

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE TECNOLOGIA EM QUÍMICA AMBIENTAL**

VALÉRIA POTIER MICOLICHI

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES DE
CENTROS ESTÉTICOS ATRAVÉS DE PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
SETEMBRO/2013**

VALÉRIA POTIER MICOLICHI

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES DE
CENTROS ESTÉTICOS ATRAVÉS DE PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de TCC do Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Tecnóloga.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz

CO-ORIENTADOR: Prof. Msc. Alessandro Feitosa
Machado

CURITIBA

SETEMBRO/2013

VALÉRIA POTIER MICOLICHI

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES
DE CENTROS ESTÉTICOS ATRAVÉS DE PROCESSOS FENTON E
FOTO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM QUÍMICA AMBIENTAL pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. ÉRIKA PEREIRA FELIX
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – PROF^a. DR^a. ADRIANE MARTINS DE FREITAS
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientador – PROF. DR. MARCUS VINICIUS DE LIZ
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 26 de setembro de 2013.

Para minha querida mãe, por quem não desisti...

AGRADECIMENTOS

A todos os meus mestres, com os quais muito aprendi.

Ao meu orientador Marcus Vinicius de Liz, pelos ensinamentos e principalmente pela paciência.

A professora Adriane Martins de Freitas, que muito me ajudou com as ideias deste trabalho.

Aos meus pais, sempre ao meu lado nas horas difíceis, apoiando e motivando para que eu não desistisse e continuasse caminhando.

A minha melhor amiga Dayanne Mendes Andrade, sempre me dando um apoio técnico e psicológico.

RESUMO

MICOLICHI, Valéria Potier. **Estudo da potencialidade de degradação de efluentes de centro estéticos através de processos Fenton e foto-Fenton.** 2013, 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba 2013.

Este trabalho visou avaliar a potencialidade dos processos de Fenton e foto-Fenton para a remoção de cor em efluentes originados do tingimento capilar, oriundo de salões de beleza, já que estes locais não fazem nenhum tipo de tratamento para que os efluentes sejam lançados ao meio ambiente. Como base de estudos, utilizou-se o corante amarelo nylosan para se determinar as condições ótimas de ensaio para Fenton e foto-Fenton, tanto para peróxido de hidrogênio quanto ferro, através de um planejamento fatorial completo 2^2 . A condição com as concentrações mínimas de reagente, com 5 mg L^{-1} de Fe^{+2} e 50 mg L^{-1} de H_2O_2 , mostrou uma eficiência de remoção de 60,93% ao final do processo de Fenton, sendo a mais eficiente para o processo. Para o processo foto-Fenton, obteve-se em condições intermediária de experimento, com 10 mg L^{-1} de Fe^{+2} e 75 mg L^{-1} de H_2O_2 , uma remoção de 95,01% mostrando-se a condição mais eficiente. Degradações realizadas em amostras aquosas de corante capilar demonstraram forte interferência dos demais constituintes da formulação do corante. Degradações realizadas com amostra bruta mostraram baixa contribuição dos processos Fenton, visto que esta apresentava baixa intensidade de cor e grande absorção na região do espectro UV-Vis atribuída a ácidos carboxílicos de cadeia curta, sugerindo que a amostra já se encontrava degradada, provavelmente pela presença de grandes quantidades de peróxido na amostra.

Palavras-chave: Processos Fenton, degradação, corante.

ABSTRACT

MICOLICHI, Valéria Potier. **Study of potenciality degradation of effluents os beauty centers through Fenton and photo-Fenton.** 2013, 57 f. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Química Ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba 2013.

This study aimed at evaluating the capability of the processes of Fenton and photo-Fenton for the removal of color from effluents originated from dyeing hair, come from salons, as these places are not any treatment for the effluents are released into the environment. As the basis of studies, we used the yellow dye nylosan to determine the optimal assay conditions for Fenton and photo-Fenton for both hydrogen peroxide as iron, through a 2^2 full factorial design. The condition with minimum concentrations of reagent, with 5 mg L^{-1} of Fe^{+2} and 50 mg L^{-1} of H_2O_2 , showed a removal efficiency of 60.93% at the end of the process of Fenton, is the most efficient for process. For the photo-Fenton process, is obtained under conditions of intermediate experiment with 10 mg L^{-1} of Fe^{+2} and 75 mg L^{-1} of H_2O_2 , removal of 95.01% showing the most efficient condition. Degradations performed in aqueous samples hair coloring demonstrated strong interference from other constituents of the formulation of the dye. Degradation performed with crude sample showed low contribution of Fenton, since that was low in color depth and high absorption region in UV-Vis spectrum attributed to short chain carboxylic acids, suggesting that the sample was already degraded probably due to the presence large quantities of peroxide in the sample.

Keywords: Process Fenton, degradation, dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais grupos cromóforos característicos de corantes.....	12
Figura 2 - Estruturas de oxidação primária de tinturas capilares (A) para- fenilenodiamina (PPD), (B) para-toluenodiamina (PTD) e (C) resorcinol.	16
Figura 3 - Fórmula estrutural da L-Arginina.....	17
Figura 4 - Rubia (<i>Rubia splendens</i>), Açafrão (<i>Crocus sativus</i>) e Índigo (<i>Indigofera tinctoria</i>), respectivamente.	17
Figura 5 - Fórmula estrutural do amarelo nylosan.....	18
Figura 6 - Reações de redução e complexação de ferro perante Hidroquinona e o- fenantrolina.....	28
Figura 7 - Foto e esquema do reator fotoquímico com radiação artificial.	29
Figura 8 - Representação geométrica do planejamento 2^2 para a otimização da degradação foto-Fenton do corante amarelo de nylosan 50 mg L^{-1} , após 10 minutos.	39
Figura 9 - Solução de tintura 2 g L^{-1}	43
Figura 10 - Solução de tintura 2 g L^{-1} após o tratamento.....	44
Figura 11 - Efluente de tintura bruto antes e após filtragem.....	45
Figura 12 - Efluente bruto após o tratamento de foto-Fenton $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições avaliadas na otimização do processo de degradação do amarelo nylosan.	30
Tabela 2 - Percentagem de eficiência de degradação em relação à redução área espectral total, para o planejamento fatorial por processo Fenton, realizado com solução de amarelo nylosan 50 mg.L ⁻¹	35
Tabela 3 - Percentagem de eficiência de degradação em relação à redução área espectral total, para o planejamento fatorial foto-Fenton realizado com solução de amarelo nylosan 50 mg.L ⁻¹	38

LISTA DE GRAFICOS

Gráfico 1 - Faixa de absorção do amarelo nylosan.....	31
Gráfico 2 - Curva analítica para determinação de amarelo nylosan ($\lambda = 386 \text{ nm}$).....	32
Gráfico 4 - Curva analítica de Fe^{+2} , 0,4 a 4 mg L^{-1} ($\lambda = 508 \text{ nm}$).....	34
Gráfico 5 - Redução de área espectral para o planejamento fatorial de Fenton.	36
Gráfico 6 - Redução da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ no planejamento fatorial de (A) Experimento 1: Fenton 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 50 mg L^{-1} de H_2O_2 . (B) Experimento 2: Fenton 15 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 50 mg L^{-1} de H_2O_2	37
Gráfico 7 - Redução da $[\text{Fe}]$ no planejamento fatorial de (A) Experimento 1: Fenton 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 50 mg L^{-1} de H_2O_2 . (B) Experimento 2: Fenton 15 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 50 mg L^{-1} de H_2O_2	37
Gráfico 8 - Efeitos independentes de degradação na solução de amarelo nylosan 50 mg L^{-1}	40
Gráfico 9 - Redução da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na cinética de degradação do corante amarelo nylosan por processo foto-Fenton utilizando 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 75 mg L^{-1} de H_2O_2 . (experimento 5)	40
Gráfico 10 - Presença de íons ferrosos e férricos na cinética de degradação do corante amarelo nylosan por processo foto-Fenton utilizando 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 75 mg L^{-1} de H_2O_2 . (experimento 5)	41
Gráfico 11 - Espectro de varredura realizado com a solução de tintura 2 g L^{-1} de foto-Fenton $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$	43
Gráfico 12 - Espectro de varredura realizado com a amostra de efluente bruto de foto-Fenton $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$	46
Gráfico 13 - Presença de íons férricos e ferrosos na cinética de foto-Fenton $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$ para a amostra bruta.	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Corantes	12
2.2 Efluentes contendo corantes e o risco ambiental	13
2.3 Corantes empregados em tinturas capilares	14
2.3.1 História da Coloração	14
2.3.2 Principais Inovações	15
2.3.3 Amarelo Nylosan	18
2.4 Tratamentos Convencionais de Esgoto	19
2.4.1 Processos Físicos	19
2.4.2 Processos Biológicos	19
2.4.3 Processos Químicos	20
2.5 Processos Oxidativos Avançados (POA's)	21
2.5.1 Processo Fenton e foto-Fenton	22
2.5.1.1 Processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	22
2.5.1.2 Processo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$)	23
3 OBJETIVOS	25
3.1 Objetivos Gerais	25
3.2 Objetivos Específicos	25
4. METODOLOGIA	26
4.1 Soluções de trabalho	26
4.1.1 Solução aquosa de amarelo nylosan	26
4.1.2 Solução aquosa de tinta de cabelo	26
4.1.3 Efluente bruto de tinta de cabelo	26
4.2 Controles Analíticos	26
4.2.1 Espectrofotometria UV-VIS	26
4.2.2 Determinação do peróxido de hidrogênio residual	27
4.2.3 Determinação de Fe^{2+} e Fe^{3+}	27
4.2.4 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	28
4.3 Estudos de degradação por processos Fenton e foto-Fenton assistidos por radiação artificial	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 Espectrofotometria UV-Vis	31
5.2 Peróxido de hidrogênio residual	32
5.3 Determinação de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{T}}$	33
5.4. Degradação por processo Fenton	34
5.5 Foto-Fenton	38
5.6 Utilização do foto-Fenton para teste de degradação em tinturas capilares	42
5.6.1 Solução de Tintura	42
5.6.2 Efluente Bruto	45
6 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1 INTRODUÇÃO

A remoção e degradação de poluentes orgânicos do meio ambiente tem sido um grande desafio para pesquisadores, uma vez que muitos compostos são resistentes ao uso das tecnologias convencionais. Os processos mais comuns empregados para tratamento de efluentes contendo corantes são os biológicos e físico-químicos. No entanto, estudos realizados têm mostrado que os corantes em geral, devido a sua complexa estrutura química, são resistentes à degradação biológica, dificultando a remoção de cor dos efluentes (MORAIS, 2005).

Neste sentido, certa preocupação é proporcionada por centros estéticos e salões de beleza, pois estes possuem uma forte produção de efluentes contendo corantes, provindos do tingimento capilar, os quais são lançados diretamente na rede de esgoto.

No primeiro semestre de 2013, estimou-se um aumento de cerca de 10% na indústria da beleza. A quantidade de centros estéticos e salões de beleza aumentou significativamente e seus efluentes não apresentam nenhum tipo de tratamento prévio, sendo lançados diretamente no esgoto doméstico. Este efluente é basicamente composto por corantes, descolorantes, alisantes, surfactantes e hidratantes.

Segundo Papic *et al.* (2009) os processos físico-químicos, como coagulação e floculação, adsorção com carvão ativado e membranas têm sido desenvolvidos para remover a cor em efluentes têxteis, entretanto, essas tecnologias somente transferem o corante de fase, não resolvendo essencialmente o problema.

Uma das tecnologias que tem sido bastante estudada como alternativa ao problema da degradação de corantes são os Processos Oxidativos Avançados (POA's).

Os POA's são definidos como processos que envolvem a geração e emprego de espécies transitórias, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) para oxidação de moléculas orgânicas. Estes radicais apresentam alto poder oxidante e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, tendendo a mineralização do efluente em CO_2 e água, em tempos relativamente pequenos. (TEIXEIRA *et al.*, 2004).

Entre os POA's destaque pode ser dado aos processos Fenton, por envolverem reagentes de baixo custo, fácil manuseio e sem grandes riscos ao operador e ao meio ambiente (MALATO *et al.*, 2009).

O presente trabalho propõe analisar a degradação de efluentes de salão de beleza (processo de tintura), compostos exclusivamente de resíduos de corantes capilares, sem qualquer adição de surfactante ou hidratante pelos sistemas de Fenton e foto-Fenton.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corantes

Os corantes são compostos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente. São coloridos devido à presença de grupos cromóforos (Figura 1) tais como nitro, azo, azina, antraquinona, entre outros (HAO *et al.*, 2000).

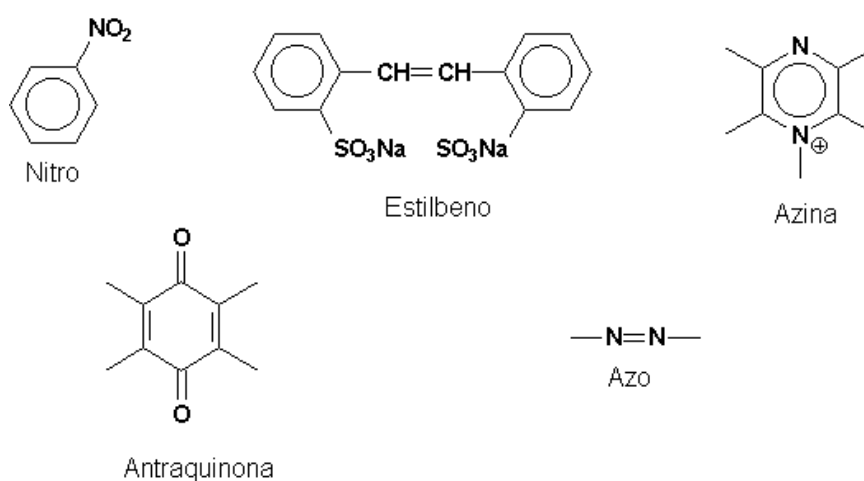


Figura 1 - Principais grupos cromóforos característicos de corantes.

Fonte: HAO *et al.* (2000)

A maior parte dos corantes fabricados é utilizada na indústria têxtil, porém indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes (KUNZ *et al.*, 2002).

Um aspecto comum a praticamente todos os corantes é a presença de um ou mais anéis benzênicos e por este motivo são também chamados de corantes benzenóides (PELIZER *et al.*, 2007).

Os primeiros corantes sintéticos eram derivados do trifenilmetano, que em geral era obtido a partir da anilina ou da toluidina. Logo após, vários químicos começaram a trabalhar com derivados da antraquinona para a preparação de corantes. Hoje, este é o segundo maior grupo de corantes utilizados, perdendo apenas para os corantes azo, que são aqueles com ligações duplas entre nitrogênios ($\text{N}=\text{N}$) (PELIZER *et al.*, 2007).

No início do século XX, o químico alemão Adolph Von Baeyer descobriu que o aquecimento do anidrido ftálico com resorcinol (1,3-di-hidroxibenzeno) em solução

aquosa produzia um novo composto, capaz de tornar a solução muito fluorescente; por isso foi chamado fluoresceína. Vários derivados dela são hoje utilizados como corantes tais como a eosina (tetrabromofluoresceína), que é largamente empregado como corante vermelho em cosméticos, tintas e papéis (SATHIYA *et al.*, 2007).

De acordo com a aplicação, os corantes têxteis podem ser divididos em ácidos; básicos; dispersos; à tina; sulfurosos e reativos (GUARANTINI *et al.*, 2000).

- Corantes ácidos: são sais de ácidos que possuem propriedades corantes. Grupos carboxílicos, nítricos ou sulfônicos podem aparecer na molécula. Fazem o tingimento direto à lã e à seda e não possuem afinidade por fibras vegetais. São muito utilizados pela indústria de couro.

- Corantes básicos: são sais com grupos básicos na molécula. Sua maior aplicação é na indústria de papel e fibras sintéticas.

- Corantes dispersos: formam soluções coloidais com água das quais as fibras sintéticas extraem o corante. São utilizados principalmente para poliéster.

- Corantes à tina: derivados de antraquinona, insolúveis em água. Em meio básico produzem um derivado solúvel. O tingimento se dá por oxidação, sendo este processo largamente utilizado para o tingimento da fibra de algodão.

- Corantes sulfurosos: para tingir fibras celulósicas; são corantes altamente insolúveis em água, aplicados após redução com sulfeto de sódio. Representam uma pequena classe de corantes e geram resíduos altamente tóxicos, porém constituem um segmento importante na economia por apresentarem baixo custo e boas propriedades de fixação.

- Corantes reativos: contém grupo reativo (eletrofilico) que forma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino das poliamidas e grupos amino, hidroxila ou tióis das fibras protéicas. Essa ligação covalente entre o corante e a fibra confere uma maior estabilidade da cor.

2.2 Efluentes contendo corantes e o risco ambiental

Efluentes compostos por corantes orgânicos apresentam uma forte coloração, uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente variável, altas concentrações de DQO, considerável quantidade de metais pesados e compostos orgânicos clorados (ARAÚJO *et al.*, 2006).

A presença de corantes nas correntes aquosas reduz a atividade fotossintética, afetando o equilíbrio natural da biota. Efluentes que contêm corantes representam um sério problema ambiental, devido à sua grande toxicidade e possível acumulação no meio ambiente (CARVALHO *et al.*, 2010).

Do ponto de vista toxicológico, devido à sua alta solubilidade em água, os corantes têxteis podem ser absorvidos por vários organismos. Assim como reagem com fibras naturais podem reagir com proteínas e a celulose nos vegetais, além de promoverem alterações na atividade fotossintética e problemas com processos de eutrofização destes nos sistemas aquáticos. Apesar de pouco difundidas as informações sobre os riscos da contaminação por corantes e o impacto causado pelos seus rejeitos na qualidade da água, sabe-se que esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos nos ecossistemas terrestres e aquáticos, pondo em risco sua estabilidade (MITTER, 2013)

2.3 Corantes empregados em tinturas capilares

2.3.1 História da Coloração

A coloração dos cabelos é um dos atos mais importantes de embelezamento realizado por homens e mulheres desde a antiguidade pelos povos egípcios, gregos, romanos, hebreus assírios, persas e nas culturas contemporâneas sucessoras dos antigos chineses e hindus (DE NAVARRE, 1962).

Até o final do século XIX, a coloração capilar era feita através de mistura de plantas e compostos metálicos. Muito embora a primeira tintura orgânica sintética, o pirogalol (1,2,3-trihidroxibenzeno) ter sido observado por Scheele em 1786, somente em 1832 foi isolado e identificado por Braconot. Foi durante a Segunda Guerra Mundial que se deram os maiores saltos na descoberta e, sobretudo, na purificação dos corantes sintéticos (BERG, 2007).

Hoje se estima que 40 a 45% das mulheres dos países industrializados consomem tinturas e, no Brasil, segundo dados do SIPATESP (Sindicato da Indústria de Perfumaria e Artigos) o mercado de coloração capilar cresce 25% ao ano.

2.3.2 Principais Inovações

As pesquisas no ramo da cosmética, que são específicas para desenvolvimento, registro e aprovação de novas formulações para o tingimento de cabelos atingem custos milionários. As pesquisas aprimoram acopladores, responsáveis pela coloração, com propriedades menos tóxicas e alergênicas e que permitem a penetração do corante no córtex dos fios de cabelos, sem provocar danos e alterações na estrutura capilar. (MOTZ-SCHALCK *et al.*, 2002).

Não menos difícil e oneroso do que desenvolver novas moléculas, para aprimorar as tinturas sem provocar danos à estrutura capilar, é pesquisar as interações entre determinadas substâncias e seus efeitos adversos provocados aos cabelos e ao couro cabeludo, mas também à saúde como um todo (NOHYNEK, 2004).

Do ponto de vista toxicológico e de segurança, os corantes de oxidação representam uma das principais preocupações de órgãos regulatórios europeus como a *The European Cosmetics Association* (Colipa) e norte-americanos como a *Food and Drug Administration* (FDA). Pesquisadores da Universidade de Dortmund afirmaram, com base em vários estudos epidemiológicos, não existirem evidências de que as tinturas de oxidação constituam risco à saúde humana associada ao aparecimento de câncer. Professores da *University Hospital Nijmegen*, da Nova Zelândia, por sua vez, concluíram que corantes como para-fenilenodiamina e para-aminobenzeno aumentaram o risco de sensibilização da pele e de surgimento de dermatites de contato. Vários trabalhos já publicados em revistas da área médica e de toxicologia atestaram que houve aumento no surgimento de linfomas em mulheres que usaram tinturas de oxidação antes de 1980 (BERG, 2007).

Publicações recentes divulgadas pela FDA relataram estudos sobre os efeitos tóxicos do acetato de chumbo até pouco tempo atrás aceito em tinturas, associados ao surgimento de alguns tipos de câncer, incluindo leucemia, linfomas, câncer de bexiga, entre outros. Alguns pesquisadores chegaram a afirmar que o excesso de alcalinidade presente nas colorações pode até destruir células cerebrais. (GRAY, 2001).

Os efeitos adversos de tinturas capilares foram e continuarão sendo pesquisados e relatados por publicações científicas, abrangendo desde irritações na pele e alergias até intoxicações mais graves. As reações alérgicas mais frequentes incluem vermelhidão, feridas, ardor e desconforto. A Figura 2 mostra as principais

estruturas de oxidação primária de tinturas capilares, que segundo Nohynek *et al.* (2004), possuem propriedades de toxicidade moderados agudos, principalmente aspectos cutâneos.

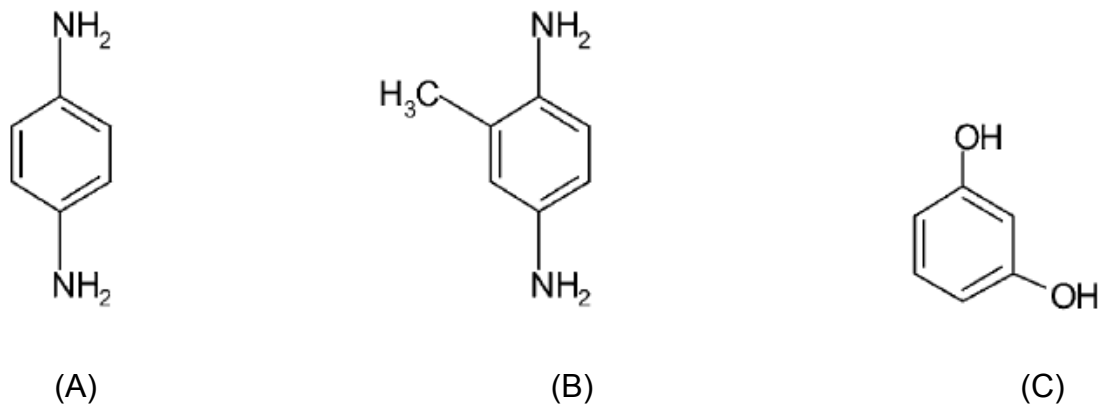


Figura 2 - Estruturas de oxidação primária de tinturas capilares (A) para-fenilenodiamina (PPD), (B) para-toluenodiamina (PTD) e (C) resorcinol.

Fonte: Nohynek *et al.* (2004).

A fragilização, o desbotamento, o ressecamento e o rompimento dos fios de cabelos são alvos de preocupação permanente de várias empresas dedicadas ao fornecimento e fabricação de novas matérias-primas e ingredientes para uso em tinturas ou em cosméticos pós-tinturas a serem utilizados para manter os cabelos saudáveis ou mesmo reverter fios danificados pelo uso de produtos de qualidade duvidosa ou que foram aplicados sem os devidos cuidados e precauções (GRAY, 2001).

O processo de tingir os cabelos oxida as melaninas e destrói as ligações peptídicas que são responsáveis pela elasticidade dos fios. Por isso, é muito importante enriquecer as formulações com ativos que possam restituir a massa capilar, responsável pela resistência e pela força dos fios, bem como a maciez e o brilho naturais das fibras. A grande dificuldade é desenvolver ingredientes ativos estáveis para uso em tinturas oxidativas, isso porque as formulações apresentam faixas extremas de pH (NESTE e TOBIN, 2004).

Algumas pesquisas mostram a eficácia de misturas de polímeros catiônicos, desenvolvida para a manutenção da cor de cabelos tingidos, para uso em cremes, condicionadores, xampus e máscaras capilares. A característica catiônica faz com que esse ativo apresente afinidade com a queratina natural dos cabelos, formando uma fina camada protetora sobre os fios que irá absorver os prejudiciais raios UV.

Um ativo largamente utilizado para incorporação em tinturas é a arginina (Figura 3), um aminoácido que torna os cabelos tingidos mais macios e previne o enfraquecimento dos fios. Incorporar a arginina como agente alcalinizante à porção oxidativa das tinturas reduz os danos causados aos cabelos, melhora a textura e a sedosidade ao toque e prolonga a duração da cor, reduzindo a perda da coloração por lavagem. A recomendação quanto à concentração de uso desse ativo em tinturas é até 8% e quanto mais for possível aumentá-la, menor uso se fará de hidróxido de amônio.

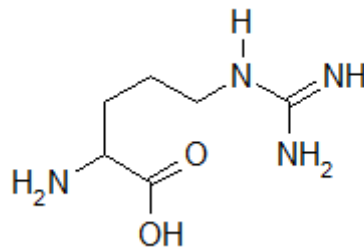


Figura 3 - Fórmula estrutural da L-Arginina.

Fonte: Melo *et al.* (2005)

Algumas empresas do ramo cosmético apostam em um conceito de tintura que vem da antiguidade, quando os cabelos eram tingidos com plantas de alto poder de tingimento. Trata-se de tinturas desenvolvidas a partir de flores, como por exemplo, o açafrão, raízes da rúbia e índigo, que podem ser observadas na Figura 4 (BERG, 2007).



Figura 4 - Rubia (*Rubia splendens*), Açafrão (*Crocus sativus*) e Índigo (*Indigofera tinctoria*), respectivamente.

Fonte: Berg (2007)

De todos os corantes naturais utilizados, o mais famoso certamente é o índigo. Originalmente cultivada na Índia, a planta índigo, também utilizada na coloração de calças jeans, é conhecida no Brasil por anil que, fermentadas e submetidas a altas temperaturas, dão origem à substância corante denominada indigotina (GRAY, 2001).

2.3.3 Amarelo Nylosan

O corante amarelo nylosan, CAS N °: 12715-61-6, demonstrado na Figura 5, faz parte da classe de corantes denominados ácidos e, por esta razão, também é comercializado com o nome de amarelo ácido.

Este corante têxtil é solúvel em água e é aplicado a fibras tais como seda, lã, nylon e fibras acrílicas modificadas usando-se banhos de tingimento neutros a ácidos. A fixação à fibra é atribuída, em grande parte, à formação de sal entre grupos aniônicos no corante e grupos catiônicos na fibra.

No processo de tintura, o corante previamente neutralizado se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (GUARANTINI E ZANONI, 2000).

O corante amarelo nylosan foi escolhido para a utilização dos estudos neste trabalho por possuir coloração amarela, e possuir um espectro de absorbância semelhante ao efluente testado.

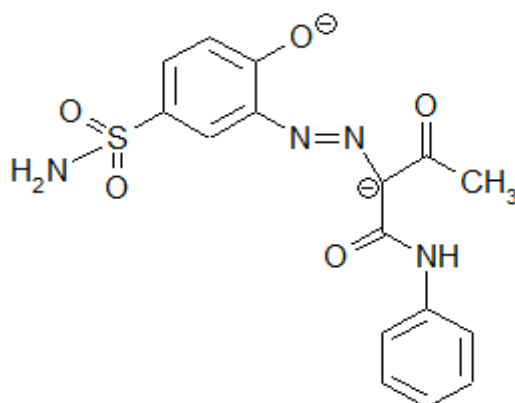


Figura 5 - Fórmula estrutural do amarelo nylosan.

Fonte: Hangzhou Yuanhui, LTD

2.4 Tratamentos Convencionais de Esgoto

Normalmente, o esgoto doméstico, onde o efluente em questão é lançado, possui uma carga orgânica e concentração de nutrientes em uma faixa praticamente constantes. A maioria dos efluentes provenientes dos salões não recebe nenhum tipo de tratamento prévio, sendo descartados juntamente com esgoto comum. Nas estações de tratamentos de esgoto, recebem tratamento biológico e/ou físico-químico, da mesma maneira que esgotos domésticos. Em empresas que tratam efluentes de corantes, como indústrias têxteis, este tratamento é descartado, sendo utilizados preferencialmente os processos físico-químicos, como carvão ativado, flotação e floculação (METCALF, 2003). Estes processos são relativamente eficientes na remoção da cor, porém apenas transferem o corante de fase e não o degradam, tendo ainda o lodo resultante como resíduo (ARAÚJO *et al.*, 2006).

2.4.1 Processos Físicos

Processos físicos fazem parte de quase todas as rotinas convencionais de tratamento, envolvendo o uso de sistemas de separação de fases (flotação, sedimentação, decantação, centrifugação e filtração), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes, adsorção) e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise).

Dentre estes processos, a separação por membranas permite realizar a separação de substâncias de diferentes propriedades (tamanho, forma, difusibilidade, entre outros), fundamentando-se nas propriedades semipermeáveis das membranas. Estes processos permitem uma efetiva depuração dos efluentes contendo corantes, contudo, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase, na qual se encontram concentrados. Assim, a disposição ou tratamento destas novas fases representa um dos maiores inconvenientes deste tipo de tratamento (DANESHVAR *et al.*, 2008).

2.4.2 Processos Biológicos

Os principais processos biológicos utilizados em rotinas de tratamento são fundamentados em processos de oxidação biológica aeróbia (ex. sistema de lodos ativados, filtros biológicos, valas de oxidação e lagoas de estabilização), anaeróbia (reatores anaeróbios de fluxo ascendentes) e mista (digestão do lodo e fossas sépticas). O tratamento com lodos ativados representa um processo biológico com

uma eficiente taxa de degradação, permitindo uma elevada capacidade para redução de DBO em tempos relativamente pequenos. O processo é aplicado na forma de tanques de aeração contendo consórcios de microorganismos, os quais se proliferam utilizando os resíduos como fonte de carbono e nitrogênio (PEREIRA e FREIRE, 2005). O processo é fundamentado na utilização de microorganismos que formam flocos que decantam facilmente. O efluente é depositado em tanques onde são agitados e aerados juntamente com o lodo, e nesta etapa ocorre o processo de oxidação da matéria orgânica, convertendo-a em CO_2 , H_2O , NH_4^+ e nova biomassa. Numa segunda etapa, o efluente passa por um processo de sedimentação dos flocos microbiais produzidos durante a fase de oxidação. Com a constante recirculação dos lodos ativados, grande parte dos microorganismos é conservado por mais tempo no meio degradante, possibilitando uma oxidação mais eficiente dos compostos orgânicos, o que reduz o tempo de retenção do efluente.

Embora eficiente na remoção de matéria orgânica biodegradável, o sistema apresenta inconvenientes práticos, dentre os que se conta a necessidade de uma ampla área para instalação, a produção de grandes quantidades de lodo (biomassa) e a sua extrema sensibilidade a cargas de choque, muito comuns no tratamento de corantes, como variações grandes de pH, temperatura e concentração de nutrientes. (PEREIRA e FREIRE, 2005).

É preciso ressaltar ainda que nem todos os compostos orgânicos são degradados por este tipo de sistema. Em geral, existe um grande número de substratos que se apresentam resistentes a este tipo de tratamento, destacando compostos organoclorados, nitroaromáticos e corantes têxteis. Neste caso, a remoção pode estar associada à adsorção dos substratos nos flocos de biomassa, o que envolve, portando, apenas processos de transferência de fases (PEREIRA e FREIRE, 2005).

2.4.3 Processos Químicos

Os processos químicos de tratamento de efluentes são caracterizados pela utilização de produtos químicos (ex. agentes de coagulação, floculação, neutralização de pH, oxidação, redução e desinfecção), os quais permitem a remoção da carga poluente ou o seu condicionamento para tratamentos subsequentes (GIORDANO, 2004).

A cloração é um exemplo de processo químico que possui uma utilidade evidente, sendo sua substituição bastante dificultosa, pois é um processo muito utilizado como bactericida. Contudo existem restrições relativas às suas consequências ambientais, devido à formação de produtos secundários nocivos, como compostos orgânicos halogenados, perpetuando a carga poluente do efluente.

Processos de oxidação química envolvendo o uso de agentes como ozônio e hipoclorito podem ser bastante eficazes na remoção da cor dos resíduos. Entretanto, a baixa capacidade de mineralização destes sistemas costuma envolver a geração de poluentes secundários, os quais, eventualmente, podem ser mais tóxicos do que os compostos de partida (OZCAN e OSCAN, 2005).

2.5 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Tratamentos alternativos, como os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm se mostrado como uma tecnologia bastante eficiente, visto que eles degradam quimicamente as ligações cromóforas dos corantes, eliminando assim sua cor (ARAÚJO *et al.*, 2006).

Os POA's são diferentes sistemas reacionais em que o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) participa como principal agente oxidante. Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidativo que deve ser produzido *in situ* e que permite completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempos relativamente curtos (MORAIS, 2005).

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações utilizando oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em presença ou não da radiação ultra violeta (UV). Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo os radicais hidroxila, tais como abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofílica em substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical (MORAIS, 2005).

As principais vantagens dos POA's, em relações a outros processos de remediação são: a capacidade de mineralização do poluente e não somente a transferência de fase; a grande capacidade de oxidação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis; a possibilidade do uso combinado com outros processos de tratamento; a rapidez das reações; a melhora de qualidades organolépticas da água e possibilidade de tratamento *in situ* (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

Os POA's se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação. Os processos que contam com catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais são homogêneos. Entre estes, é possível citar os processos que envolvem utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido com ou sem irradiação, como a reação do Fenton e foto-Fenton. (SUN *et al.*, 2007).

Como qualquer outra forma de tratamento, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente no tratamento de qualquer tipo de resíduo. Existem condições que limitam a sua aplicabilidade, dentre as quais é possível destacar que nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas, além de apresentar custos que podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia. Há formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos, apresentando restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes. Um inconveniente muitas vezes encontrado nos processos de degradação é a geração de intermediários tóxicos (MORAIS, 2005).

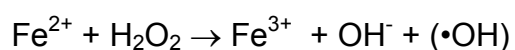
2.5.1 Processo Fenton e foto-Fenton

A reação de Fenton e foto-Fenton têm suas aplicações como processo oxidativo para destruição de compostos orgânicos tóxicos e tem sido usado com sucesso em vários tipos de efluentes industriais (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

2.5.1.1 Processo Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)

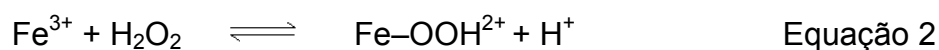
A reação de Fenton foi descrita pela primeira vez em 1894, porém a sua aplicação como processo oxidativo para destruição de compostos orgânicos tóxicos não havia sido utilizada até 1960 (HUANG *et al.*, 1993). A cinética desta reação é favorecida, tendo uma constante $k = 76 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, à 30 °C e pH 3,0 (GOZZO, 2001; PACHECO, 2004).

O processo caracteriza-se pela reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio para a geração do radical hidroxila (NOGUEIRA *et al.*, 2005).



Equação 1

Os íons férricos (Fe^{3+}) recém-gerados podem, também, catalisar a decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio. Íons ferrosos e radicais são formados nesta sequência de reações:



Somente após quase um século do primeiro trabalho envolvendo a reação de Fenton, esta começou a ser aplicada na oxidação de contaminantes orgânicos em águas, efluentes e solo (NOGUEIRA *et al.*, 2005). O sistema Fenton tem sido utilizado com sucesso no tratamento de águas e efluentes contendo fenóis e clorofenóis, pesticidas organofosforados, surfactantes não-iônicos, hidrocarbonetos derivados de petróleo e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), trialometanos, material lixiviado de aterro sanitário, efluentes de indústria alimentícia e papelreira, e corantes, além de propiciar o aumento da biodegradabilidade de compostos orgânicos em geral (CHAMORRO *et al.*, 2001).

Embora o processo Fenton seja uma alternativa eficiente na degradação de vários poluentes de relevância ambiental como citado acima, esta eficiência pode ser significativamente melhorada se o sistema for assistido por fontes de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (FREIRE *et al.*, 2000), caracterizando o processo como foto-Fenton.

2.5.1.2 Processo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$)

O processo Fenton, quando associado à radiação UV-B (280 a 320nm), ou UV-A (320 a 400nm) ou VIS (400 a 800nm), é denominado Foto-Fenton. Com a presença de radiação, ocorre a regeneração das espécies ferrosas (Fe^{2+}), que reagem com o H_2O_2 do meio, fechando assim um ciclo catalítico e produzindo dois radicais hidroxila para cada mol de H_2O_2 decomposto inicialmente, conforme equações 4 e 5 (NOGUEIRA *et al.*, 2005).



Os estudos de degradação de substâncias tóxicas utilizando processo foto-Fenton continuam satisfazendo os pesquisadores. Arslan *et al.* (2009) comprovou a eficiência do processo foto-Fenton na degradação de azo corantes com aproximadamente 100% de descoloração e 60% na redução do teor de carbono orgânico total em apenas 45 minutos.

Uma das principais vantagens do sistema Fenton foto-assistido está representado pela possibilidade da utilização de fontes de radiação menos energéticas, sem perda da eficiência. Um grande avanço dos processos foto-Fenton é a utilização de luz solar como fonte de radiação com elevada eficiência de degradação (NOGUEIRA *et al.*, 2005), o que confere uma alta potencialidade de aplicação em sistemas contínuos de tratamento.

Na prática, significa que, embora as duas reações ocorram concomitantemente em um meio reacional, há a predominância de íons férricos, o que determina que o pH deve ser entre 2,5 e 3,0 para evitar a precipitação de óxi-hidróxidos férricos, proporcionando uma máxima eficiência de degradação. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila, como mostra a equação 6.



Tanto a otimização da dosagem de peróxido de hidrogênio como a determinação da concentração de íons ferrosos são fundamentais, uma vez que para cada efluente vai existir um conjunto mais adequado dos parâmetros mencionados (YOON *et al.*, 1998). Outra questão é o tempo de reação, Yoo *et al.* (2001) consideram que mais de 90% da degradação ocorre nos primeiros 10 minutos de reação, ainda que o aumento da temperatura melhore sensivelmente a eficiência de redução de DQO.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Avaliar a potencialidade de degradação através de processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de efluentes contendo tinturas capilares, utilizando reator de bancada.

3.2 Objetivos Específicos

Otimizar os parâmetros experimentais ($[\text{Fe}^{+2}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$) através de experimentos de degradação do substrato padrão (amarelo nylosan) em solução aquosa;

Realizar estudos cinéticos de degradação do amarelo nylosan por processos Fenton e foto-Fenton;

Aplicar as condições otimizadas de ensaio para o tratamento de efluente bruto oriundo de tingimento capilar e para uma solução preparada a partir da tintura capilar;

Comparar a eficiência entre os processos de Fenton e foto-Fenton.

4. METODOLOGIA

4.1 Soluções de trabalho

4.1.1 Solução aquosa de amarelo nylosan

Soluções aquosas de amarelo nylosan, CAS N °: 12715-61-6 marca Colorchem, foram preparadas a partir de padrão do corante. Curvas analíticas foram elaboradas entre 50 e 0,5 mg L⁻¹, utilizando-se espectrofotômetro varian Cary 50.

4.1.2 Solução aquosa de tintura de cabelo

A amostra de solução de tintura foi preparada no laboratório de ecotoxicologia da UTFPR a partir de uma tintura capilar convencional, sem adição de reveladores contendo H₂O₂, típico no preparo das tinturas. Além disso, a solução apresentou forte odor amoniacal e tonalidade marrom escura.

A solução foi preparada numa concentração de 2 g L⁻¹ e agitada sob aquecimento a 50°C durante 30 minutos a fim de evaporar a amônia (sequestrante de elétrons) contida na amostra.

4.1.3 Efluente bruto de tintura de cabelo

A amostra do efluente bruto foi coletada num salão de beleza de Curitiba, no primeiro enxágue após o processo de tingimento do cabelo, de forma a conter apenas efluente de tintura e água, sem qualquer outro produto, como shampoos ou cremes. Sendo assim, o interesse é avaliar apenas as influências de corantes provindos de tingimentos capilares. As amostras foram transportadas em garrafas PET até a UTFPR.

4.2 Controles Analíticos

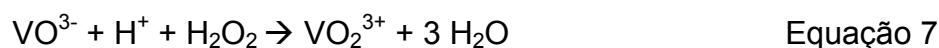
4.2.1 Espectrofotometria UV-VIS

O monitoramento da degradação/descoloração do corante e do efluente foram realizados em espectrofotômetro varian Cary 50, variando-se a varredura na região compreendida entre 200 e 800 nm. Todas as medidas foram realizadas em cubeta de quartzo, que permite avaliar a região ultravioleta. A determinação de redução da

área espectrofotométrica foi realizada por integração e as curvas analíticas pela seleção do λ máximo de absorção.

4.2.2 Determinação do peróxido de hidrogênio residual

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados espectrofotometricamente utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (NOGUEIRA *et al.*, 2005). O peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, segundo a equação 7, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que foi avaliado em 446 nm.



Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração entre 20 e 100 mg L⁻¹. A solução padrão de metavanadato de amônio foi preparada, dissolvendo-se 1,17g de metavanadato de amônio em 5,56 mL de H₂SO₄ 9 mol L⁻¹ e aferindo-se um balão volumétrico de 100 mL com água destilada. Para a determinação de H₂O₂ na amostra, utilizou-se 2 mL de Metavanadato de amônio para 1 mL de amostra.

As concentrações de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), foram obtidas a partir de uma solução 10000 ppm, preparada com 3,44g de H₂O₂ 29% P.A. em 100 mL de água destilada.

4.2.3 Determinação de Fe²⁺ e Fe³⁺

As análises foram realizadas através de espectrofotometria UV-Vis, utilizando metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe²⁺ e o-fenantrolina (ISO 6332:1998). O teor de Fe²⁺ foi determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe³⁺ foi avaliada após redução com hidroquinona (Figura 6).

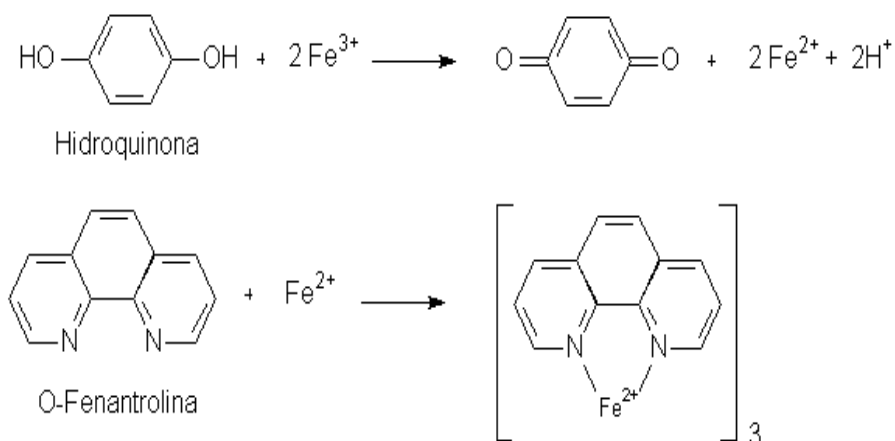


Figura 6 - Reações de redução e complexação de ferro perante Hidroquinona e o-fenantrolina.

Fonte: Ruppert, 1993.

O Fe^{3+} é reduzido com uma solução de hidroquinona 1% (m/v), preparada com 2,5 g do reagente em 250 mL de água destilada, e complexado com uma solução de o-fenantrolina 0,25% (m/v), preparado diluindo-se 0,625g deste em 25 mL de etanol e posteriormente aferido em balão volumétrico de 250 mL com água destilada, formando um composto de coloração vermelha, que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações foram determinadas a partir de uma curva analítica, elaborada com solução de sulfato ferroso amoniacal $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ nas concentrações de 0,4 a 4,0 mg L^{-1} de Fe^{2+} .

As concentrações de íons ferrosos foram obtidas a partir de uma solução de Fe^{+2} 1000 ppm, preparada com 0,2485g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água destilada.

4.2.4 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

É um parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada por meios químicos que existam em uma amostra.

Os níveis de DQO foram avaliados espectrofotometricamente utilizando uma metodologia de refluxo fechado, modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (NBR 10357/1988)

O procedimento se baseia na oxidação da matéria utilizando dicromato de potássio, como oxidante em presença de ácido sulfúrico e íons de prata, misturados

como catalisador. A solução aquosa é aquecida em tubo fechado durante 2 horas à 150 °C.

Para averiguação dos resultados, utiliza-se leituras em espectrofotômetro à 600 nm, visando obter a concentração da redução do dicromato a Cr^{+3} posterior à digestão.

4.3 Estudos de degradação por processos Fenton e foto-Fenton assistidos por radiação artificial

Os experimentos foram realizados em um reator de bancada de 250 mL de capacidade, equipado com refrigeração por meio de água e sistema de agitação magnética para proporcionar homogeneidade da amostra durante todo o processo. A Figura 7 mostra a foto e o esquema deste reator.

Os processos Fenton foram realizados na ausência de luz, enquanto que os processos foto-Fenton foram assistidos por radiação artificial proporcionada por uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio de 125 W, inserida na solução protegida por um bulbo de vidro Pyrex, permitindo a passagem de radiação acima de 380 nm.

O efeito de variáveis operacionais de relevância foi preliminarmente avaliado por planejamento fatorial, utilizando-se como resposta a degradação fotocatalítica, medida pela redução de área espectral, da solução de amarelo nylosan, em tempos de reação de 10 min e 50 min. Baseado em informações da literatura (PAPIC *et al.*, 2009; NUNEZ *et al.*, 2006), o efeito das variáveis concentração de ferro e concentração de H_2O_2 foi avaliado em dois níveis, o que configura um planejamento 2^2 acrescido de um ponto central realizado em triplicata (Tabela 1).

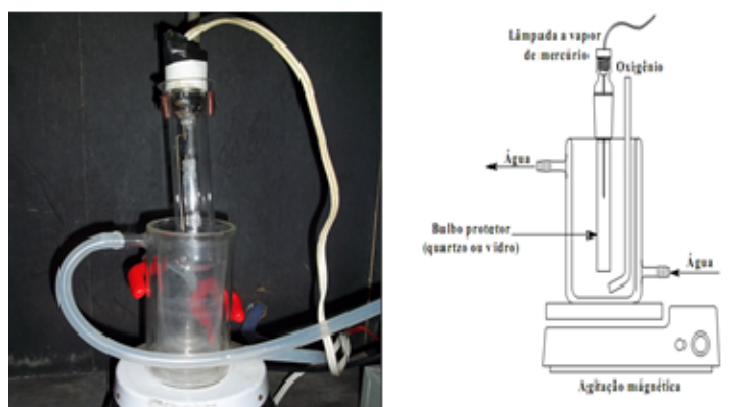


Figura 7 - Foto e esquema do reator fotoquímico com radiação artificial.

Tabela 1 - Condições avaliadas na otimização do processo de degradação do amarelo nylosan.

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
[Fe ⁺²] mg/L	5	10	15
[H ₂ O ₂] mg/L	50	75	100
Variáveis			
Experimento	[Fe ⁺²] mg/L	[H ₂ O ₂] mg/L	Proporção Fe ⁺² / H ₂ O ₂
1	-	-	1/10
2	+	-	1/3,3
3	-	+	1/20
4	+	+	1/7
5, 6, 7	0	0	1/7,5

Posteriormente, estudos de degradação foram realizados por tempos de até 50 min. Alíquotas da amostra foram coletadas após 0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 min de reação, sendo submetida a análise espectrofotométrica e controle de peróxido de hidrogênio residual e Fe²⁺/Fe^T.

No sistema Fenton, também foram avaliadas isoladamente a influência cinética da presença de ferro e do peróxido de hidrogênio. No sistema foto-Fenton foram avaliados os efeitos independentes da degradação por fotólise UVA, fotólise UVA/H₂O₂ e fotólise UVA em presença de ferro.

Em ambos os casos foram utilizados 200 mL de solução aquosa de corante e o pH do meio foi ajustado para 3, com solução de H₂SO₄, com todos os estudos iniciando com soluções de 50 mg L⁻¹ de amarelo nylosan.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Espectrofotometria UV-Vis

Preliminarmente avaliou-se espectrofotometricamente a faixa de absorção do corante amarelo nylosan, mostrado no Gráfico 1. Curvas analíticas do corante amarelo nylosan foram elaboradas na faixa de concentração compreendida entre 30 a 0,5 mg L⁻¹, com leituras em 386 nm, pico máximo da absorção, objetivando determinar os limites de quantificação do corante nos estudos de degradação (Gráfico 2). A concentração de 50 mg L⁻¹ não foi inserida no gráfico 2 por apresentar absorbância muito acima de 1, não possuindo a mesma confiabilidade para a curva analítica. Como pode ser observado, a curva analítica apresenta uma boa linearidade, com um coeficiente de correlação (R) superior a 0,99.

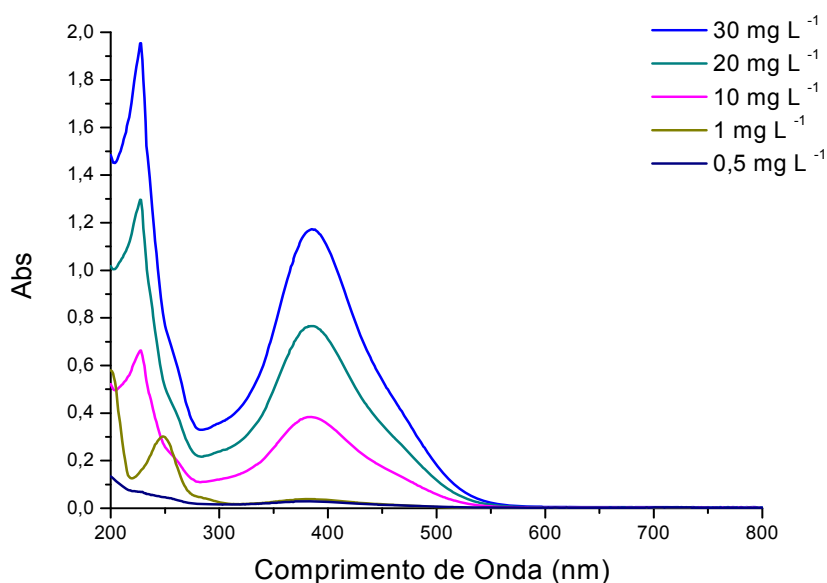


Gráfico 1 - Faixa de absorção do amarelo nylosan.

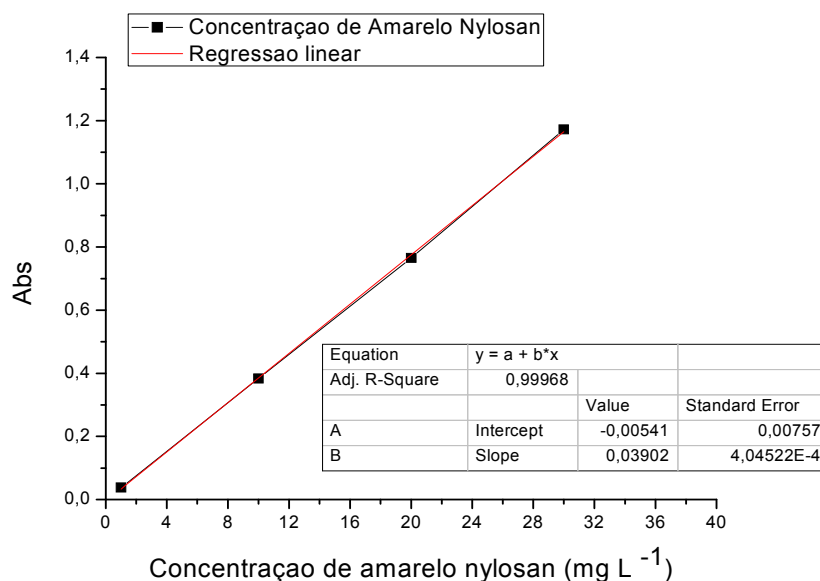


Gráfico 2 - Curva analítica para determinação de amarelo nylosan ($\lambda = 386 \text{ nm}$)

Apesar de somente uma curva ter sido construída, alguns parâmetros analíticos podem ser estimados a partir desta curva. A sensibilidade do método, avaliada em função do coeficiente angular da curva analítica, indica sensibilidade da ordem de $0,04 \text{ mg L}^{-1}$.

O limite de quantificação (LQ) pode ser calculado como 10 vezes a razão entre o desvio do coeficiente linear e a inclinação da curva analítica de regressão (ANVISA 2003), permitindo determinações da ordem de $1,93 \text{ mg L}^{-1}$. Entretanto, uma vez que o INMETRO (2003) e a IUPAC (THOMPSON *et al.*, 2002) consideram o LQ como a menor concentração da curva analítica que pode ser quantitativamente determinada com valores aceitáveis de precisão e exatidão, a concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi considerada como LQ para determinações do corante.

Segundo a ANVISA (2003), o limite de detecção (LD) pode ser avaliado com base em parâmetros da curva analítica, calculado como a razão entre a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear e a inclinação da curva multiplicada por 3. Aplicando este critério, obtêm-se $0,58 \text{ mg L}^{-1}$.

5.2 Peróxido de hidrogênio residual

Além dos dados acima, referentes ao corante, o gráfico 3 mostra a curva analítica de H_2O_2 feita para a análise do peróxido de hidrogênio residual. A curva analítica foi elaborada na faixa de 20 mg L^{-1} a 100 mg L^{-1} , e avaliada em $\lambda = 446 \text{ nm}$.

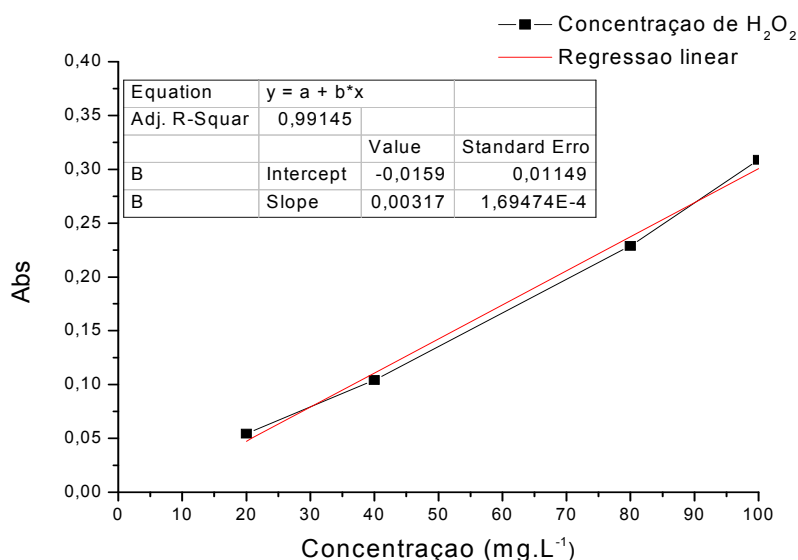


Gráfico 3 - Curva analítica de peróxido de hidrogênio de 20 a 100 mg L⁻¹ (λ = 446 nm).

Para a curva de peróxido de hidrogênio, a partir do gráfico, obtem-se a equação de reta $Abs = -0,01596 + 0,00317 \cdot Conc$ e $R=0,99145$. Esta equação será utilizada para calcular a concentração de H₂O₂ a partir das leituras de absorbância.

5.3 Determinação de Fe²⁺/Fe^T

O gráfico 4 apresenta a curva analítica para determinação do íon ferroso e do ferro total em solução. Para a curva de Fe²⁺, a partir do gráfico, obtem-se a equação de reta $Abs = 0,06916 + 0,17776 \cdot Conc$ e $R=0,99955$. Esta equação será utilizada para calcular a concentração de Fe total e Fe²⁺ a partir das leituras de absorbância de íons ferrosos em solução.

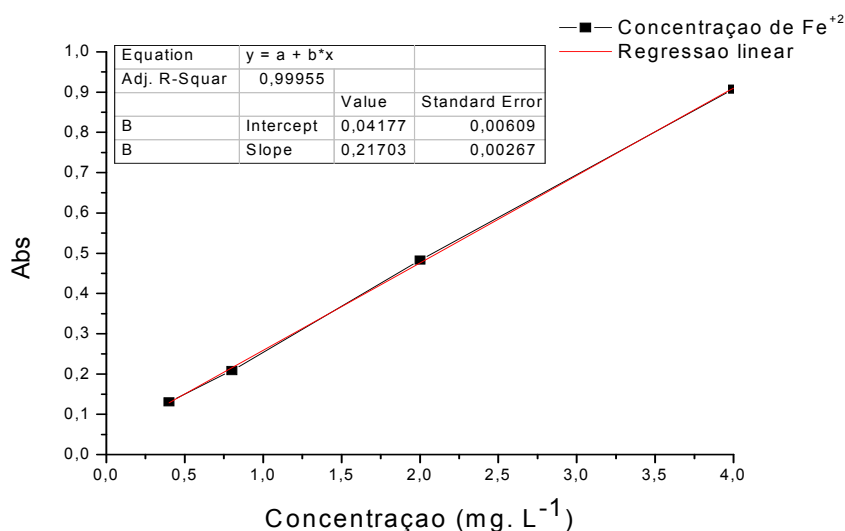


Gráfico 4 - Curva analítica de Fe^{2+} , 0,4 a 4 mg L^{-1} ($\lambda = 508 \text{ nm}$)

5.4. Degradação por processo Fenton

Inicialmente, foi avaliado o efeito das variáveis concentração de ferro e concentração de H_2O_2 na eficiência de degradação do processo Fenton através de planejamento fatorial 2^2 , utilizando-se 200 mL de solução de amarelo nylosan 50 mg L^{-1} . O efeito da concentração de Fe^{2+} foi estudada entre 5 mg L^{-1} e 15 mg L^{-1} e o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio entre 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} , incluindo-se um ponto central (concentração de Fe^{2+} igual a 10 mg L^{-1} e concentração de H_2O_2 de 75 mg L^{-1}) realizado em triplicata.

Assim como Yoo *et al* (2001), outros autores como Papic *et al* (2009) e Chang e Chern (2009) demonstram em seus estudos que processos foto-Fenton, em geral, ocorrem nos primeiros 10 minutos de reação, enquanto processos isentos de luz ocorrem de maneira muito mais lenta. Em função disso, buscou-se otimizar a degradação do corante através da redução da área espectral, com leituras entre 200 e 800 nm, considerando dois tempos de tratamento, 10 min e 50 min, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 2. O pH da solução foi ajustado para 3,0 em todos os experimentos.

As concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} foram ajustadas a partir das respectivas soluções padrão com o auxílio de micropipeta, proporcionando as condições desejadas para os ensaios, conforme a Tabela 2.

Após as adições dos reagentes, foram retiradas alíquotas, para a leitura em espectrofotômetro e para as determinações de peróxido de hidrogênio residual e ferro.

Tabela 2 - Percentagem de eficiência de degradação em relação à redução área espectral total, para o planejamento fatorial por processo Fenton, realizado com solução de amarelo nylosan 50 mg.L⁻¹

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)	
[Fe ⁺²] mg.L ⁻¹	5	10	15	
[H ₂ O ₂] mg.L ⁻¹	50	75	100	

Variáveis				
Experimento	[Fe ⁺²] mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] mg.L ⁻¹	Eficiência (%)	
			10 min	50 min
1	-	-	18,1	60,6
2	+	-	31,6	47,4
3	-	+	8,3	60,1
4	+	+	29,2	45,5
5/6/7	0	0	46,4 ± 0,3	55,3 ± 0,3

Cálculo dos efeitos (10 min): [Fe²⁺] = +17,0; [H₂O₂] = - 6,0; [Fe²⁺] \times [H₂O₂] = + 4,0.

Cálculo dos efeitos (50 min): [Fe²⁺] = -13,9; [H₂O₂] = - 1,2; [Fe²⁺] \times [H₂O₂] = - 0,7.

Para o processo Fenton a 10 min, os efeitos calculados com base no planejamento (Tabela 2) indicam um forte efeito positivo do aumento da concentração de Fe²⁺ e um efeito negativo com o aumento da concentração de peróxido, o que sugere uma máxima eficiência de degradação nas condições do experimento 2 [Fe²⁺]: (+) e [H₂O₂]: (-). Entretanto, um efeito de interação de segunda ordem entre as variáveis Fe²⁺ e H₂O₂ indica que há um efeito sinérgico entre as variáveis testadas. Os dados da tabela 2 demonstram que as melhores condições são alcançadas quando concentrações intermediárias de ambos os fatores são empregadas.

Para o processo Fenton a 50 min, os efeitos calculados com base no planejamento (Tabela 2) indicam um forte efeito negativo do aumento da concentração de Fe²⁺ e um pequeno efeito negativo com o aumento da concentração de H₂O₂, o que corrobora uma máxima eficiência de degradação nas condições do experimento 1 [Fe²⁺]: (-) e [H₂O₂]: (-). Um pequeno efeito de segunda ordem também pode ser observado entre as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio. Uma comparação entre os experimentos 1 e 3 mostra que as melhores condições de degradação ocorrem com baixa quantidade de ferro em solução, independente da quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada.

De acordo com a tabela 2, pode-se observar a diferença de eficiência correlacionada à concentração dos reagentes. Em ambos os experimentos onde a concentração de Fe^{2+} era máxima (ensaios 2 e 4), o processo aconteceu de forma muito mais rápida inicialmente, independente da quantidade inicial de H_2O_2 . Um efeito contrário foi observado para os experimentos onde a concentração de Fe^{2+} era mínima (ensaios 1 e 3), e a reação começou de forma lenta mas levou a uma maior taxa de degradação após 50 minutos.

Até aonde foi pesquisado, não foram encontradas discussões em outras publicações que explicassem o fenômeno observado, direcionando o trabalho para um estudo cinético de degradação para todas as condições até tempos de 50 minutos (Gráfico 5), juntamente com o monitoramento das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 . É interessante observar no gráfico 5 a demonstração das eficiências isoladas para ferro e peróxido de hidrogênio na ausência de luz. Em ambos os casos a eficiência é bastante reduzida, demonstrando que a eficiência de Fenton ocorre pela interação destes reagentes e não de maneira isolada.

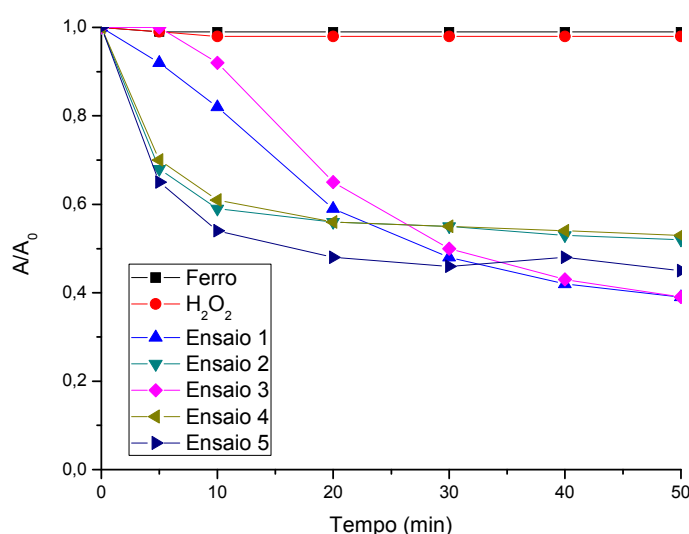


Gráfico 5 - Redução de área espectral para o planejamento fatorial de Fenton.

No caso dos experimentos 1 e 3 observa-se que a cinética ocorreu mais lentamente, em relação aos demais ensaios, porém alcançou uma degradação maior ao final do processo. Analisando os dados de concentração de H_2O_2 (Gráfico 6, A e B) e concentração de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Gráfico 7, A e B) para os ensaios 1 e 2, respectivamente, percebe-se entre os gráficos 6 e 7 uma pequena diferença na cinética de consumo de peróxido, que ocorre mais lentamente no ensaio 1, o qual

pode estar sendo limitado por uma menor concentração de Fe^{2+} disponível em solução, porém permite que a reação se estenda por mais tempo. O processo de oxidação dos íons férricos também ocorre de forma mais lenta no experimento 1 (Gráfico 8), permitindo que a reação seja mais eficiente.

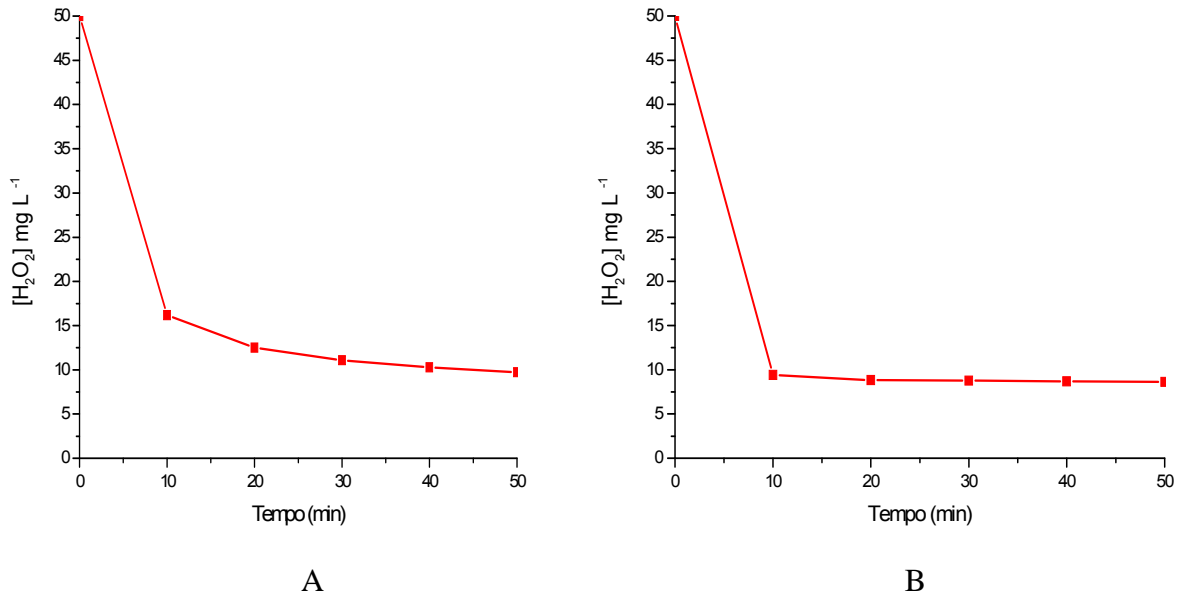


Gráfico 6 - Redução da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ no planejamento fatorial de (A) Experimento 1: Fenton 5 mg L⁻¹ de Fe^{2+} e 50 mg L⁻¹ de H_2O_2 . (B) Experimento 2: Fenton 15 mg L⁻¹ de Fe^{2+} e 50 mg L⁻¹ de H_2O_2 .

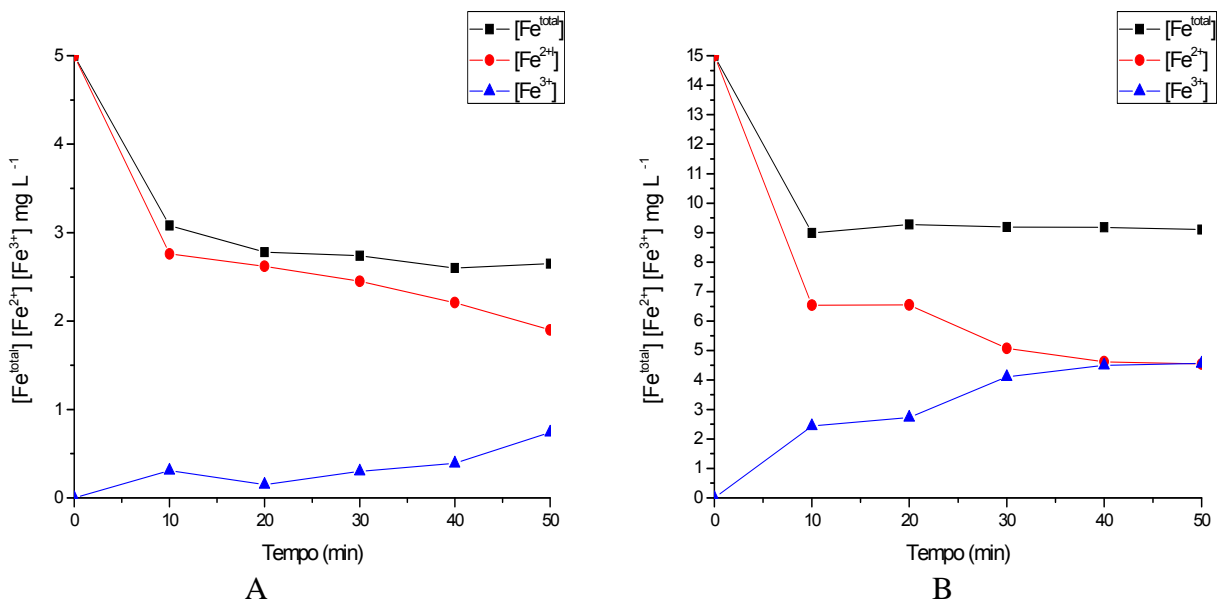


Gráfico 7 - Redução da $[\text{Fe}]$ no planejamento fatorial de (A) Experimento 1: Fenton 5 mg L⁻¹ de Fe^{2+} e 50 mg L⁻¹ de H_2O_2 . (B) Experimento 2: Fenton 15 mg L⁻¹ de Fe^{2+} e 50 mg L⁻¹ de H_2O_2 .

Levando em consideração que a cinética dos processos Fenton ocorre de forma mais lenta nas condições do experimento 1, proporcionando um consumo menor de reagentes, estas condições (Fenton 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) foram consideradas as melhores para ensaios de degradação por processos Fenton.

5.5 Foto-Fenton

Após a finalização de Fenton, iniciou-se o planejamento para foto-Fenton. Assim como no planejamento de Fenton, foram medidos 200 mL de solução de amarelo nylosan 50 mg L⁻¹ e colocados no reator de bancada, sob agitação constante e irradiação de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão inserida na solução com proteção de um bulbo de vidro. O pH do meio foi ajustado para 3,0 e as concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ foram ajustadas a partir das soluções padrão para os valores apresentados na Tabela 3.

Como já citado, Yoo e colaboradores (2001) consideram que mais de 90% da degradação ocorre nos primeiros 10 minutos de reação. Por essa razão, o tempo escolhido para a otimização do planejamento fatorial do processo foto-Fenton foi de somente 10 minutos.

Após as adições dos reagentes, foram retiradas 3 alíquotas, para a leitura em espectrofotômetro e para as determinações de peróxido de hidrogênio residual e ferro. A tabela 3 também mostra os resultados de eficiência de degradação (em %) obtidos pelo planejamento fatorial.

Tabela 3 - Percentagem de eficiência de degradação em relação à redução área espectral total, para o planejamento fatorial foto-Fenton realizado com solução de amarelo nylosan 50 mg.L⁻¹

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
[Fe ⁺²] mg/L	5	10	15
[H ₂ O ₂] mg/L	50	75	100

Experimento	Variáveis		Eficiência aos 10 minutos (%)
	[Fe ⁺²] mg L ⁻¹	[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	
1	-	-	78,4
2	+	-	77,4
3	-	+	83,2
4	+	+	82,6
5/6/7	0	0	92,7±1,4

Cálculo dos efeitos (10 min): [Fe²⁺] = - 0,8; [H₂O₂] = + 5,0; [Fe²⁺]⁺[H₂O₂] = + 0,2.

Para o processo foto-Fenton, os efeitos calculados com base no planejamento (Tabela 3) indicam um efeito positivo com o aumento da concentração de H_2O_2 e nenhum efeito da concentração de Fe^{2+} . Nenhum efeito de segunda ordem foi observado, entretanto, os resultados de degradação sugerem que uma máxima eficiência ocorre para o experimento nas condições intermediárias.

Este indício pode ser mais facilmente observado na representação geométrica do planejamento (Figura 8) que mostra uma melhor degradação para as condições aplicadas quando se utilizam concentração de Fe^{2+} de 10 mg L^{-1} e concentração de H_2O_2 de 75 mg L^{-1} .

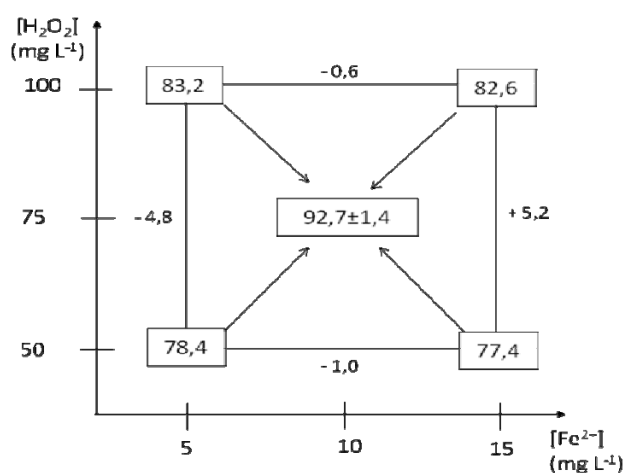


Figura 8 - Representação geométrica do planejamento 2^2 para a otimização da degradação foto-Fenton do corante amarelo de nylosan 50 mg L^{-1} , após 10 minutos.

A maior eficiência de foto-Fenton perante Fenton foi bastante evidente para o intervalo de 10 minutos. No planejamento fatorial de Fenton pode-se observar que a degradação atingiu 60% somente após 50 minutos de tratamento, enquanto o planejamento fatorial de foto-Fenton foi superior a 90% em apenas 10 minutos, em concordância com a afirmação de Yoo e colaboradores (2001).

A avaliação dos efeitos independentes da degradação por fotólise UVA, UVA/ H_2O_2 e UVA/ Fe^{2+} , juntamente com dados cinéticos obtidos nas condições otimizadas são mostrados no gráfico 8. É possível observar que os efeitos independentes são bastante inferiores aos efeitos combinados.

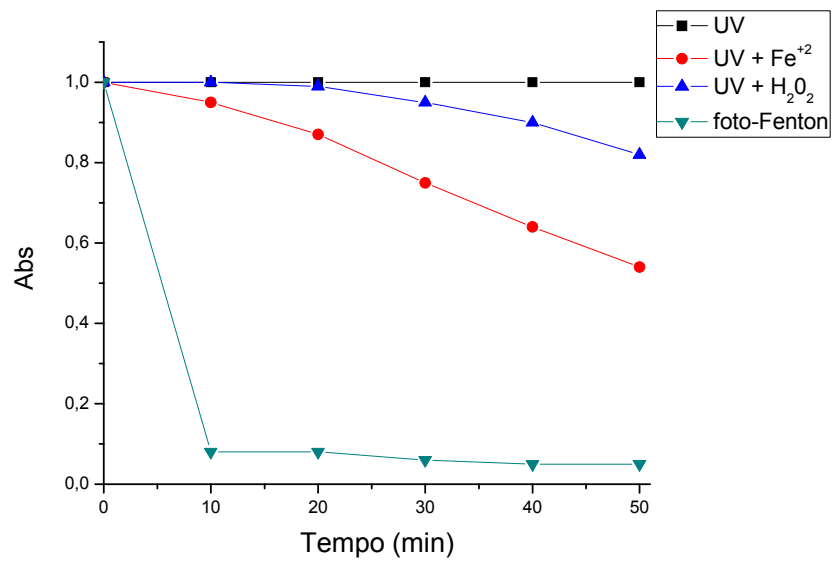


Gráfico 8 - Efeitos independentes de degradação na solução de amarelo nylosan 50 mg L⁻¹

A análise da concentração de peróxido de hidrogênio residual (Gráfico 9) mostra que houve consumo total deste no tempo de 10 minutos, bem como a completa oxidação dos íons ferrosos após 20 minutos de reação (Gráfico 10) para as condições do experimento 5, reduzindo a eficiência da reação.

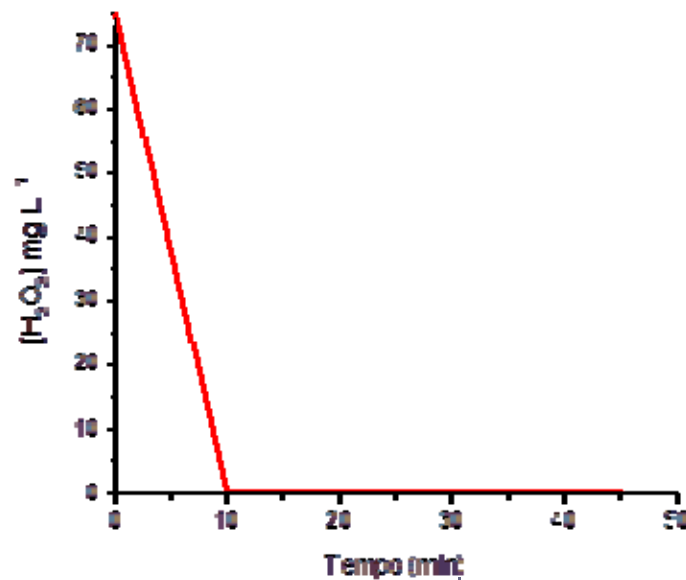


Gráfico 9 - Redução da [H₂O₂] na cinética de degradação do corante amarelo nylosan por processo foto-Fenton utilizando 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 75 mg L⁻¹ de H₂O₂. (experimento 5)

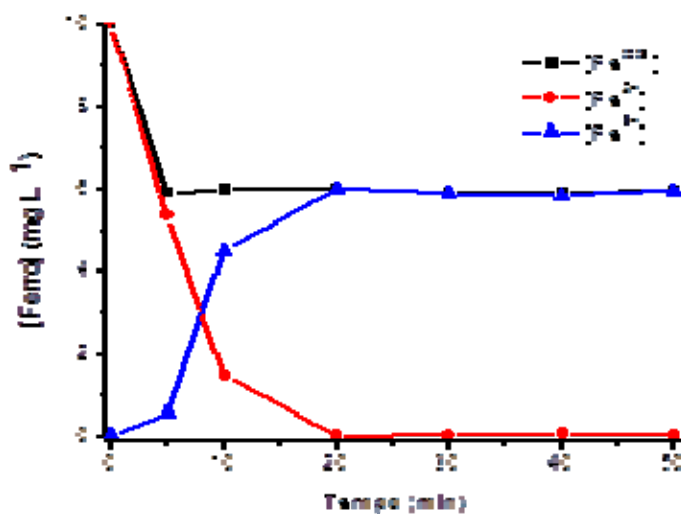


Gráfico 10 - Presença de íons ferrosos e férricos na cinética de degradação do corante amarelo nylosan por processo foto-Fenton utilizando 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 75 mg L^{-1} de H_2O_2 . (experimento 5)

No gráfico 10 é possível observar que a partir dos 20 minutos existe uma estabilização nas concentrações. A partir de deduções das equações de foto-Fenton (Equações 4 e 5), a presença de Fe^{2+} reagindo com H_2O_2 gera Fe^{3+} , logo, com o término de H_2O_2 no meio, o Fe^{2+} deveria ser regenerado.

Levando em consideração os resultados de Fenton e foto-Fenton obtidos para o corante amarelo nylosan, somente os estudos de foto-Fenton foram empregados nas degradações envolvendo tintura capilar e amostra de efluente bruto de tintura de tingimento de cabelo.

O processo foto-Fenton foi muito mais eficiente do que o processo Fenton, porém, ambos foram eficientes na remoção de cor do corante amarelo nylosan, o que é corroborado pela citação de Meric *et al* em Tantak *et al*, 2006, afirmando que cerca de 99% dos corantes podem ser descoloridos através de processos Fenton em $\text{pH} = 3$.

Em relação às concentrações dos reagentes, Sun *et al*. (2007), afirmam que altas concentrações de Fe^{+2} podem influenciar negativamente no processo, reagindo com o $\bullet\text{OH}$ e reduzindo o efeito da reação.

A necessidade de altas concentrações de H_2O_2 no meio reacional, para ambos os processos, também não foi observada. Kurbus *et al*. (2003), obtiveram resultados bastante satisfatórios com baixas concentrações de H_2O_2 e Tantak *et al*. (2006), ressaltam que as altas concentrações podem interferir na degradação de

compostos orgânicos, interagindo e competindo de forma negativa na sua degradação, diminuindo a velocidade da reação e, conseqüentemente, sua eficiência.

5.6 Utilização do foto-Fenton para teste de degradação em tinturas capilares

Sendo observadas as eficiências dos processos de Fenton e foto-Fenton, escolheu-se aplicar o foto-Fenton com concentrações intermediárias de Fe^{+2} e H_2O_2 , 10 mg L^{-1} e 75 mg L^{-1} , respectivamente, para testar a degradação de tinturas capilares.

Os efluentes a base de tintura capilar tiveram duas origens distintas: a primeira foi obtida através do preparo de uma solução com uma concentração conhecida de tintura e analisada antes de qualquer aplicação cosmética, denominada SOLUÇÃO DE TINTURA. A segunda é oriunda de amostras líquidas residuárias do tingimento de cabelos, obtidas em um salão de beleza de Curitiba, denominada EFLUENTE BRUTO.

5.6.1 Solução de Tintura

A amostra de solução de tintura foi preparada no laboratório a partir de uma tintura capilar convencional, sem adição de reveladores contendo H_2O_2 , típico no preparo das tinturas. Além disso, a solução apresentou forte odor amoniacal e tonalidade marrom escura. Segundo informações do fabricante, a tintura possui, dentre outros componentes, concentrações de estruturas de oxidação primária, como a para-fenilenodiamina (PPD), para-toluenodiamina (PTD) e resorcinol.

A solução foi preparada em uma concentração de 2 g L^{-1} e agitada sob aquecimento a 50°C , durante 30 minutos, a fim de evaporar a amônia contida na amostra. A solução de tintura apresentou pH inicial 9,0, e foi ajustado a pH=3,0 para realização da degradação. A amostra preparada no laboratório apresentou ainda $\text{DQO} = 375 \text{ mg L}^{-1}$. A Figura 9 mostra o aspecto inicial da solução.



Figura 9 - Solução de tinta 2 g L⁻¹.

A solução de tinta capilar 2 g L⁻¹ foi submetida a cinética de foto-Fenton nas mesmas condições otimizadas para a solução de amarelo nylosan. O gráfico 11 mostra o espectro de varredura da amostra com alíquotas em 0, 10, 30, 45 e 60 minutos de reação.

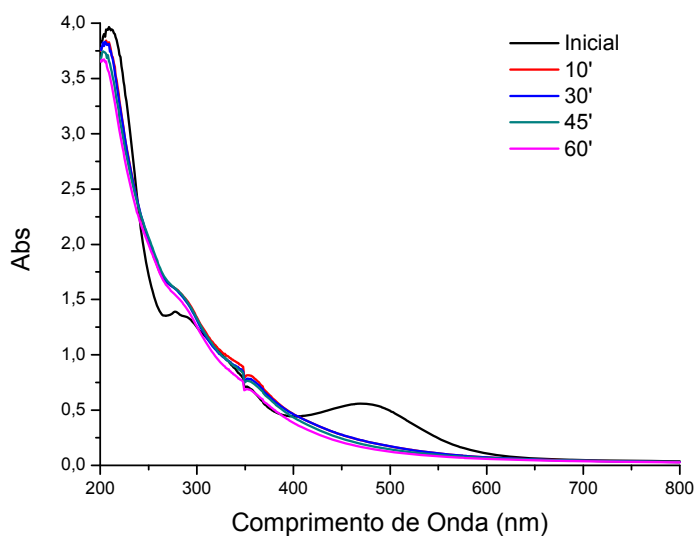


Gráfico 11 - Espectro de varredura realizado com a solução de tinta 2 g L⁻¹ de foto-Fenton [Fe⁺²] = 10 mg L⁻¹ e [H₂O₂] = 75 mg L⁻¹

A partir da integração da área do gráfico 11, encontrou-se uma eficiência de redução da área espectral de 6,89% e a DQO final foi de 231 mg L⁻¹ (38,4% de eficiência para a remoção de DQO). A figura 10 mostra a solução após o tratamento.



Figura 10 - Solução de tintura 2 g L^{-1} após o tratamento.

Apesar da pequena redução da área espectral, a gráfico 11 mostra forte absorção próximo a região de 400 nm , atribuído a cor amarela, conforme pode ser observado na Figura 10.

Para a solução de tintura capilar, a eficiência de $6,89 \%$ foi pequena, porém os espectros mostrados através do gráfico 11 apresentam aumento de absorção da solução de tintura na faixa próxima a 200 nm , normalmente atribuída à estrutura de ácidos carboxílicos de cadeia pequena, compostos estes gerados pelas reações de Fenton. Através da análise dos espectros também pode ser observado um aumento da absorção na região de 300 nm , geralmente atribuída a presença de compostos fenólicos, indicando que houve quebra da estrutura do corante, proporcionando a elevação da absorbância nesta região.

Alguns fatores que ajudam a explicar a baixa eficiência observada no processo podem estar relacionados a interferentes presentes no meio e à concentração empregada no processo.

Kurbus *et al.* (2003), afirmam que compostos como o cloreto de sódio e uréia podem afetar a degradação, compostos estes presentes na composição da tintura segundo informações do fabricante.

Em relação à concentração da solução de tintura capilar, 2 g L^{-1} foi escolhida para realizar a cinética devido ao fato de apresentar uma absorbância inicial próxima de $1,0$, semelhante à solução de amarelo nylosan 50 mg L^{-1} . Entretanto, a maior concentração da solução de tintura também pode ter provocado a elevação na concentração de interferentes presentes na amostra de tintura, dificultando o processo de degradação da amostra.

Com relação às concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio, seus monitoramentos, neste caso, não foram possíveis pelo fato da amostra ainda possuir absorvância alta nas regiões de interesse, 446 nm para o H_2O_2 e 508 nm para o ferro. Entretanto, através do gráfico 11, é possível supor que os reagentes foram totalmente consumidos nos primeiros 10 minutos, pois a partir deste tempo não é mais observada redução da área espectral, assim como nos experimentos iniciais de planejamento fatorial onde os reagentes foram rapidamente consumidos.

5.6.2 Efluente Bruto

A amostra do efluente bruto foi coletada no primeiro enxágue após o processo de tingimento do cabelo, de forma a conter apenas tintura e água, sem qualquer outro produto, como shampoos ou cremes. Sendo assim, o interesse foi avaliar apenas as influências de corantes provindos de tingimentos capilares. As amostras foram transportadas em garrafas PET até a UTFPR. Sua caracterização inicial indicou $\text{pH}=9,0$, $\text{DQO}=1750 \text{ mg/L}$, amostra de efluente de aspecto leitoso e forte odor amoniacal. Através de ensaio qualitativo, feito com adição de metavanadato de amônio, determinou-se que o efluente bruto continha H_2O_2 em sua composição inicial. A amostra foi aquecida durante 30 minutos a 50°C , a fim de evaporar a amônia. A Figura 11 mostra o aspecto do efluente bruto e após ser submetido a processo de filtração em papel-filtro e, subsequentemente, por membrana de $0,45 \mu\text{m}$.



Figura 11 - Efluente de tintura bruto antes e após filtragem.

Após filtração a amostra de efluente bruto foi submetida a cinética de foto-Fenton empregando $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$.

O gráfico 12 demonstra o espectro de varredura da amostra de efluente bruto em diferentes tempos de reação (0, 10, 20 e 30 minutos). É possível observar que houve um aumento da área espectral e que esta, subsequentemente, não foi reduzida com o decorrer do processo.

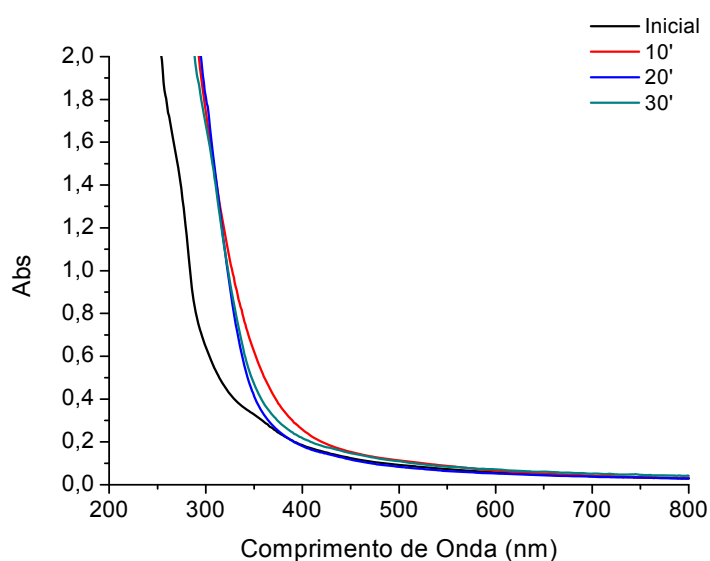


Gráfico 12 - Espectro de varredura realizado com a amostra de efluente bruto de foto-Fenton $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$.

Devido à absorção da amostra na região de análise do H_2O_2 não foi possível realizar o seu monitoramento. A partir do gráfico 13 é possível observar a variação da concentração de Fe^{2+} no processo com a concentração de ferro total em torno de 20 mg L^{-1} , sendo que a quantidade adicionada do reagente foi de 10 mg L^{-1} . Este fato sugere a presença de ferro na amostra bruta. Além disso, o gráfico também demonstra que o Fe^{2+} foi completamente regenerado, evidenciando o consumo completo de H_2O_2 no processo cinético.

A presença de compostos aromáticos também é bastante provável devido ao pico intenso de absorção na faixa do espectro próxima a 300 nm .

A redução da DQO foi de $3,71\%$ ($\text{DQO}_{\text{final}} = 1685 \text{ mg L}^{-1}$), no entanto, não foi possível observar espectrofotometricamente a eficiência no processo de remoção de cor da amostra bruta. A comparação entre a figura 11, antes do tratamento foto-

Fenton, e a figura 12, após o tratamento, também sugere que não houve alteração na amostra.

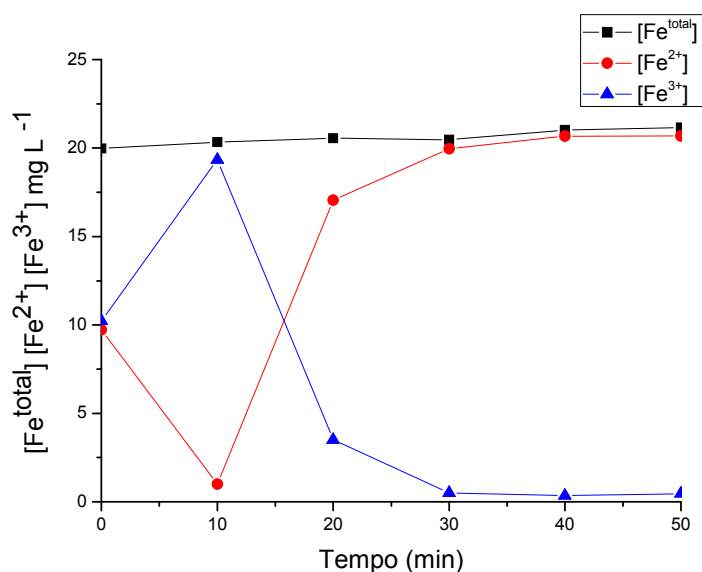


Gráfico 13 - Presença de íons férricos e ferrosos na cinética de foto-Fenton $[Fe^{+2}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$ para a amostra bruta.



Figura 12 - Efluente bruto após o tratamento de foto-Fenton $[Fe^{+2}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$

Motz-Schalck *et al.* (2002) menciona em sua tese que, durante a coloração capilar, acontece a formação de diversos subprodutos, cuja existência foi evidenciada por métodos cromatográficos. No entanto, mesmo em combinação com análises em espectrômetro de massa não foi possível identificá-los. A probabilidade de estes subprodutos interferirem no processo reacional é alta. O autor ainda relaciona que os picos destes compostos estão entre 245 e 300 nm, assim como no gráfico 14 obtido da degradação da amostra do efluente bruto.

Dopar *et al.* (2010) afirma que, assim como no caso deste trabalho, que as cinéticas de foto-Fenton realizadas numa solução preparada em laboratório foi mais eficiente do que no efluente industrial bruto coletado.

6 CONCLUSÕES

A partir das análises com o corante amarelo nylosan, foi possível verificar a eficiência comparativa entre os processos de Fenton e foto-Fenton e suas condições ótimas de ensaio para degradação deste. Os processos de Fenton e foto-Fenton apresentaram excelente remoção de cor da solução do corante amarelo nylosan, alcançando eficiências de 60,6% e 92,7%, respectivamente. A otimização para Fenton e foto-Fenton obteve resultados diferentes, mostrando que o planejamento fatorial é imprescindível para os processos oxidativos, em diferentes dimensões e condições de trabalho.

Em ambos os casos as melhores condições de trabalho não ocorreram com o emprego de maiores quantidades dos reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 , contrariando o que era previsto no início dos estudos.

Aplicando na solução de tintura e ao efluente bruto as condições intermediárias de foto-Fenton, escolhido como método mais eficiente, verificou-se que o resultado obtido foi inferior ao resultado planejado.

Através da aplicação de foto-Fenton na solução de tintura, conseguiu-se obter uma eficiência de 6,89% e, para o mesmo processo, não se conseguiu resultados mensuráveis para a amostra do efluente bruto.

Os resultados obtidos podem ter sido influenciados principalmente por componentes desconhecidos presentes na formulação da tintura, por outras substâncias geradas no processo de coloração, no caso do efluente bruto, e pelas altas concentrações empregadas no tratamento da solução de tintura e efluente bruto quando comparados com as condições otimizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, F.V.F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L.A.C. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. Química Nova, 29,1, 2006.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. **Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study**. Dyes and Pigments, 43, 95-108, 1999.

ARSLAN, I.; TURELI, G.; OLMEZ-HANCI, T. **Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 202, 142–153, 2009.

BERG, R.L.G; **Hair Coloring**, 1st edition, Macmillan Elt - Sbs, 2007.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. **Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética**. Química Nova, 33, 2, 358-363, 2010

CHAMORRO, E.; Marco, A.; Esplugas, S. **Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability**. Water Research, 35, 1047-1051, 2001.

CHANG, M. W.; CHERN, J. M.; **Decolorization of peach red azo dye, HF6 by Fenton reaction: Initial rate analysis**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 41, 221–228, 2010.

DANTAS, T. L. P. ; JOSE, H, J.; MOREIRA, R. F. P. M.; **Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater**. Acta Scientiarum, 25, 91-95, 2003

DE NAVARRE, M. G; **The chemistry and manufacture of cosmetics**, 2nd edition, Van Nostrand (Princeton, N.J), 1962

DOMENECH, X., JARDIM, W., LITTER, M. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea.** Blesa M. Editor. CYTED, 1, 3-26, 2001

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; ZAMORA, P.P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*, 23, 504-511, 2000.

FREITAS, A.M. **Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias.** Tese (Doutorado em Química Analítica), programa de pós-graduação em química, setor de Ciências Exatas da UFPR, 2008.

FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, O.; **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.** *Environment International*, 30, 953– 971, 2004.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais.** Apostila (Efluentes Industriais). Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ, 81 p, 2004.

GUARANTINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. **Corantes Têxteis.** *Química Nova*, 23, 71-78, 2000.

GOZZO, F. **Radical and non-radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances.** *Journal of Molecular Catalysis*, 171, 1-22, 2001.

GRAY, J.; **Hair Care and Hair Care Products.** *Clinics in Dermatology* , 19, 227–236, 2001.

HAO, O.J.; KIM, H.; CHIANG, P. **Decolorization of wastewater.** *Environmental Science and Technology*, 30, 449-505, 2000.

HANGZHOU YUANHUI, LTD, TECNOLOGIA CO. DE, acessado em 22.07.2013
<http://portuguese.optical-brighteningagent.com/buy-nylosan.html>

ISO 6332:1988. Water quality. **Determination of iron. Spectrometric method using 1,10-phenanthroline.** Standart published 1988 by International Organization for Standardization.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L.; **Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 181, 195–202, 2006.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, S.G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, 25, 78-82, 2002.

MALATO, S.; IBANEZ, P. F.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W.; **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends.** Catalysis Today, 147, 1–59, 2009.

MITTER, E. K. **Corantes da Indústria têxtil: Impactos e Soluções.** Website acessado [Biosferas%20-%20Divulga%C3%A7%C3%A3o%20Cient%C3%ADfica.htm](#), em 24/08/2013.

MELO, E. D.; MOUNTEER, A. H.; LEÃO, L. H. S.; BAHIA, R. C. B.; CAMPOS, I. M. F.; **Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater.** Journal of Hazardous Materials, 37, 329– 334, 2005

METCALF E EDDY. **Waste Engineering**, NY, McGraw Hill, 3th edition, 2003.

MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

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

NBR 10357 - 1988 - Águas - Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) - Métodos de Refluxo - ABNT

NEANTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A.; **Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation.** Dyes and Pigments, 53, 93–99, 2002.

NESTE, D.; TOBIN, D. J.; **Hair cycle and hair pigmentation: dynamic interactions and changes associated with aging.** Micron, 35, 193–200, 2004.

NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate.** Talanta, 66, 86-91, 2005.

NOZU, L. L; SALDANHA, P. C. A. **Avaliação de tratamento físico-químico e biológico de resíduos de corantes produzidos no laboratório de microbiologia.** Trabalho de conclusão de curso – Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

NUNEZ, L., GARCIA-HORTAL, J.A.; TORRADES, F. **Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes.** Sciencedirect, Dyes and Pigments, 75, 647, 652, 2006.

OZCAN, A.; OZCAN, S. **Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant- modified sepiolite.** Journal of Hazardous Materials, 125, 252–259, 2005.

PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário.** Dissertação (Mestrado em Química), UFPR, 2004

PAPIC, S.; VUJEVIC, D.; KOPRIVANAC, N.; SINKO, D.; **Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and**

heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1137–1145, 2009.

PELCZAR, M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. **Microbiologia: conceitos e aplicações.** Volume 1. 2ª edição. São Paulo: MAKRON Books, 1996.

PELIZER, L. H.; PONTIRERI, M. H.; MORAES, I. O. **Utilização de resíduos agroindustriais em processos biotecnológicos com perspectiva de redução do impacto ambiental.** *J. Technol. Manag. Innov.*, 2, 2007.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R. S. **Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes.** *Química Nova*, 28, 130-136, 2005.

PEREIRA, R. O.; POSTIGO, C.; ALDA, M. L.; DANIEL, L. A.; BARCELO, D.; **Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products.** *Chemosphere*, 82, 789–799, 2011.

RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. J. **The photo- Fenton reaction on effective photochemical wastewater treatment process.** *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73, 75-78, 1993.

SATHIYA, M. P.; PERIYAR, S. S.; SASIKALAVENI, A.; MURUGESAN, K.; KALAICHELVAN, P. T. **Decolorization of textile dyes and their effluents using white rot fungi.** *African Journal of Biotechnology*, 6, 424-429, 2007.

SCHRANK, S. G.; SANTOS, J. N. R.; SOUZA, D .S.; SOUZA, E. E.S.; **Process Engineering Program,** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, 125–129, 2007.

SIPATESP, **Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos,** acessado em 17/08/2013, <http://www.abihpec.org.br/institucional/sipatesp>

SOUZA, D.R. **Avaliação da biodegradação e Processos Oxidativos Avançados no tratamento de corantes usados no laboratório de microbiologia.** Trabalho de conclusão de curso – Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2009.

SUN, J.H.; SUN, S.P.; WANG, G.L.; QIAO, L.P.; **Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process.** Dyes and Pigments, 74, 647-652, 2007.

TANTAK, N.P. ; CHAUDHARI, S.; **Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment.** Journal of Hazardous Materials, B136, 698–705, 2006.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados, conceitos teóricos.** Vol. 3, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

YOO, H.; CHO, S.; KO, S. **Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment.** Journal Environmental Science Health A, 36, 39-44, 2001.

YOON, J.; CHO, S.; CHO, Y.; KIM, S. **The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics.** Water Science Technology, 38, 209 - 211, 1998.