em 279 nm, 79% a redução no comprimento de onda em 413 nm e 82% no comprimento de onda de 508 nm. O estudo do carvão ativado com efluente em temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziu em 90% a turbidez, 76 % da absorvância em 254 nm e em 279 nm, 64% de redução no comprimento de onda em 413 nm e 67% no comprimento de onda de 508 nm.

Comparando os processos Fenton e foto-Fenton para o efluente marrom em um intervalo de tempo de 60 minutos, verificou-se que melhores resultados foram no foto-Fenton com redução de 99,9% da turbidez, redução de 84% nos valores de absorvância para os todos comprimentos de onda analisados (254, 279, 413 e 508 nm). A taxa de mineralização do efluente marrom foi de 44% para o processo foto-Fenton e de 38% para o processo Fenton.

No processo de ozonização, os resultados mais eficientes foram atingidos com o efluente marrom diluído na concentração de 20% e com a adição de solução, que

reduziram em 72% os valores de turbidez, valores de DBO foram inferiores ao valor máximo permitido segundo resolução do CONSEMA resolução nº 355 de 2017 de 120 mg L^{-1} e taxa de mineralização de 39,8%. Porém, em testes com concentração de efluente de 25% a adição do antiespumante interferiu na eficiência e na qualidade do efluente desejado.

Nos processos de fotólise realizados com efluente marrom em comparação com outras colorações, como vermelho e preto, verificou-se que o efluente vermelho foi o que apresentou maior taxa de mineralização de 60% estimada pela medida da produção de CO_2 . Este resultado pode estar relacionado à composição dessa tintura que embora não apresente sua formulação detalhada, é a que apresenta maior dificuldade no processo de tingimento. Isso ocorre porque a coloração formada é intensa, mas o excesso não sai totalmente no primeiro processo de enxague e sim gradativamente em todos os processos de lavagem. Com isso, o efluente vermelho poderia estar menos concentrado em relação a presença de compostos orgânicos, resultando em uma maior taxa de degradabilidade.

Na comparação da fotólise do efluente marrom bruto com o efluente aquecido 60°C foi observado que o efluente aquecido contribuiu para diminuição de parâmetros como turbidez e valores de absorvância em todos os comprimentos de onda analisados. Porém, não foram tão significativos em todos os efluentes submetidos a aquecimento, indicando que os resultados podem estar relacionados às características do efluente, por exemplo, uma coloração aplicada em cabelos curtos terá mais excesso de tintura no efluente do que uma coloração aplicada em cabelos longos devido às reações ocorridas no cabelo.

Analisando os valores obtidos para o efluente marrom após a fotólise, pode-se verificar que houve redução do pH tornando o efluente neutro, aumento de 13% no valor de condutividade, redução de aproximadamente 98% no valor de turbidez, redução de 76% da DBO, redução de 31% dos sólidos totais e redução da absorvância de 88% no comprimento de onda de 254 nm, 87% em 279 nm, 94% em 413 nm e 95,4% em 508 nm, o que indica a fotólise foi eficiente. Considerando um sistema de tratamento instalado diretamente no lavatório de salões de beleza, a água aquecida contribuiria para a eficiência de um tratamento como a fotólise, mas pode-se perceber

a redução dos parâmetros avaliados mesmo com o efluente em temperatura ambiente.

O teor de surfactantes no efluente marrom reduziu em 70% sua concentração após fotólise e o aquecimento reduziu em 57%, já o efluente de higienização reduziu em 36% o teor de surfactantes. Isto pode ser explicado pelo fato de o cabelo apresentar sujidades aderidas pela poeira do ambiente e também pela oleosidade característica de cada tipo de cabelo. Com a redução da concentração de surfactantes após o processo de fotólise pode ter ocorrido rompimento de moléculas que formavam a espuma e conferem então uma cor esbranquiçada ao efluente explicando o aumento da cor. Alterações no pH e aumento do tempo de fotólise no efluente não mostraram resultados significativos, o que indica que o processo pode ocorrer em pH natural, que normalmente é próximo à neutralidade e por um tempo de 60 minutos.

Considerando os resultados apresentados para os processos oxidativos avaliados, o processo de adsorção, o processo foto-Fenton e o processo de fotólise, com tempos de reação de 60 minutos, mostraram-se eficientes indicando a viabilidade de tratar estes efluentes complexos. No entanto, pensando na possibilidade de um sistema descentralizado, isto é, um sistema que pudesse ser instalado no próprio salão de beleza, como por exemplo, adaptado ao lavatório, o processo de fotólise pode ser considerado o mais simples em termos de necessidade de reagentes e de um maior monitoramento como controle de pH por exemplo. Além disso, o tempo de tratamento também pode ser otimizado, visto que os experimentos foram realizados com o efluente concentrado para simular sua condição mais crítica.

É importante ressaltar que os efluentes possuem composições diversas, e os reagentes utilizados na formulação podem degradar ao mesmo tempo ou até podem atuar como interferentes. A partir dos resultados apresentados, considerando as variabilidade de produtos utilizados nos salões de beleza e o número salões existentes, foi possível observar a importância e necessidade de estudos em relação à técnica de amostragem destes efluentes, métodos de análise e rota de degradação devido à sua complexidade. Portanto, os processos estudados neste trabalho indicaram a viabilidade em diminuir o impacto causado por estes efluentes podendo

atuar como um tratamento prévio dos mesmos antes do lançamento como esgotos domésticos comuns.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIHPEC – Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. Disponível em <<https://abihpec.org.br>>. Acesso em 30 novembro 2017 e 10 de dezembro de 2018.

ABRUZZI, R. C., DA COSTA, B. M., BONETTI, B., PIRES, M. J. R., SILVA, R., Analysis of Alternative Materials for Collection and Storage of Greenhouse Gases. Poster session presented at the XIV Brazil MRS Meeting (SBPMat), Rio de Janeiro, Brazil, 2015.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 4, p. 264-273, 2005.

AHMAD I., AHMED S., ANWAR Z., A.S. MUHAMMAD, S. SIKORSKI. Photostability and Photostabilization of Drugs and Drug Products. **International Journal of Photoenergy**, p. 1 – 19, 2016.

AHMAD R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). **Journal of Hazardous Materials**. v.171, p. 767–773, 2009.

AJUZIE, C. U., OSAGHAE B. A. The bacterial and physico-chemical properties of hair salon wastewater and contaminated soil in Benin metropolis. **African Journal of Biotechnology**.v. 10 (11), p. 2066-2069, 2011.

AL-DEGS, Y. S., EL-BARGHOUTH, M. I., EL-SHEIKH, AMJAD, H., WALTER, G. M.; Effect of solution pH, ionic strength and temperature on adsorption of reactive dyes on activated carbon, **Dyes and Pigments**, v.77, p.16-23, 2008.

ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters: a review, **Environmental Technology**, v. 22, p. 409-427, 2001.

ANDRADE, A et al. Propostas de Melhoria Segundo a Ótica do Sistema de Gestão Ambiental: O caso de um Salão de Beleza Norterriograndense, IX Congresso Nacional de Excelência em Gestão, 2013.

APHA, A. P. H. A. Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. 20th. Ed. Washington, DC: APHA, 1999.

AQUINO NETO, S; MAGRI, T. C; SILVA, G. M; ANDRADE, A. R. Tratamento de Resíduos de Corante por Eletrofloculação: Um Experimento para Cursos de Graduação em Química. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BARTOLOMEU M., NEVES M. G. P. M. S., FAUSTINO M. A. F., ALMEIDA A. Wastewater chemical contaminants: remediation by advanced oxidation processes **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 17, p.1573 – 1598, 2018.

BEDIN, VALCINIR. Escova progressiva e alisamentos. *Cosmetic & Toiletries*. v 20(2):36, 2008.

BERNARD A. Consumption of hair dye products by the French women population: Usage pattern and exposure assessment. **Food and Chemical Toxicology**. v. 88, p 123-132, 2016.

BESSEGATO G. G. et al. Assessment of several advanced oxidation processes applied in the treatment of environmental concern constituents from a real hair dye wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, p 2794-2802, 2017.

BLANCO J. et al. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. **Desalination**, n. 286. p. 394-399. 2012.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, L. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 448–454, 2009.

BOWERS F, COLE K, HOFFMAN J. Characterizing Beauty Salon wastewater for the purpose of Regulating Onsite Disposal Systems. New Jersey Department of Environmental Protection. New Jersey, p. 5, 2002.

BOXALL A. B. A. et al. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: What are big questions? **Environmental Health Perspectives**. v. 120, n. 9, p. 1221-a363, 2012.

BRILLAS E., MARTINEZ-HUITLE C. Decontamination of wastewater containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: An update review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 603-643, 2015.

BRYANT I. M., TETTEH-NARH R. Using Slow Sand Filtration System with Activated Charcoal Layer to Treat Salon Waste Water in a Selected Community in Cape Coast, Ghana. **J Adv Chem Eng**, v. 5, n. 4, p. 1-8, 2015.

CARVALHO, C. B. **Degradação e Mineralização do corante Acid Black 210 por Processos Oxidativos Avançados**. Porto Alegre. 2016. 45 p. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

CONAMA – Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, Dispõe sobre as Condições e Padrões de Lançamentos de Efluentes. Diário Oficial da União. Brasília. 2011. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em 20 dezembro 2018.

CONSEMA – Resolução nº 355 de 13 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

CORBETT, J.F. An historical review of the use of dye precursors in the formulation of commercial oxidation hair dyes. **Dyes Pigm.** v. 41, p. 127-136, 1999.

CORBETT, J.F. Hair Colorants: Chemistry and Toxicology, Micelle Press, England, 1998.

DONG M. M., TRENHOLM R., ROSARIO-ORTIZ F.L. Photochemical degradation of atenolol, carbamazepine, meprobamate, phenytoin and primidone in wastewater effluents, **Journal of Hazardous Materials**. v. 282, p. 216–223, 2015.

EDDY, M. **Wastewater Engineering**. Ed. Mc Graw Hill. 2003.

ESPEJO, A., AGUINACO, A., AMAT, A., BELTRÁN, F. Some ozone advanced oxidation processes to improve the biological removal of selected pharmaceutical contaminants from urban wastewater. *J. Environ. Sci. Health A* 49, 410–421, 2014

EVGENIDOU, E. N., KONSTANTINOOU, I. K., LAMBROPOULOU, D. A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*. V. 505, p. 905 – 926, 2015.

FICHEUX A. S. et al. Probabilistic assessment of exposure to nail cosmetics in French consumers. *Food and Chemical Toxicology*, v 66, p. 36-43, 2014.

FRANÇA, S. A. et al. Types of Hair Dye and Their Mechanisms do Action. *Cosmetics*, V. 2, p. 110 – 126, 2015.

GHOSH, P.; Sinha, A.K. Hair colors: Classification, chemistry and a review of chromatographic and electrophoretic methods for analysis. *Anal. Lett.* v 41, p. 2291–2321, 2008.

GOUVÊA M. M., LIMA G. S., NETO A. A. S., PEREIRA NETTO A. D., MARQUES F. F. C. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré-tratamento de amostras. *Química Nova*, v. 37, n. 2, 337-343, 2014

GUERRA-TAPIA A., GONZALEZ-GUERRA E. Hair Cosmetics: Dyes. *Actas Dermo-Sifiliográficas* (English Edition), v. 105, n. 9, p. 833-839, 2014.

HALAL, J. Hair Structure and Chemistry Simplified, 5th ed.; Milady Publishing Company: New York, NY, USA, p. 304. 2011.

HOLLUND B. E. , MOEN B.E. Chemical Exposure in Hairdressers Salons: Effect of Local Exhaust Ventilation. *Ann occup Hyg.* v. 42 (4), p. 277-281, 1998.

HUEBER-BECKER F. et al. Human systemic exposure to a [¹⁴C]-paraphenylenediamine containing oxidative hair dye and correlation with in vitro percutaneous absorption in human or pig skin. **Food and Chemical Toxicology**. v 42, p. 1227–1236, 2004.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓLEK, M.; NAWROCKI, J. **Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 46, p. 639–669, 2003.

KATSUMATA, C. P. Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida. São Paulo. 2014. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2014.

KIM K. , KABIR E. , JAHAN S. A. The use of personal hair dye and its implications for human health. **Environment International** 89–90, p. 222–227, 2016.

KIM I., TANAKA H. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. **Environment International** 35, 793–802, 2009.

KOUTROS S., SILVERMAN D.T., BARIS D., ZAHM S.H., MORTON L.M., COLT J.S., HEIN D.W., MOORE L.E., JOHNSON A., SCHWENN M., CHERALA S., SCHNED A., DOLL M. A., ROTHMAN N., KARAGAS M. R. Hair dye use and risk of bladder cancer in the New England bladder cancer study. **Int .J Cancer**. v. 129 (12),p. 2894-2904, 2011.

KUNZ A., PERALTA-ZAMORA P., DURÁN N., MORAES S. G. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25(1), p. 78-82, 2002.

LYNCH, B. S.; DELZELL, E. S.; BECHTEL, D. H.; **Regul. Toxicol. Pharmacol.** v 36, 198, 2002.

MAIFADI S., MHLANGA S. D., NXUMALO E. D., MOTSA M. M., KUVAREGA A. T. Analysis and pretreatment of beauty hair salon wastewater using a rapid granular

multimedia filtration system. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, 101050, p. 1-7, 2020.

MAITI S., SINHA S. S., SINGH M. Microbial decoloration and detoxification of emerging environmental pollutant: Cosmetic hair dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v 338, p. 356-363, 2017.

MARMITT S., PIROTTA L. V., STÜLP S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MELLO S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v 32, n 1, p. 188-197, 2009.

MORAIS L.C et al. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define the process. **Water Res.**, 33(4), p. 979- 988, 1999.

MOREL, O.J.X.; CHRISTIE, R.M. Current trends in the chemistry of permanent hair dyeing. **Chem. Rev.**, v 111, p. 2537–2561,2011.

MOTZ-SCHALCK, L.; LEMAIRE, J. Photochemical and thermal modifications of permanent hair dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 147, 225–231, 2002.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R. e AMORIM, M. T. S. P. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n.5, p. 900-904, 2012.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 27-42, 2010.

NKANSAH M. A., OPOKU F., EPHRAIM J. H., WEMEGAH D. D., TETTEH T. L. M. Characterization of Beauty Salon Wastewater from Kwame Nkrumah University of Science and Technology, Kumasi, Ghana, and Its Surrounding Communities. **Environmental Health Insights**, v. 10, p. 147-154, 2016.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ A. G., SILVA M. R. A.; VILLA R. D. e OLIVEIRA M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOHYNEK G. J., ANTIGNAC , RE T, TOUTAIN H. Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. **Toxicology and Applied Pharmacology** v. 243, p. 239–259, 2010.

OLIVEIRA C. A. S. Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando led uv. Campinas. 2013. 81 p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia. Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas.

OLIVEIRA R. A. G., ZANONIB T. B., BESSEGATO G. G., OLIVEIRA D. P., UMBUZEIRO G. A., ZANONIA M. V. A química e toxicidade dos corantes de cabelo. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p.1037-1046, 2014.

PAPAGEORGIU, A.; STYLIANOU, S. K.; KAFFES, P.; ZOUBOULIS, A. I.; VOUTSA, D. Effects of ozonation pretreatment on natural organic matter and wastewater derived organic matter – Possible implications on the formation of ozonation by-products, **Chemosphere**. v. 170, p. 33-40, 2017.

PAVITHRA K. G., SENTHIL KUMAR P., JAIKUMAR V., SUNDAR RAJAN P. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, n. 1–19, 2019.

PUYOL D. et al. Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n 2–3, p 1059-1065, 2011.

PENITSKY, D. J. Coagulation 101. Em: Proceedings, Technology Transfer Conference, Universidade de Calgary, Alberta, Canadá, 2003.

REMUCAL C. K. , MANLEY D. Emerging investigators series: the efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. **Environmental Science: Water Research Technology**, v. 2, p. 565 – 579, 2016

RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., FERRO-GARCÍA, M., PRADOS-JOYA, G., OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**. v. 93, p. 1268–1287, 2013

ROBBINS, C. R.; Chemical and Physical Behavior of Human Hair, 5th ed., Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2012.

ROCHA, WELCA D. da. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. Dissertação (Programa de pós graduação do departamento de Engenharia Mineral da Escola de Minas) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

SANTOS, F. A. **Desempenho e conformidade de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de cromo de efluente industrial de galvanoplastia**. Porto Alegre. 2013. 241 p. Tese. Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

SCHMIDTS, T.; DOBLER, D.; SCHLUPP, P.; NISSING, H.; GARN, H.; RUNKEL, F. Development of multiple W/O/W emulsions as dermal carrier system for oligonucleotides: Effect of additives on emulsion stability. **International Journal of Pharmaceutics**, v.398, p.107-113. 2010.

SEBRAE Como montar um salão de beleza. Minas Gerais. 2013.

SEBRAE GESTÃO AMBIENTAL Relatório Consolidado. Projeto Salão de Beleza-Redução de Desperdício e Eficiência Energética. Brasília.2007.

SILVA, S.W. et al. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 282, p.241-248, 2015.

SMIC – Secretaria Municipal da Produção, Indústria e Comércio. Disponível em <www2.portoalegre.rs.gov.br/smic/> Acesso em 16 janeiro 2019.

SODRÉ E. D., CORREA S. M., ARBILLA G., MARQUES M. Principais carbonilas no ar de locais públicos no Rio de Janeiro. **Química Nova**. v. 31, n. 2, p. 249-253, 2008.

SOUZA, N. F. DE O.; NETO, J. L. S. Caracterização do potencial poluidor por salões de beleza em Palmas-TO. **FACTO**. p. 1–12, 2009.

STRADA, Débora Camargo. Proposta de licenciamento ambiental para salões de beleza no município de Porto alegre – RS.UFRGS, 2018.

TAKKOUCHE B. ETMINAM M., MONTES-MARTINEZ A. Personal use of hair dyes end risk of câncer: a meta analysis. **Jama**, v. 293(20), p. 2516-2525, 2005.

TIBURTIUS E. R., SCHEFFER E. W. Triclosan: Destino no meio ambiente e perspectivas no tratamento de águas de abastecimento público. **Revista Virtual de Química**, v. 6 (5), p. 1144-1159, 2014.

VASQUES A. R., SOUZA S. M. A. G. U., WEISSENBERG L., SOUZA A. A. U., VALLE J. A. B. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Eng.Sanit. Ambient**, v 16 (3), p. 245 – 252, 2011.

VLACHOGIANNI T; VALAVANIDIS A. Pharmaceuticals and Personal Care Products As Contaminants in the Aquatic Environment. **Pharmakeftiki**. v. 25(I), p. 16-23, 2013.

WIJANNARONG, S. et al. Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process. **APCBEE Procedia**, v. 5, p. 279–282, 2013.

WILKINSON J. B., MOORAE R. J., 1990. Cosmetología de Harry. Madrid: Ediciones Diaz de Santos, p. 1039, 1990.

ZAHM S. H. et al. Use of hair coloring products and the risk of lymphoma, multiple myeloma and chronic lymphocyt leucemia. **American Journal of Public Health**. v 82 (7): p. 990-7. 1992.

ANEXOS

Anexo 1: Material elaborado e entregue nos salões de beleza (frente)

Nos salões de beleza, o convívio e a manipulação de produtos químicos fazem parte do cotidiano dos profissionais. A química está presente nos esmaltes, tintas, descolorantes, fixadores, solventes que são retirados com água ou com auxílio de solventes. Além disso, ocorre a geração de agentes poluidores como: resíduos químicos lançados em rede de esgoto (classificados como efluentes) e a grande quantidade de descarte de materiais recicláveis sem a devida separação.

Muitos clientes têm se preocupado com estas questões e buscado salões de beleza que tenham incorporado atitudes de "beleza sustentável" em suas atividades.

Dentre elas:

- consumo de tinturas orgânicas (sem amônia),
- uso de produtos com refil,
- redução do consumo de água;

Este material apresenta os principais resíduos gerados em salões de beleza. A identificação pode ser o primeiro passo para pensar melhor em uma forma de reduzi-los.

Projeto:

Avaliação do Impacto ambiental e potenciais tratamentos em efluentes de salões de beleza.

Laboratório:

Laboratório de Química Analítica e Ambiental – LQAmb – PUCRS

Contato:

jaqueline.cavalheiro@acad.pucrs.br

Fonte: Sustentabilidade no Salão de Beleza: Desafios e Vantagens – Brasília: Sebrae, 2015. 42 p.

Você já pensou no impacto que seu salão de beleza tem no meio ambiente?



A preocupação com a **sustentabilidade** tem levado muitos profissionais a mudança de atitudes que além de contribuírem para a preservação do meio ambiente podem aumentar o lucro do salão.

Anexo 2: Material elaborado e entregue nos salões de beleza (verso)

Principais resíduos e efluentes gerados em salões de beleza



Recepção

Copos descartáveis, espátulas, papéis, papelão.

Manicure e pedicure

Esmaltes, removedores, lixas, algodão, cutículas, unhas, pele, luvas, sacos plásticos para pés e mãos.





Cozinha

Embalagens plásticas, sobra de alimentos.

Lavatório

Cabelos, resíduos de xampu, condicionador, tinturas, descolorantes, produtos de escovas progressivas e de alisamento.



Tintura

Frascos de tintas, descolorantes e alisantes, papel alumínio contaminado com tinta, embalagens secundárias, luvas, embalagens de xampu, condicionador e hidratantes capilares.



Corte de cabelo

Cabelos, lâminas de navalha, luvas, máscara.





Lavanderia

Embalagens de produtos de limpeza como sabão em pó e amaciante.

Sala de depilação

Luvas, lençol descartável, ceras, agulhas.



Banheiros

Papéis toalhas e papéis higiênicos. Além dos efluentes provenientes dos vasos sanitários.



Sala de estética

Luvas, lençol descartável, embalagens de produtos.



Legenda de cores: resíduo biológico; resíduo químico; resíduo reciclável e resíduo perfuro-cortante.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br