

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Aplicação de tecnologias eletroquímicas como alternativa para o tratamento de
efluentes de salão de beleza

Gleilson de França Vieira

Tese de Doutorado
Natal/RN, Julho de 2023

GLEILSON DE FRANÇA VIEIRA

APLICAÇÃO DE TECNOLOGIAS ELETROQUÍMICAS COMO ALTERNATIVA
PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE SALÃO DE BELEZA

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química, na área de eletroquímica e ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Martínez Huitle

Coorientadores: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Dr. Inalmar Dantas Barbosa Segundo

NATAL – RN

2023

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco
Gurgel de Azevedo - Instituto Química - IQ

Vieira, Gleilson de França.

Aplicação de tecnologias eletroquímicas como alternativa para o tratamento de efluentes de salão de beleza / Gleilson de França Vieira. - Natal: UFRN, 2023.
151 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).
Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Martínez Huitle.
Coorientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.
Coorientador: Dr. Inalmar Dantas Barbosa Segundo.

1. Eletroquímica - Tese. 2. Salão de beleza - Tese. 3. Efluente - Tese. 4. Oxidação Anódica - Tese. 5. BDD - Tese. 6. Eletrólitos de Suporte - Tese. I. Martínez-Huitle, Carlos Alberto Martínez. II. Silva, Djalma Ribeiro da. III. Barbosa Segundo, Inalmar Dantas. IV. Título.

RN/UF/BSIQ

CDU 544.6(043.2)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS Nº 22170/2023 - PPGQ/CCET (12.88.00.05)

Nº do Protocolo: 23077.109412/2023-11

Natal-RN, 14 de agosto de 2023.

GLEILSON DE FRANÇA VIEIRA

APLICAÇÃO DE TECNOLOGIAS ELETROQUÍMICAS COMO ALTERNATIVA
PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE SALÃO DE BELEZA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Rio
Grande do Norte, em cumprimento às exigências
para obtenção do título de Doutor em Química

Aprovada em: 28 de julho de 2023

Comissão Examinadora:

Dr. CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE - UFRN (Orientador)

Dra. AMANDA DUARTE GONDIM - UFRN – Interno

Dr. INALMAR DANTAS BARBOSA SEGUNDO - UFRN - Pesquisador Visitante

Dr. JOÃO MILLER DE MELO HENRIQUE - IFSERTÃOPE - Externo à Instituição

Dra. DANYELLE MEDEIROS DE ARAUJO - UNESP - Externo à Instituição

Documento não acessível publicamente

(Assinado digitalmente em 16/08/2023 11:21)

AMANDA DUARTE GONDIM
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: ###408#8

(Assinado digitalmente em 15/08/2023 16:20)

CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: ###451#0

(Assinado digitalmente em 14/08/2023 17:43)

INALMAR DANTAS BARBOSA SEGUNDO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.544-##

(Assinado digitalmente em 14/08/2023 17:10)

DANYELLE MEDEIROS DE ARAUJO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.784-##

(Assinado digitalmente em 15/08/2023 10:00)

JOÃO MILLER DE MELO HENRIQUE
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.534-##

DEDICATÓRIA

Dedico esta conquista, especialmente ao meu pai, João Alves Vieira (em memória) e à minha mãe, Mariana Lourdes de França Vieira, por serem os principais pilares de sustentação da minha vida social e econômica. Dedico também a todos os meus outros familiares, irmãos e irmãs, primos e primas, tios e tias, e à minha querida e amável vovozinha, chamada sempre de vovó Rosa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente ao meu Orientador, Professor Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle que me aceitou sem restrições a trabalhar nesta pesquisa mesmo sabendo que eu não era bolsista e não teria dedicação exclusiva para estar todos os dias no laboratório e também a sua querida esposa e professora Dra. Elisama Vieira.

Agradeço de coração ao Pós-Doc Inalmar Segundo que foi quem mais me auxiliou na pesquisa, tanto na parte experimental como na parte escrita, além de Danyelle com quem eu tive o primeiro contato no laboratório no início de tudo.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEAA) em que eu convivi e até com quem eu pouco me encontrava, que são: Aimee, Alana, Aline, Danyelle, João, Jéssica, Jaqueline, Letícia Costa, Letícia Milena, Mayra, Suelya, Isaías, Franco, Herbet, Rainy, Quiroz, só espero que não tenha esquecido o nome de alguém.

Aos amigos e técnicos que conheci do instituto de química (IQ) que me ajudaram e me incentivaram a cursar o doutorado como: Maria de Fátima, Joadir, Luiz, Marcondes, Maxwell, Janaína, Paula, Pedro, Rafael, Evanemeque, Valdivino.

Agradeço aos técnicos do NUPPRAR que tiveram bastante trabalho realizando minhas análises, Breno, Larissa, Letícia Costa, Letícia Milena, Emilly, Raony.

Agradeço a todos os meus familiares, tios, tias, primos, primas, irmãos, irmãs, mas principalmente a minha vovó Rosa, minha mamãe Baiquinha e minha irmã Gladys que foi quem mais me incentivou a concluir este trabalho.

Agradeço a mãe da minha mulher, a senhora Marina, minha mulher, Emanuelle Baracho e nossas filhas Daenerys e Dandara que de alguma forma também contribuíram bastante na conclusão deste curso.

Aos principais amigos da vida que são: André, Rafael, Marcone.

Agradeço e dedico este trabalho ao meu Coorientador, o professor Dr. Djalma Ribeiro que sempre estará vivo em nossas memórias por ter sido uma pessoa ética, do bem, que sempre ajudou a todos e por isso todos os respeitavam e o tratavam bem, ninguém o criticava por seu trabalho, nem pelas suas costas. Não tive contato direto com ele, mas sei que ele me ajudou de forma indireta na conquista do término deste trabalho e por isso repito que agradeço e dedico este trabalho a ele.

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

“Existe apenas um bem, o saber, e apenas um mal, a ignorância.”

Sócrates

“A tarefa mais importante de uma pessoa que vem ao mundo é criar algo.”

Paulo Freire

“Aprender, aprender sempre.”

Vladimir Lenin

“O que você sabe não tem valor; o valor está no que você faz com o que sabe.”

Bruce Lee

RESUMO

Oxidação Anódica (OA) é um dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) usadas para o tratamento de águas residuais com elevado teor de contaminantes orgânicos, devido a sua alta eficiência na remoção e mineralização desses compostos. Dentre essas águas, os efluentes de Salão de Beleza surgem como foco de contaminação dado às suas características mais próximas a resíduos industriais do que resíduos domésticos. Assim, para esse estudo, foram coletados dois efluentes de salão de beleza, que foram devidamente caracterizados e tratados com o uso de OA. A análise físico-química inicial demonstrou uma DQO média de 1612 e 1496 mg O₂ L⁻¹, e turbidez de 477 e 1000 NTU, respectivamente, além da presença de metais em nível traços, como: ferro, cobre, cromo e zinco. As análises experimentais foram realizadas numa planta em escala laboratorial, empregando uma célula de fluxo eletroquímico que consiste em uma placa circular de aço inoxidável como cátodo e outra contendo o diamante dopado com boro (DDB) como ânodo, ambos com superfície ativa de 69,4 cm², separados por uma distância de 1,7 cm. Para cada experimento, 1,2 litros de efluente contaminado foram colocados no reservatório, onde foi recirculado durante 360 minutos, com amostras coletadas em intervalos de tempo específicos. As eletrólises foram realizadas aplicando 10 e 30 mA cm⁻², utilizando diferentes eletrólitos (NaCl, Na₂SO₄ ou Na₂S₂O₈) em várias concentrações. Na comparação dos tratamentos utilizados para o primeiro efluente, a melhor eficiência foi obtida utilizando baixa densidade de corrente junto com a adição de 0,16 M do cloreto de sódio, alcançando uma diminuição média da DQO de 65%. Nos tratamentos do segundo efluente, utilizou-se uma célula fotoquímica acoplada ao circuito hidráulico em processo simultâneo com o reator eletroquímico junto com a adição do persulfato de sódio. Sabendo que a reação com o uso do NaCl pode formar substâncias organocloradas, deixando o efluente final com alta toxicidade, e nas análises com o persulfato de sódio o pH caiu para valores muito baixos (próximos a 2,0), além da tecnologia acoplada de tratamento por UV não ter alcançado resultados satisfatórios, nas análises do segundo efluente optou-se pelo tratamento com Na₂SO₄, que atingiu 58% de remoção de DQO e 73% menos turbidez, com um consumo de energia de 0,52 kWh m⁻³, sendo a melhor opção de eletrólito para tratamento deste efluente (aplicando 10 mA cm⁻²). Dessa forma, os efluentes finais poderão ser descartados na rede pública de esgotos com uma menor carga poluidora.

Palavras-chave: Salão de beleza; Efluente; Oxidação Anódica; BDD; Eletrólitos de Suporte.

ABSTRACT

One of the electrochemical advanced oxidation processes is anodic oxidation, which is very efficient in treating wastewater that contains different organic contaminants. Two beauty salon effluents were collected and treated using electrochemical oxidation and their initial physical-chemical analysis demonstrated an average COD of 1612 and the second of 1496 mg O₂ L⁻¹, turbidity of the first effluent of 477 NTU and the second of 1000 NTU in addition to the presence of trace metals such as: iron, copper, chromium and zinc. The experimental analyzes were carried out in a laboratory-scale plant, using an electrochemical flow cell consisting of a circular stainless steel plate as cathode and another containing boron-doped diamond (BDD) as anode, both with an active surface of 69.4 cm², separated by a distance of 1.7 cm. For each experiment, 1.2 liters of contaminated effluent were placed in the reservoir tank where it was circulated for 360 minutes and samples were collected at specific time intervals through the reaction compartment cell. Electrolyses were carried out applying 10 and 30 mA.cm⁻², using different electrolytes (NaCl, Na₂SO₄ or Na₂S₂O₈) in various concentrations. When comparing the treatments used in the first effluent, the one that had the best efficiency was the analysis with low current density together with the addition of 0.16 M sodium chloride, in which there was an average decrease in COD of 65%. In the treatments of the second effluent, a photochemical cell coupled to the hydraulic circuit was used in a simultaneous process with the electrochemical reactor along with the addition of sodium persulfate. Knowing that the reaction with the use of sodium chloride can form chlorinated substances, leaving the final effluent with high toxicity and in the analyzes with sodium persulfate the acidity index reached pH 2.0, then it is necessary to optimize a process with greater efficiency, better yield and more viable. In the analyzes of the second effluent, we discovered results that clearly showed that 6 h of treatment with Na₂SO₄ achieved 58% COD removal and 73% less turbidity, with an energy consumption of around 0.52 kWh m⁻³, being the best electrolyte option for treating this effluent by applying 10 mA.cm⁻². This way, the final effluents can be disposed of in the sewage system or nature with fewer pollutants.

Keywords: Beauty salon; Effluent; Anodic Oxidation; BDD; Support Electrolytes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1a – Evolução da coleta e do tratamento de esgoto em relação ao volume de água consumido, em milhões de m ³ /ano, no Brasil de 2016 a 2020	26
Figura 3.1b – Evolução da coleta e do tratamento de esgoto em relação ao volume de água consumido, em milhões de m ³ /ano, no Brasil de 2020	27
Figura 3.2 – Relação dos esgotos gerados e tratado com a população atendida	28
Figura 3.3 – Esquema de Alguns Métodos de Tratamento de Efluentes	34
Figura 3.4 – Representação esquemática da oxidação eletroquímica de orgânicos sobre ânodos de óxidos metálicos (MO _x), formando superóxidos (MO _{x-1}). (1) eletrólise de H ₂ O; (2) formação do superóxido; (3) oxidação do composto orgânico e (4) desprendimento de O ₂	41
Figura 3.5 – Esquema mostrando as vias de reações eletroquímicas de oxidação para atingir a mineralização	44
Figura 4.1 – Fluxograma com a metodologia	57
Figura 4.2 – Fotos dos efluentes antes do tratamento	58
Figura 4.3 – Fotos da formação de alguns precipitados depois do tratamento	59
Figura 4.4 – Fotos da formação de alguns precipitados depois do tratamento	60
Figura 4.5 – Foto do reator eletroquímico	62
Figura 4.6 – Esquema do reator eletroquímico	63
Figura 4.7 – Foto da câmara fotoquímica	64
Figura 4.8 – Desenho da câmara fotoquímica	64
Figura 4.9 – Foto do circuito hidráulico	66
Figura 4.10 – Circuito hidráulico	67
Figura 4.11 – Protótipo	68
Figure 1 – Experimental setup diagram	78
Figure 2 – Linear Polarization curves obtained by LSV technique show the behavior of the raw effluent (black) and with the addition of 0.16 M of Na ₂ SO ₄ (red) and NaCl (blue) as electrolytes. Conditions: working electrode = BDD (0.12 cm ²); reference electrode = Ag/AgCl (3 M KCl); counter electrode = Pt wire; Scan rate = 100 mV s ⁻¹ ; Potential = -0.5–3.0 V	81
Figure 3 – COD removal in different configurations of supporting electrolytes with a <i>j</i> of 10 mA cm ⁻² (real points: symbols; tendency behavior: lines), and their respective energy	

consumptions (inset). Triangle for the experiment without electrolyte; blue square and red circle for Na ₂ SO ₄ and NaCl electrolytes, respectively; dashed lines/empty symbols for concentrations of 0.08 M, and lines/full symbols for 0.16 M	85
Figure 4 – Differences in the absorbance units of the raw effluent (black), and after 360 min of the treatment with 0.16 M of NaCl (blue) and Na ₂ SO ₄ (red), with a j of 10 mA cm ⁻² . Inset: the real image of the effluent samples	86
Figure 5 – Comparison of some parameters with 0.16 M of the different supporting electrolytes (Na ₂ SO ₄ as the blue line and NaCl as the dashed in red), with a j of 10 mA cm ⁻²	87
Figure 6 – COD removal with different concentrations of NaCl and j (real points: symbols; tendency behavior: lines), and their respective energy consumptions (inset). Triangle for the experiment without electrolyte, and rhombus, square and circle for concentrations of 0.01, 0.08 and 0.16 M of NaCl, respectively; dashed lines/clean symbols for 10 mA cm ⁻² , and lines/symbols with points for 30 mA cm ⁻²	88
Figure 7 – Comparison of some parameters with different NaCl concentrations (pink, orange and red for the concentrations of 0.01, 0.08 and 0.16 M of NaCl, respectively; dashed lines for 10 mA cm ⁻² , and lines for 30 mA cm ⁻²	90
Figure 8 – XRD patterns of the raw BS effluent precipitates after pH correction to 3 (a) and 12 (b), and also after treatment with 10 mA cm ⁻² and 0.16 M of Na ₂ SO ₄ as supporting electrolyte (c), with the indication of the identified phases (through Match! Software). Dashed lines: Silicates; Red asterisks: Thenardite (Na ₂ SO ₄)	92
Figure 9 – SEM micrographs of the precipitates after pH adjustment to 3 (a) and 12 (b), and also after treatment with 10 mA cm ⁻² and 0.16 M of Na ₂ SO ₄ as supporting electrolyte (c); and thermogravimetric analysis of the powders (d). (Magnifications: 1 – 100x; 2 – 500x; 3 – 1000x; 4 – 5000x).....	93
Figure 10 – Technological scheme representation related to the electrochemical decentralized device for treating BS effluents. More operating parameters should be optimized, such as the volume of BS effluent to be treated, the reservoir, the continuous or non-continuous recirculation mode and so on.....	96
Figure 1 – Experimental setup diagram	108
Figure 2 – COD (a) and energy consumption (b) removal in different configurations of supporting electrolytes with a j of 30 mA cm ⁻² (real points: symbols; tendency behavior: lines). Triangle for the experiment without electrolyte; blue square and red circle for	

Na ₂ SO ₄ and NaCl electrolytes, respectively (full symbols/lines: 0.08 M; empty symbols/dashed lines: 0.04 M)	110
Figure 3 – COD removal (a) and pH behavior (b) with different processes and supporting electrolytes (real points: symbols; tendency behavior: lines). Squares for experiments with Na ₂ SO ₄ and circles for the ones with Na ₂ S ₂ O ₈	112
Figure 4 – Comparison of COD removal and energy consumption (inset) with Na ₂ SO ₄ as supporting electrolyte (a, real points: symbols; tendency behavior: lines), and total current efficiency (TCE, %, b)	113
Figure 5 – SEM micrographs of the precipitates after pH correction to 3 (1 and 2), and also after treatment with Na ₂ S ₂ O ₈ as supporting electrolyte (3 and 4); and thermogravimetric analysis of the powders (5). (Magnifications: 1 and 3 – 500x; 2 and 4 – 5000x)	115
Figure 6 – XRD patterns of the raw BS effluent precipitates after pH correction to 3 (a), and after treatment with Na ₂ S ₂ O ₈ as supporting electrolyte (b), with the indication of the identified phases (Dashed lines: Silicates)	117

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Relação da população brasileira com os investimentos em saneamento	28
Tabela 2 – Caracterização dos efluentes e padrões de qualidade de águas doces	61
Tabela 3 – Equipamentos utilizados para análises	69
Tabela 4 – Determinações analíticas	69
Tabela 5 – Substâncias utilizadas no tratamento de efluente	71
Table 1 – Physicochemical characterization of raw BS effluent and after different treatment	76
Table 2 – Differences in basic parameters after the addition of supporting electrolytes...	84
Table 3 – Precipitates' analysis	94
Table 1 – Physicochemical characterization of raw BS effluent and after different treatment	106
Table 2 – Precipitates' analysis	116

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Ag/AgCl	Prata/Cloreto de Prata
AO/OA	Oxidação Anódica (<i>Anodic Oxidation</i>)
BDD	Diamante Dopado com Boro (<i>Boron Doped Diamond</i>)
CE/EC	Consumo Energético (<i>Energy Consumption</i>)
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
DFZ	<i>Durchsicht FarbZahl</i> – Revisão <i>ColorNumber</i>
DQO/COD	Demanda Química de Oxigênio (<i>Chemical Oxygen Demand</i>)
DRX	Difração de Raio – X
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
HO[•]	Radical Hidroxila
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HR	<i>High Range</i> (Gama Alta)
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado
j	Densidade de Corrente (<i>Current Densities</i>)
kWh	Quilo Watts Hora
LEAA	Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada
LSV	<i>Linear Sweep Voltammetry</i>
LSV	Escaneamento Linear Voltamétrico (<i>Linear Scan Voltammetry</i>)
MEV-FEG	Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de Campo de Alta Resolução
Na₂SO₄	Sulfato de Sódio
Na₂S₂O₈	Persulfato de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica que significa que o instrumento está medindo a luz dispersa da amostra em um ângulo de 90 graus em relação à luz incidente.
OE/EO	Oxidação eletroquímica (<i>Electrochemical oxidation</i>)
PEOA's	Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançadas
pH	Potencial Hidrogeniônico
POP's	<i>Persistent Organic Pollutants</i>
RCS	Espécies Reativas de Cloro (<i>Reactive Chlorine Species</i>)

REO/OER	Reação de Evolução do Oxigênio (<i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
REO/OER	Reação de evolução do oxigênio (<i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
SB/BS	Salão de Beleza (<i>Beauty Salons</i>)
SDG6	<i>Sixth Sustainable Development Goal</i>
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
TG	Termogravimetria (<i>Thermogravimetry</i>)
TOC	Carbono Orgânico Total (<i>Total Organic Carbon</i>)
UE	União Europeia
UVvis	Ultra Violeta Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 JUSTIFICATIVA	22
1.2 ESTRUTURA DA TESE	23
2. OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1 DADOS SOBRE O USO E REÚSO DA ÁGUA	25
3.2 MOTIVO DA ESCOLHA DO EFLUENTE	30
3.3 DANOS AO MEIO AMBIENTE	31
3.4 POLUENTES	32
3.5 TRATAMENTOS	32
3.6 MÉTODOS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES	33
3.7 ELETROQUÍMICA	35
3.8 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA's)	35
3.9 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA)	36
3.10 MÉTODO DIRETO E INDIRETO	39
3.11 VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS POA's	41
3.12 ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO	42
3.13 MECANISMO DE OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA USANDO BDD	46
3.14 MINERALIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁGUAS RESIDUAIS REAIS USANDO DIAMANTE DOPADO COM BORO	48
3.15 ELETRÓLITOS DE SUPORTE	49
3.15.1 SULFATO DE SÓDIO (Na_2SO_4)	50
3.15.2 PERSULFATO DE SÓDIO ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	50
3.15.3 CLORETO DE SÓDIO (NaCl)	51
3.16 CÂMARA FOTOQUÍMICA COM RADIAÇÃO UV-C/ H_2O_2 E UV-C/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	52
3.17 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 METODOLOGIA	56
4.2 COLETA DO EFLUENTE DE SALÃO DE BELEZA	57

4.3 REATOR ELETROQUÍMICO	61
4.4 CÂMARA FOTOQUÍMICA	63
4.5 CIRCUITO HIDRÁULICO	65
4.6 ESQUEMA DE UM POSSÍVEL PROJETO	67
4.7 ELETRÓLITOS DE SUPORTE E OUTRAS SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS	
.....	71
5. Electro-oxidation of wastewater from a beauty salon: the influence of electrolyte type in the removal of organic load and energy consumption	72
1. Introduction	74
2. Material and Methods	76
2.1 Characteristics of the BS effluent and chemicals	76
2.2 Experimental setup	77
2.3 Analytic methods	79
3. Results and discussions	80
3.1 <i>Linear scan voltammetry (LSV) characterization</i>	80
3.2 <i>Supporting electrolyte comparison</i>	84
3.3 <i>The role of NaCl and different current densities in the EO</i>	88
3.4 Analysis of BS turbidity and precipitates	91
4. Conclusion	95
5. Reference	97
6. Sulphate-base electrochemical processes as an alternative for the remdiation of a beauty salon effluent	103
1. Introduction	105
2. Material and Methods	106
2.1 Characteristics of the BS effluent and chemicals	106
2.2 Experimental setup	107
2.3 Analytic methods	107
3. Results	109
3.1 <i>Sulphate radical-based processes</i>	111
3.2 Analysis of the effluent's turbidity	114
4. Conclusion	117
5. Reference	119

7. CONCLUSÕES FINAIS	122
PERSPECTIVAS FUTURAS	124
REFERÊNCIAS	125

1 INTRODUÇÃO

A água é a riqueza natural mais preciosa da Terra, no entanto, é constantemente poluída por diversos contaminantes. Com o aumento populacional e o rápido crescimento industrial mundial, o problema da contaminação da água gerou uma grave preocupação com o meio ambiente. Assim, o mundo atentou para essa causa devido haver uma maior procura por água doce e tal demanda provoca uma grave ameaça à natureza (SRAVANAN et al., 2017, OMUKU et al., 2022)

A água de qualidade e que está oculta à população tem preocupado intelectuais, como socialistas, ambientalistas, pesquisadores, indivíduos, além do governo administrador. Os órgãos municipais idealizam esforços a um grande número de pessoas na condição de várias políticas e estratégias. Esses enormes critérios políticos é que irão determinar o melhor teor na qualidade da água, os limites de remoção de substâncias danosas nos efluentes industriais e margem para que organismos vivos aquáticos e seres humanos possam sobreviver. Esse planejamento realizado pelas instituições do governo administrador serve para que a população comum seja conscientemente esclarecida. As exigências resultantes da existência de contaminantes microscópicos tóxicos e espécies químicas artificiais na água alteram o pH, o teor de oxigênio dissolvido e outras composições que ultrapassam a margem das medidas estabelecidas para segurança nas várias unidades e organizações de saúde (LATA e SIDDHARTH, 2021).

O mundo moderno está enfrentando vários problemas em termos do modo de vida das espécies no seu ecossistema (nicho) e também nos sistemas ecológicos. O crescimento do número de indústrias, a urbanização, a globalização, o aumento da população são os principais fatores relacionados à geração, ao descarte e ao acúmulo de contaminantes na natureza (YADAV et al., 2021). Estudos mais recentes comprovam que, no mundo, 80% dos efluentes industriais que não tiveram nenhum tipo de tratamento são descartados diretamente nos corpos d'água. Essa atividade da ação dos seres humanos tem como resultado a concentração de poluentes “pseudopersistentes” que existem por causa do acúmulo frequente desses contaminantes, resultantes nos ambientes aquáticos (CHEN et al., 2020).

Esses contaminantes microscópicos do meio ambiente são classificados como uma grande quantidade de substâncias químicas originada pela atividade humana, tais como pesticidas, metais, fertilizantes, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, nanobaseados químicos e poluentes orgânicos persistentes. O uso dessas substâncias se faz necessário devido ao hábito de vida das pessoas do mundo atual (CHEN et al., 2022; KUMAR et al., 2022a, 2022b, 2022c; SINGH et al., 2020).

As espécies químicas contaminantes toxicológicas se concentram em vários lugares (solo, águas superficiais, água potável e em outros recursos naturais), por serem descartadas sem o devido tratamento adequado. Isso gera uma enorme dificuldade na hora de detectar, quantificar e eliminar esses poluentes (MARKANDEYA et al., 2022).

Mundialmente, o aumento da concentração de substâncias químicas orgânicas com formas estruturais bastante variadas implica num produto tóxico, relacionado a ações contrárias ao útil para o ambiente dos seres vivos, além de alguns problemas associados aos seres humanos (distúrbios endócrinos e metabólicos em biota aquática juntamente com os efeitos indesejáveis nos agroambientes), para os quais se faz necessário o desenvolvimento de algum método de tratamento, principalmente nos países desenvolvidos (LIU et al., 2020). Além do mais, os produtos com as qualidades atrativas da indústria de cores que são descartados interferem criticamente nas espécies vivas aquáticas, impedindo a fotossíntese em conjunto com a alteração do pH e da quantidade de oxigênio dissolvido no caminho das águas (GONDI et al., 2022). Somando-se a esses resultados prejudiciais, esses contaminantes são considerados como causadores de muitos males à saúde dos indivíduos, como doenças cancerígenas, mutagênicas (que alteram o material genético) e efeitos teratogênicos (que causam defeitos congênitos por meio de um efeito tóxico em um embrião ou feto) em humanos e animais (PENG et al., 2022). Além disso, há em média 14.000 pessoas morrendo por dia devido à constante contaminação da água (PRAVEEN et al., 2021). Porém, o único jeito de solucionar o problema da escassez e da qualidade da água é realizando tratamento das águas residuais (IWUOZOR et al., 2021a).

Os efluentes gerados nos salões de beleza que são lançados nas redes de esgotos municipais, junto com os efluentes domésticos, poderiam ser reutilizados se houvesse um planejamento, um pré-tratamento que contribuísse significativamente para o rendimento nas estações de tratamento, possibilitando um maior tempo de duração de seu uso e reúso, diminuindo ao máximo a utilização do consumo de água de novas fontes (MAIFADI, 2020). De acordo com a Global Entrepreneurship Monitor, o Brasil está em segundo lugar em quantidade de empreendimentos relacionados ao setor de beleza e higiene pessoal, com cerca de 12,5% atuante nesta área, perdendo somente para o setor alimentício, com 14,2% (KOHL et al., 2018). No entanto, essa área ocasiona um enorme impacto social e principalmente ambiental em função do aumento nesse setor e, como resultado, há o crescimento na geração de efluentes. As águas cosméticas, como são conhecidas, são assim conceituadas em virtude da concentração de contaminantes químicos. Para Souza e Neto (2009), o uso de salões de beleza para os serviços estéticos está gradativamente mais variado e minucioso, servindo exclusivamente para atividades de melhoria da beleza que abrangem cortes, tingimentos, alisamentos, lavagens, entre outros, formando uma grande quantia de espécies químicas que são descartadas na natureza.

Adicionalmente, há um número reduzido de informações sobre a reutilização dos efluentes de salão de beleza.

Existem vários serviços prestados pelos salões de beleza, como tratamento e modelagem de cabelos, e a água é o composto essencial para todos os procedimentos capilares. Devido a isso, é gerado um grande volume de efluente, o qual contém uma combinação complexa de várias substâncias químicas, como ácidos, bases, corantes, relaxantes, alisantes, além de outros compostos orgânicos e inorgânicos (NKANSAH et al., 2016). Essa mistura de substâncias é lançada frequentemente no sistema de esgoto sanitário ou nos córregos e pode alterar a coloração, o sabor e a natureza estética das fontes de água, causando um enorme prejuízo ao meio ambiente. Dessa forma, é indiscutível que esses contaminantes sejam retirados antes do seu escoamento para ter o seu descarte mais apropriado (BOWERS, 2002).

Com esta questão preocupante, houve um aprimoramento nas tecnologias existentes para os tratamentos de efluentes, tornando-os mais eficientes, como a oxidação química (WANG e WANG, 2021), que serve para remoção de resíduos tóxicos e nocivos de águas residuais (IGHALO et al., 2022a). Essa tecnologia eficaz de tratamento de efluentes é um processo em que os produtos químicos são oxidados rapidamente e degradados completamente do material contendo os contaminantes orgânicos (GEORGE et al., 2015). Existem muitas técnicas químicas, processos de oxidação avançada (POA's) que são legitimamente apontados como o melhor procedimento experimental para tratar contaminantes orgânicos em águas residuais (CHÁVEZ et al., 2019). As principais vantagens dos POA's é a alta eficácia de mineralização, uma rápida taxa na reação de oxidação e quase nenhuma contaminação secundária (AMOR et al., 2019; MIKLOS et al., 2019; SGROI et al., 2020; ZHANG et al, 2020c).

Uma outra vantagem é que é versátil, tendo uma aplicabilidade em vários meios com concentrações diferentes de poluentes, sendo eles biológicos ou não, encontrados em sólidos, líquidos ou gases. Ademais, os tratamentos eletroquímicos podem ser ajustados a projetos distintos, com o intuito de otimizar o ambiente laboratorial disponível para as instalações do tratamento, permitindo as análises de pequenos e de grandes volumes, além de apresenta um bom rendimento energético nos processos eletroquímicos que ocorrem em baixas temperaturas quando comparado com os processos não eletroquímicos, como a incineração térmica.

Os aparatos são de simples manipulação e automação, com a possibilidade dos eletrodos e das células serem projetados para reduzir perdas energéticas, devido às reações secundárias, à má distribuição e às quedas de correntes, deixando o sistema mais seletivo, evitando a formação de subprodutos indesejáveis e reações parasitárias. A automatização simples faz com que alguns parâmetros possam ser alterados, como densidade de corrente, voltagem, distância entre os eletrodos. Isso faz com que o processo seja aprimorado para se obter um melhor rendimento em

relação à degradação e ao consumo de energia. A relação entre o custo/benefício é obtida de acordo com os acessórios ideais utilizados na montagem do reator eletroquímico acoplado ao circuito hidráulico, e também a sintonia com o meio ambiente que existe nas tecnologias eletroquímicas se dá devido o processo ocorrer com reagentes livres de produtos químicos (JUTTNER et al., 2000; CHEN, 2004; KAPALKA et al., 2008; PANIZZA, CERISOLA, 2009; BRILLAS, MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

1.1 JUSTIFICATIVA

É de fundamental importância a preocupação com a água potável da Terra para que ela esteja sempre à disposição para o consumo humano e outros usos necessários, como nas indústrias, nos serviços urbanos, na agricultura e na agropecuária. Além de estudos e pesquisas na área de tratamentos de águas em geral, também é preciso uma conscientização da população em relação aos desperdícios e usos desnecessários, bem como o incremento dos investimentos na área de ciência e tecnologia para a purificação e o reaproveitamento do máximo de água possível, pois sua reutilização é uma forma de desenvolvimento sustentável que servirá tanto para a geração atual como para as gerações futuras.

Os efluentes que não passam por nenhum tratamento automaticamente acabam sendo descartados de forma irregular, contaminando rios, lagos, lençóis freáticos, tornando suas águas impróprias para o consumo. Apesar disso, na falta de outro meio, elas serão consumidas mesmo assim. Sabendo que o corpo humano tem, em média, 65% de água, então quando se bebe água contaminada, a água do corpo também será contaminada, podendo causar vários problemas de saúde.

Sabe-se que já existem vários métodos de tratamentos de água, porém ainda existe uma busca incansável por alguma técnica ideal que purifique em menor quantidade de tempo, diminua os gastos e não gere subprodutos. Uma das inovações para o tratamento de água é o uso da eletroquímica através da oxidação anódica utilizando o eletrodo BDD, que destrói os compostos orgânicos transformando-os em água e gás carbônico.

Um dos principais usos da água que geram bastantes poluentes, contendo uma variedade de substâncias orgânicas naturais e sintéticas que não se decompõem facilmente e são lançadas sem um pré-tratamento na natureza, refere-se aos efluentes de salões de beleza que utilizam produtos capilares, como tintas, cremes alisantes, xampus etc. Devido à grande quantidade de salões que existe e o aumento de novos salões de beleza que estão sendo construídos, além de vários produtos novos e que já existem na área capilar, esses estabelecimentos deveriam ter um reservatório exclusivo para se fazer um pré-tratamento do seu efluente antes de ser lançado no

meio ambiente, ou seja, diariamente ou semanalmente a água usada para os procedimentos capilares deveria ser armazenada em um local apropriado, no qual houvesse uma bomba para manter constante fluxo da água e o sistema eletroquímico para a destruição do máximo de compostos orgânicos possíveis. Assim, o efluente pode ser lançado na natureza sem agredir o meio ambiente.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

Para se ter um melhor entendimento do formato desta tese de doutorado, está descrita a seguir a divisão por capítulos. No capítulo 1, no qual se encontra a introdução, é explicado um pouco sobre as águas do nosso planeta e o que pode ocorrer se elas continuarem a ser contaminadas e não tratadas com urgência e o desenvolvimento de um método para tratar as águas poluídas.

No capítulo 2, estão os objetivos propostos por este trabalho. O capítulo 3 trata da fundamentação teórica que dá a sustentabilidade ao propósito deste trabalho ser realizado. No capítulo 4, são explicitados os materiais e explicados os métodos que foram utilizados nas caracterizações do efluente antes e depois do tratamento, além da apresentação detalhada da metodologia dos experimentos realizados para a produção dos artigos apresentados nesta tese.

Os capítulos 5 e 6 são alusivos aos artigos desenvolvidos com a realização do que foi trabalhado neste projeto de doutorado, Eles contêm os procedimentos experimentais, os resultados obtidos e a discussão referente às observações encontradas nas literaturas.

O capítulo 5, cujo título de é “Electro-oxidation of wastewater from a beauty salon: the influence of electrolyte type in the removal of organic load and energy consumption”, tem como objetivo expor o tratamento do efluente de salão de beleza usando a oxidação anódica contendo o eletrodo de Diamante Dopado com Boro em conjunto com eletrólitos de suporte. O capítulo 6, que apresenta como título “Sulphate-based electrochemical processes as an alternative for the remediation of a beauty salon effluent”, tem como objetivo o tratamento do efluente de salão de beleza utilizando a oxidação anódica com o BDD acoplado a um sistema fotoquímico e com eletrólitos de suporte.

Por fim, o capítulo 7 aborda o resumo das conclusões do trabalho desenvolvido.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do tratamento eletroquímico em águas contaminadas por compostos orgânicos presentes em efluentes de salões de beleza.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar efluentes reais contaminados com produtos utilizados em salões de beleza, antes, durante e após tratamento eletroquímico.
- Analisar a taxa de remoção de matéria orgânica presente na água produzida através de uma oxidação anódica com a utilização de uma célula eletroquímica em fluxo usando o eletrodo de Diamante Dopado com Boro (BDD).
- Avaliar a eficiência de diferentes eletrólitos (NaCl e Na_2SO_4) durante os testes de oxidação, seja em relação à remoção de poluentes, seja em relação ao consumo energético.
- Avaliar a eficiência de degradação com o uso de uma câmara fotoquímica com luzes UV-C com certa densidade de corrente e com diferentes eletrólitos (Na_2SO_4 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

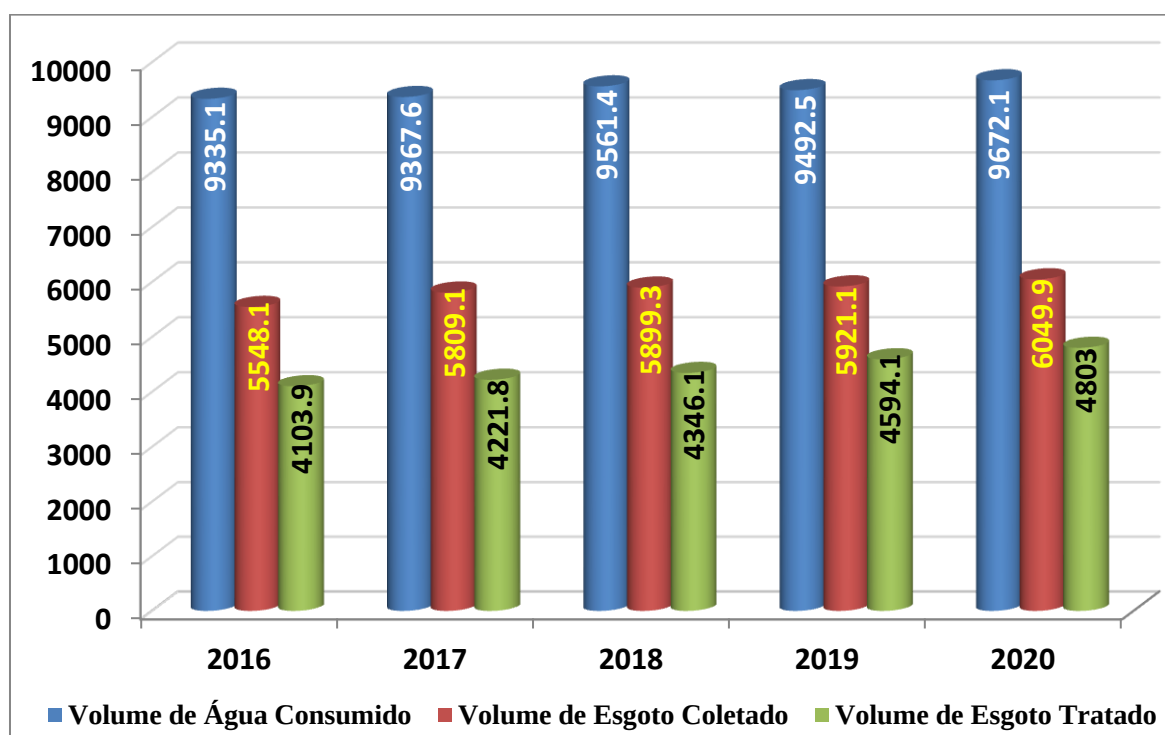
3.1 DADOS SOBRE O USO E REÚSO DA ÁGUA

Sabe-se que o planeta Terra como um todo tem aproximadamente 71% em massa de água. Deste percentual, cerca de 0,77 % é potável, ou seja, é apropriada para o consumo humano, e se encontra na forma de rios, lagos, águas subterrâneas, além da umidade do ar (GRASSI, 2001). A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, a CETESB, define poluição como “qualquer substância que possa tornar o meio ambiente impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna, à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

A água no Brasil é usada principalmente para irrigação de lavouras, abastecimento público, atividades industriais, geração de energia, extração mineral, aquicultura, navegação, turismo e lazer. Cerca de 93 milhões de litros de água são retirados anualmente de fontes superficiais e subterrâneas para atender aos diversos usos consuntivos múltiplos e setoriais, e há uma perda de 30% dessa água. No ano de 2020, o Brasil teve seu índice de atendimento total de esgoto com cerca de 55%, o que gerou um aumento de 0,9 ponto percentual em relação ao ano anterior, enquanto que na Região Nordeste houve um aumento superior ao da média nacional, que foi de 28,3 a 30,3% para os anos de 2019 e 2020. No entanto, o índice do estado do Rio Grande do Norte está com 26,1%, enquanto que a capital, Natal, está com 43,3% sendo uma das três capitais do Nordeste com os piores índices de atendimento total de esgoto (ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico).

Alguns estudos realizados sobre o tratamento de esgoto e água consumida em todo o território nacional no decorrer dos últimos anos estão resumidos na Figura 3.1a.

Figura 3.1a – Evolução da coleta e do tratamento de esgoto em relação ao volume de água consumido, em milhões de m³/ano, no Brasil de 2016 a 2020.



SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

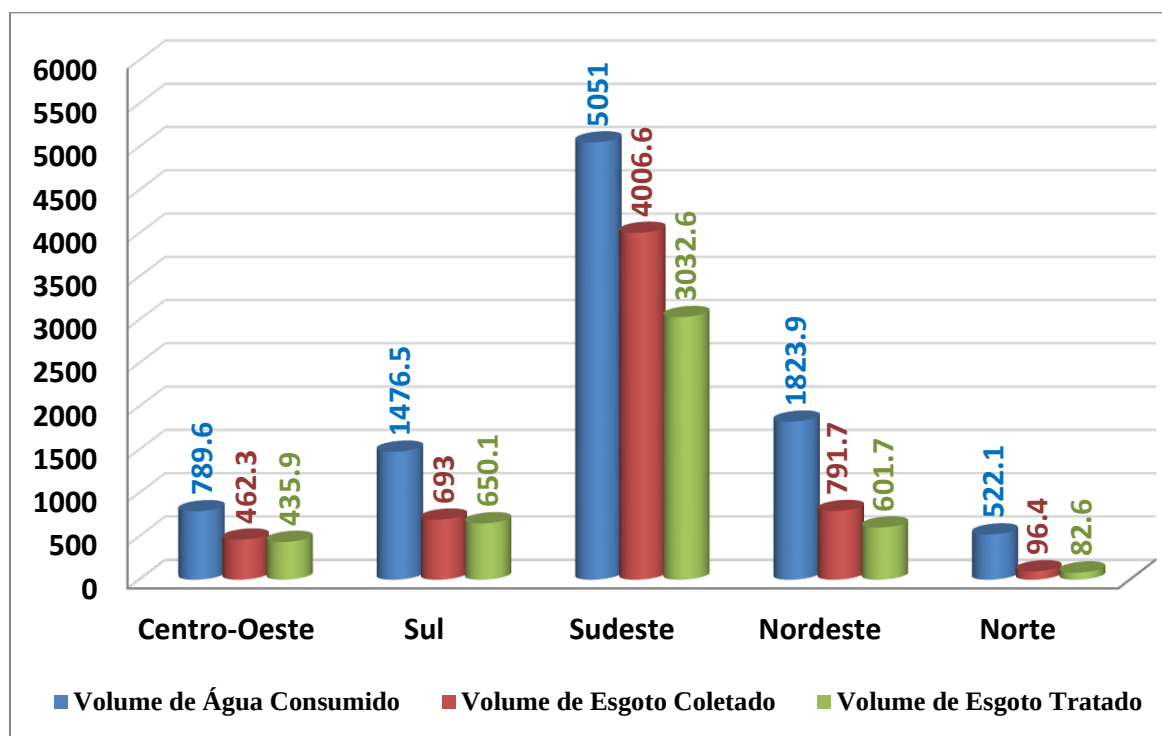
Observa-se, na Figura 3.1a, que a quantidade de coleta de esgoto tem uma relação proporcional com a água consumida e que ela manteve certa constância nos últimos cinco anos no país. O indicador IN015 (taxa de cobertura regular do serviço de coleta de resíduo em relação à população total do município, ou seja, a razão entre a população total atendida no município e a população total do município multiplicada por cem) foi igual a 57,0% em 2016 e subiu gradativamente até os atuais 60,3% em 2020 (SNIS).

A Figura 3.1a mostra também que ainda há um grande percentual de água desperdiçada com a falta de saneamento e de estações de tratamento, pois, nos cinco anos observados, houve quase o dobro de consumo de água em relação ao volume de esgoto coletado e mais que o dobro de água consumida em relação aos esgotos tratados. Isso evidencia que, em relação ao volume de esgotos coletados, ainda se está longe do volume ideal.

Com base nessas informações, pode-se observar que o volume de esgotos tratados tem aumentado aproximadamente na mesma proporção que o volume de água consumida. Isso mostra que não é o suficiente, pois, para que o saneamento melhore no Brasil, é preciso que haja um crescimento no tratamento de esgotos bem superior ao crescimento do volume consumido. Somente quando isso ocorrer, haverá de fato uma verdadeira mudança na qualidade de vida da população brasileira.

Além dos estudos realizados sobre o tratamento de esgoto e a água consumida em âmbito nacional no decorrer dos últimos anos, também se pode encontrar o mesmo estudo, mas dividido por regiões. Para uma análise mais específica, a Figura 3.1b a seguir resume os dados.

Figura 3.1b – Evolução da coleta e do tratamento de esgoto em relação ao volume de água consumido, em milhões de m³/ano, no Brasil de 2016 a 2020.



SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

Nessa figura, pode-se observar que as Regiões Norte, Nordeste e Sul tratam menos da metade do esgoto coletado. O Nordeste, mesmo com o pequeno aumento no seu índice de atendimento total de esgoto, acima até da média nacional, avança muito lentamente nessa área, tratando um terço do volume de esgoto em comparação com o volume de água consumida.

O Brasil está em uma posição de ótima colocação quando se trata de recursos hídricos. No entanto, é uma informação errada que o país é bastante abundante em água, pois isso omite a presença de lugares com baixo nível de geração hídrica, como a Região Nordeste e os locais com longos períodos de estiagem em setores mais úmidos, exemplo da Região Sudeste (TOMASONI et al., 2009). Os investimentos relacionados às obras de saneamento básico, junto com o tratamento dos esgotos coletados para que a população brasileira atendida por ela seja beneficiada nos últimos anos, estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação da população brasileira com os investimentos em saneamento.

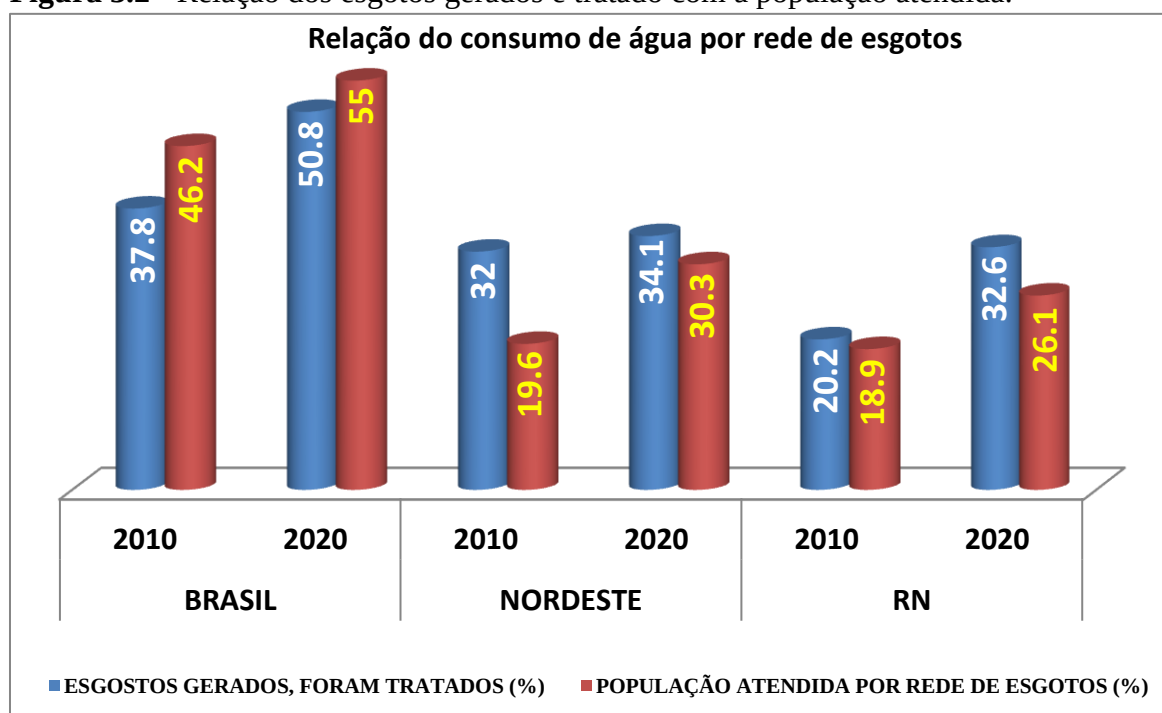
Tempo (Anos)	População Brasileira (Milhões)	População Atendida (%)	Investimento (Bilhões)	Esgotos Tratados (%)
2014	201.7	49.8	5.61	40.8
2015	203.5	50.3	5.27	42.7
2016	205.2	51.9	4.24	44.9
2017	206.8	52.4	3.88	46.0
2018	208.5	53.2	4.74	46.3
2019	210.1	54.1	5.33	49.1
2020	211.8	55.0	5.89	50.8

IBGE e SNIS

Essa Tabela mostra o crescimento da população brasileira e que houve um crescimento dos esgotos tratados, mas não houve um aumento tão significativo da população atendida. Apesar disso, os investimentos nessa área foram praticamente constantes.

Além dos estudos de forma nacional e regional, também há estudos realizados por estados. Na Figura 2, é mostrada apenas uma comparação com o estado em que foi realizado este trabalho.

Figura 3.2 - Relação dos esgotos gerados e tratado com a população atendida.



SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

A Figura 2 mostra a relação entre os esgotos gerados e que foram tratados e a população atendida por essas redes de esgotos nos anos de 2010 e 2020, visando o país como um todo e a região e o estado onde foi realizada esta pesquisa. Em termos nacionais, houve um avanço; já em relação à Região Nordeste, houve um aumento significativo da população atendida enquanto que

o índice dos esgotos tratados pouco aumentou. No estado do Rio Grande do Norte, houve um crescimento significativo tanto nos esgotos gerados e que foram tratados quanto na população atendida.

O aumento da poluição das águas por substâncias orgânicas derivadas de numerosas atividades humanas industriais, agrícolas, urbanas tem sido uma das principais preocupações mundiais na atualidade. Alguns tratamentos comuns, tais como coagulação, oxidação biológica, adsorção, troca iônica e oxidação química, não conseguem remover muitas dessas substâncias que são poluentes orgânicos persistentes. Em todo o mundo são gerados graves problemas de bem-estar ecossistêmico, especialmente em consequência da sua toxicidade e dos potenciais efeitos perigosos para a saúde, como carcinogenicidade, mutagenicidade e bactericida, tudo isso em organismos vivos, incluindo seres humanos (ZOLLINGER, 2003; SHARMA ET AL, 2007; KÜMMERER, 2009; DAMALAS E ELEFTHEROHORINOS, 2011).

A qualidade da água pode ser definida como sendo um conjunto das características físicas, químicas e biológicas de certo corpo d'água, cujos critérios de avaliação da qualidade dependem do propósito do uso (PIRES, 2001). Os procedimentos operacionais que precisam ser aplicados para manipular as impurezas nos efluentes líquidos industriais e os materiais a serem empregados devem levar em consideração vários fatores, como a redução de perdas nos processos; a utilização de processos mais modernos considerando-se a economia e a viabilidade da técnica; a redução do consumo de energia e da água; a legislação ambiental regional; o clima; a quantidade e a qualidade de resíduo gerado na estação de tratamento desses efluentes industriais; a qualidade do efluente tratado; a segurança operacional relativa aos vazamentos de produtos químicos utilizados ou dos efluentes; explosões e geração de odor (GIORDANO, 1999).

A maior parte dos efluentes de águas residuais é descartada sem um pré-tratamento na natureza (HAMADA E MIYAZAKI, 2004). Grande parte dos países desenvolvidos tem suas águas residuais descartadas e direcionadas nas estações de tratamento municipais, onde são empregadas técnicas de tratamento padrão que não são tão eficazes para remoção completa dos poluentes orgânicos (SIRÉS, BRILLAS, 2012).

Existem várias técnicas de tratamentos de água que vão das mais antigas (filtração, coagulação, decantação etc.) às mais modernas (tratamento biológico, separação por membranas, oxidação de Fenton, oxidação anódica etc.). Algumas já foram modernizadas e estão praticamente otimizadas, de tal forma que continuam sendo utilizadas até hoje, nunca excluídas do processo, e sim sendo sempre usadas simultaneamente com outras técnicas que estão sendo desenvolvidas ou descobertas para melhorar o rendimento na purificação de efluentes. Dessa forma, cada técnica poderá ser utilizada para remoção de algum tipo de espécie poluente, ou

seja, um processo tira minerais; outro, resíduos sólidos; outro, materiais orgânicos; e, quando as técnicas são usadas em conjunto, poderão melhorar o desempenho de retirada ou destruição dos poluentes.

3.2 MOTIVO DA ESCOLHA DO EFLUENTE

Pessoas de idades variadas vêm fazendo uso constantemente de tingimento de cabelo. Precisamente em um estudo, mostrou-se que 48% das pessoas fazem uso de tintura de cabelos ou regularmente ou ocasionalmente (PATEL et al., 2013). Em consequência disso, haverá um aumento na procura por esses produtos, bem como um crescimento industrial na área de tintas de cabelos para a fabricação de novos produtos com cores mais específicas (KIM et al., 2016; CLARKE e KOROTCHENKO, 2010).

Para cada marca, tipo de tingimento e cor de cabelos, há uma infinidade de tonalidades e de combinações delas, ou seja, não há apenas um tipo de corante e de uma mesma marca, além do mais, são divididos nas categorias de semipermanentes e permanentes (KUROUSKI e VAN DUYNE, 2015). Os corantes de cabelos semipermanentes fazem com que as moléculas coloridas penetrem de forma leve no cabelo para mudar a tonalidade, mas com a continuidade de banhos, o tingimento vai saindo. Já os corantes permanentes duram muito mais tempo, não saem tão rápido. Apesar disso, ambos são baseados em aminas aromáticas que apresentam polímeros coloridos altamente conjugados após a oxidação (DA FRANÇA et al., 2015).

Os efluentes de salão de beleza têm uma variedade de material orgânico complexo devido aos muitos compostos persistentes dos processos de tingimento de mechas ou de todo o cabelo, além de hidratação e lavagem, que em sua composição química contêm: tensoativos, precursores, acopladores e corantes (PETRIE et al., 2014; BOLONG et al., 2009). Nos salões de beleza, é utilizada uma variedade de produtos de cuidados pessoais, como relaxantes químicos, tinturas, tratamentos ou condicionadores, entre outros produtos (YANG, 2017; CHISVERT e MIRALLES, 2018; BOLDUC e SHAPIRO, 2001). Os efluentes descartados pelos salões de beleza são caracterizados por grandes quantidades de substâncias orgânicas e sais orgânicos, mas também por conter compostos inorgânicos, como surfactantes, sulfatos, parabenos, petrolatos, corantes, antimicrobianos, precursores, conservantes etc., utilizados como componentes adicionais nos produtos de cuidados pessoais (BANERJEE et al., 2016; RAYAROTH et al., 2022). Esses produtos usados em salões de beleza são para uso externo e, portanto, não estão sujeitos a transformações metabólicas humanas. Então, devido ao seu uso frequente em grandes quantidades pelos salões de beleza, eles são descartados na natureza em grandes quantidades, de forma direta e inalterada (BRAUSCH e RAND, 2011).

Após esses contaminantes serem lançados continuamente na natureza, há uma grande probabilidade de se depositarem nos reservatórios de água doce e águas recreativas, com possibilidade de eliminação em seu retorno às estações de tratamentos de águas residuais. Os produtos de cuidados pessoais não são removidos totalmente no decorrer do tratamento de águas residuais, por isso alguns deles terminam na natureza. O destino desses produtos que são lançados nos ecossistemas até agora não foi completamente entendido. Porém, foi relatada uma alta bioatividade que resulta num potencial de resistência microbiana, alta instabilidade térmica em alguns casos e uma alta polaridade (DHODAPKAR e GANDHI, 2019; LLOMPART et al., 2019). É importante tomar medidas adequadas e aplicar tratamentos tecnológicos ambientais mais cordiais para impedir os descartes de produtos de cuidados pessoais nas águas ambientais. O ponto de uso do efluente de salão de beleza poderia ter um tratamento e a reutilização para ajudar a diminuir o descarte nas estações de tratamento de águas residuais, como solução ambiental e obtenção de benefícios econômicos. Para a reuso de efluentes de salão de beleza, é preciso apenas elaborar métodos acessíveis como um processo de tratamento com muitas etapas integradas no local e de baixo custo (FEDOROV et al., 2022; TEE et al., 2016).

3.3 DANOS AO MEIO AMBIENTE

Há certo temor por parte de alguns cientistas relacionado a uma possível ameaça ambiental, devido os descartes de organismos contendo substâncias orgânicas na natureza pela comunidade urbana, em virtude das atividades humanas e industriais (GREGORIO e CHEVRE, 2014). As tintas de cabelos têm estruturas químicas que são capazes de se aglomerar de forma biológica, causando danos aos organismos aquáticos após um longo período de tempo (GREGORIO e CHÈVRE, 2014; TAMURA et al., 2013). Um dos focos das atenções está relacionado às quantidades do que antecede as junções e os excessos de tintas eliminadas durante a lavagem depois do processo de tingimento e seu descarte no efluente (PETRIE et al., 2014; BOLONG et al., 2009). Há uma grande preocupação no tratamento desse efluente, pois é uma questão de saúde pública (BESSEGATO et al., 2018).

A norma brasileira NBR 16383, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), exige que os estabelecimentos destinem seus efluentes a uma rede de esgoto ou a uma rede de esgoto separada. É proibido descarregar essas águas residuais no sistema de recolha de águas pluviais. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, definidos pela Organização das Nações Unidas, visam garantir a disponibilidade universal e o gerenciamento sustentável da água potável, o que inclui a consideração de um pré-tratamento alternativo dessas águas residuais antes do lançamento em redes de esgoto. Dependendo da qualidade do tratamento, pode ser

possível reutilizar o efluente tratado (ONU). Portanto, é necessário garantir a adequação ambiental das atividades dos salões de beleza de acordo com as normas vigentes de efluentes estabelecidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), incluindo um sistema de gestão ambiental adequado (ABNT, 2015).

3.4 POLUENTES

O aumento industrial e doméstico de forma insustentável está intrinsecamente ligado ao aumento das emissões de contaminantes, que é um dos problemas mais graves do mundo moderno. Infelizmente, essa condição tende a se agravar progressivamente, pois a remoção de poluentes do meio ambiente ocorre, em sua maioria, na natureza. Além do mais, devido à ineficiência de muitos dos métodos convencionais aplicados, as pequenas quantidades de contaminantes introduzidas no processo de tratamento nem sempre podem ser removidas com acurácia (CHERNICHARO, 2001; FIA et al., 2010; FREIRE et al., 2012).

O tratamento inadequado de efluentes e o manejo errado de lodo/sólido fazem com que haja no seu descarte uma enorme quantidade de contaminantes e poluentes em corpos de água doce (ROUT et al., 2021). Com a quantidade de novos materiais criados, apareceram novos tipos de poluentes da água denominados de contaminantes emergentes, representando graves riscos à vida aquática e humana. O Relatório das Nações Unidas de 2017 sobre o desenvolvimento mundial da água citou que mais de 80% das águas residuais são lançadas em corpos de água sem o seu devido tratamento (KWON et al., 2020).

No Brasil, 65% das internações hospitalares de crianças menores de 10 anos estão associadas à falta de coleta e tratamento de esgotos (BNDES, 1998). Nos países em desenvolvimento, estima-se que 80% das doenças e mais de um terço das mortes estejam associados ao contato e uso de águas contaminadas, pois há uma proporcionalidade dos riscos microbiológicos contra os riscos dos subprodutos formados pela desinfecção química (GALALGORCHEV, 1996). No entanto, são criadas novas normas e legislações bem mais duras para serem adotadas em todo o mundo com o intuito de diminuir a poluição no meio ambiente (CONSEMA, 2006; CONAMA, 2006).

3.5 TRATAMENTOS

Os métodos comuns utilizados para o tratamento de resíduos em água são eficientes até certo ponto. Mesmo assim, são usados até o presente momento para retirar grande parte dos contaminantes existentes no efluente. Com o aumento da escassez da água, foi necessário o reúso dela através do processo de filtração de águas residuais. Os tratamentos primários e

secundários não foram eficientes o bastante para que a água pudesse ser reutilizada nos setores domésticos e industriais (RAMTEKE E GOGATE, 2015; SHARMA E PHILIP, 2016).

Foi desenvolvido o tratamento avançado, realizado depois do tratamento secundário, que ajuda na remoção de contaminantes orgânicos, materiais tóxicos ou outros contaminantes inclusos com menores concentrações. Os processos de tratamentos avançados de águas residuais proporcionam a geração de efluente com melhor qualidade (WEI et al., 2018). O tratamento chamado de terciário, físico-químico, biológico e a junção deles servem principalmente para os tratamentos residuais avançados da água que ajudam na remoção dos micropoluentes de baixa concentração, que são bastante complicados de serem eliminados nos tratamentos convencionais, além de compostos orgânicos e sólidos em suspensão (KUMAR et al., 2018; PATIL e GOGATE, 2015).

3.6 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Existem vários processos de tratamentos de águas residuais que vão dos mais antigos aos mais modernos, em que alguns são usados como método principal por terem sido modernizados e padronizados e já terem uma ótima eficiência e outros que estão sendo descobertos e desenvolvidos na forma de pesquisa para melhoria de seu uso ou ser usado em conjunto com outros métodos já existentes. Os tratamentos podem ser físicos, biológicos, químicos e cada um deles tem uma variedade de procedimentos. Cada procedimento pode ter vantagens e desvantagens de acordo com cada tipo de efluente a ser utilizado.

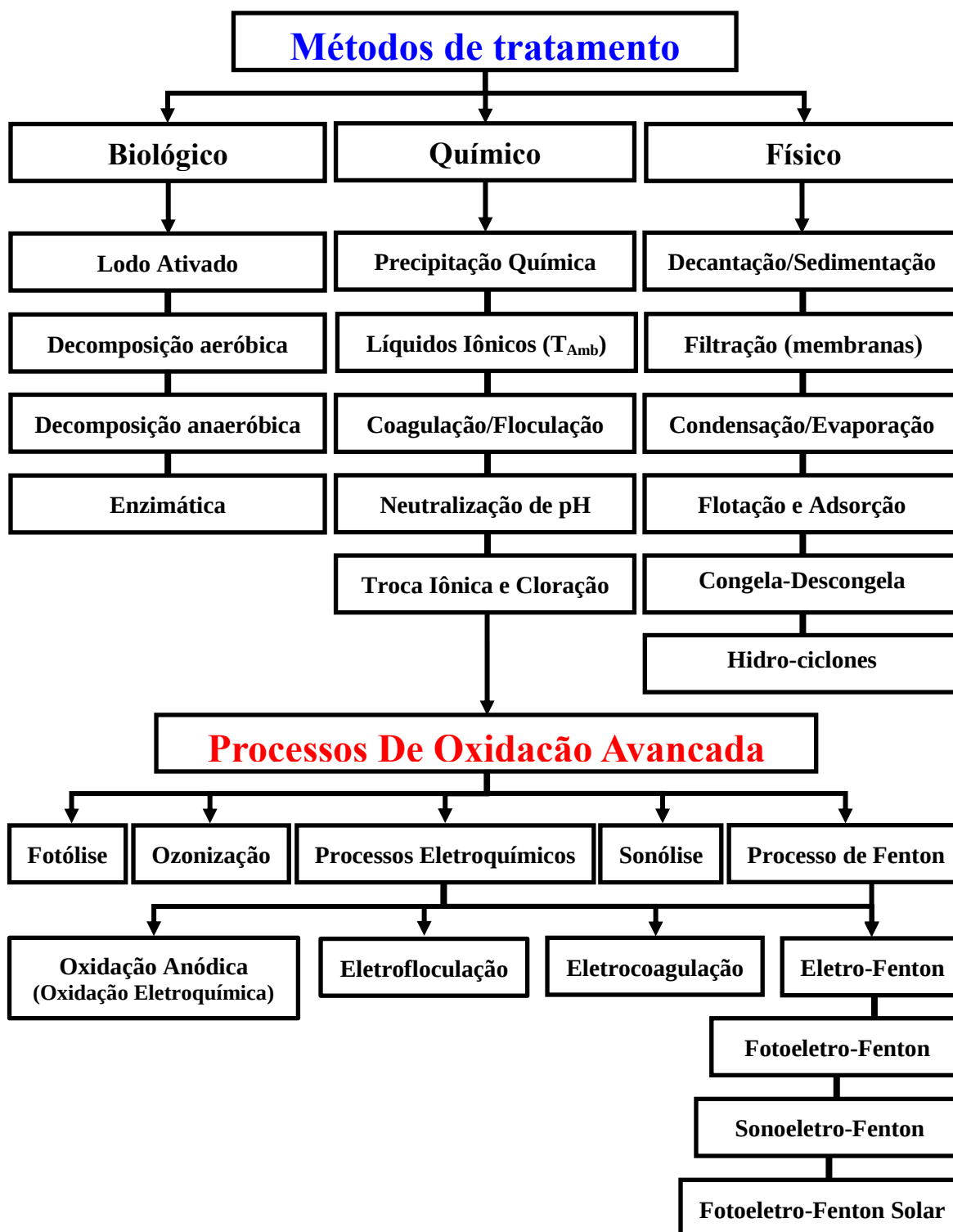
Ainda há uma procura por um método de tratamento perfeito que seja simples, de baixo custo, rápido e eficaz, um que elimine completamente os poluentes ou que transforme os poluentes em espécies que não agredam o meio ambiente e a água possa ser descartada na natureza ou até mesmo reutilizada naturalmente como água potável pela população. Um dos processos que estão tendo um maior destaque na remoção de poluentes em águas residuais na atualidade é o processo eletroquímico de oxidação avançada, que consegue remover os poluentes orgânicos persistentes, ou seja, transforma os poluentes orgânicos em gás carbônico e água.

Uma das maiores desvantagens nos métodos físicos, químicos e biológicos, tanto nos processos de separação quanto de degradação, é a formação de subprodutos que podem gerar espécies químicas indesejáveis ou apenas resíduos de tamanho maiores que fazem com que sempre tenha que haver outro processo de separação para retirar o que foi formado. Com isso, há um maior tempo perdido e o aumento dos custos.

Um dos métodos promissores de degradação é o processo de oxidação avançada com o uso da oxidação eletroquímica, que é um método direto chamado de oxidação anódica. Seu uso

tem uma grande vantagem, que é a eficiência em uma grande faixa de pH. Ele usa o mínimo de produtos químicos ou até mesmo nenhum no processo e não é necessário catalisador, além de não mudar as fases, e sim degradar os poluentes transformando-os em água e gás carbônico. A seguir, na Figura 3.3, pode-se ver um esquema com os vários métodos de tratamento de efluentes utilizados por especificidade de área e algumas divisões por técnicas de tratamentos.

Figura 3.3 - Esquema de alguns métodos de tratamento de efluentes.



3.7 ELETROQUÍMICA

A eletroquímica tem se mostrado um recurso inovador no tratamento de efluentes por ser uma tecnologia altamente eficaz e limpa, tornando-a mais atrativa em processos de purificação de efluentes contendo matéria orgânica por eletro-oxidação da superfície anódica, podendo ser aplicada como uma alternativa viável (PELEGRINO et al, 2002; MARTÍNEZ-HUITLE et al, 2006 e 2009). Os benefícios desse método são: disponibilidade relativa de energia elétrica; requisitos reduzidos de energia de reação (processo a frio); sistema altamente reproduzível e de fácil controle, permitindo automação e fácil de plantear de forma compacta. Existem dois mecanismos para a oxidação de moléculas orgânicas: oxidação direta e oxidação indireta. A oxidação direta é realizada com eletrodos de melhor desempenho eletrocatalítico, como platina. A oxidação eletroquímica indireta, por outro lado, ocorre através de espécies intermediárias adsorvidas na superfície do ânodo. Os mais comuns são os óxidos metálicos, que são produzidos o tempo todo (SIMOND et al., 1997).

3.8 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA's)

Os POA's se baseiam na formação de radicais livres, especialmente o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que tem um enorme poder de oxidação, possibilitando a decomposição muito rápida de várias substâncias contaminantes (HIRVONEN *et al.*, 1996; NOGUEIRA & JARDIM, 1998; SILVA, 2007; VINODGOPAL *et al.*, 1998).

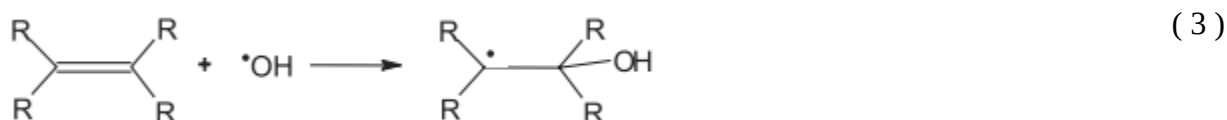
Os radicais hidroxila reage em pouco tempo e de forma indefinida com várias substâncias orgânicas das mais variadas formas, como adição à dupla ligação ou abstração do átomo de hidrogênio nas moléculas orgânicas de cadeia simples (SOUZA et al., 2010; TIBURTIUS & PERALTA-ZAMORA, 2004). O produto dessas reações refere-se aos radicais orgânicos que, quando reagem com oxigênio, provocam uma grande quantidade de reações de decomposição, formando compostos inofensivos ao meio ambiente, como CO_2 e H_2O (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997).

A abstração do átomo de hidrogênio é uma das reações que acontecem com as substâncias orgânicas, ou seja, os radicais hidroxila formados abstraem o átomo de hidrogênio e fazem com que haja a oxidação das espécies orgânicas. Com isso, os radicais orgânicos são gerados, como mostra a equação 1 (NOGUEIRA et al., 2007; MARTINS, 2011). Após isso, o radical peróxido é gerado com o acréscimo do oxigênio molecular (equação 2), o mediador inicial das reações sequencial térmicas conduz a decomposição em CO_2 , H_2O e sais orgânicos

(BRITO & SILVA, 2012). Essas reações acontecem normalmente com hidrocarbonetos de cadeias saturadas.



Na adição eletrofílica que acontece em substâncias orgânicas de cadeias com ligações duplas ou triplas, o produto formado refere-se aos radicais orgânicos (equação 3) (NOGUEIRA et al., 2007; MARTINS, 2011). Essas reações acontecem de forma que os compostos orgânicos contendo ligações π (insaturados, aromáticos) percam essa ligação, ou para formar duas ligações σ , ou uma ligação σ e um radical.



As reações de transferência de elétrons acontecem nas situações em que ocorre o desfavorecimento da adição eletrofílica e da abstração de hidrogênio, as quais são realizadas com os hidrocarbonetos clorados (equação 4) (MARTINS, 2011; NOGUEIRA et al., 2007).



3.9 OXIDAÇÃO ANÓDICA (OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA)

A oxidação eletroquímica é um método que está sendo muito usado para remover substâncias orgânicas de efluentes (MONTILA et al, 2002; ZHU et al, 2009; PANIZA et al, 2010; ZHU, 2011; SIRÉS, 2012). Nessa técnica poderão ser removidos compostos macromoleculares equivalente a húmus, antibióticos (LIU et al. al., 2010b), nitrito-N (DENG et al., 2018) e outros íons inorgânicos redutores de efluentes (CALIARI et al., 2019).

Naturalmente as reações ocorridas exercem o papel atuante no procedimento no decorrer da eletro-oxidação dos compostos orgânicos. No geral, os ânodos são conhecidos por duas categorias (BOCK; MaCDOUGALL, 2000, MARTÍNEZ-HUITLE et al, 2009): a primeira é a dos melhores eletrocatalisadores da reação de uso para desprender o oxigênio que quase sempre é utilizado quando se tem uma maior importância. Os exemplos que há são: óxidos de irídio, rutênio, tântalo, titânio e seus óxidos mistos. A segunda é a dos pobres eletrocatalisadores das

reações para desprender o oxigênio, que são os ânodos de PbO₂ e Pt. Vários autores que pesquisaram de forma aplicada, exclusivamente para comparar os diferentes materiais anódicos, chegaram à conclusão que estes evidenciam um melhor rendimento na oxidação de substâncias orgânicas em termos de eficácia, tempo de processo e consumo de energia (KÖTZ et al, 1991; STUCKI et al, 1991; GRIMM et al, 1998, POLCARO et al, 1999, MARTÍNEZ-HUITLE et al, 2009).

A oxidação anódica consiste na retirada de elétrons de uma substância para aumentar o seu estado de oxidação. As reações que envolvem espécies oxidantes, como H₂O₂ ou O₃, ocorrem de forma termodinamicamente espontâneas, mas cineticamente lentas. A presença de radicais livres bastante oxidantes (radical hidroxila, HO[•]) faz com que se obtenham quantidades entre milhões e bilhões de vezes mais velozes que as utilizadas com os oxidantes químicos (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997; DEZOTTI, 1998). A formação desses radicais é a principal etapa para a eficácia nos POA's, ou seja, quanto mais são formados esses radicais de forma efetiva, mais alto será o potencial oxidativo (DEZOTTI, 1998).

É reconhecido como o Processo Eletroquímico de Oxidação Avançada (EAOP) mais simples e popular. Na oxidação anódica, as substâncias orgânicas seriam: (i) diretamente oxidados na superfície do ânodo por transferência de elétrons, (ii) indiretamente oxidados por intermediários de oxidação de água e oxigênio, incluindo HO[•] forte fisicamente adsorvido na superfície do ânodo, denotado M(HO[•]), formado pela equação 5:



e oxidantes mais fracos, como H₂O₂, produzidos a partir da dimerização M(HO[•]) de acordo com a equação 6:



e O₃ formado pela descarga de água na superfície do ânodo pela equação 7:



e/ou (iii) outros agentes oxidantes produzidos eletroquimicamente a partir de alguns íons (MOREIRA et al., 2017).

Os oxidantes produzidos eletroquimicamente a partir de íons são cloro, persulfato, perfosfato, percarbonato e espécies ativas H₂O₂ formadas a partir de cloreto, sulfato (ou

hidrogenossulfato), fosfato, carbonato (ou hidrogenocarbonato) e oxigênio, respectivamente existentes no bulk. Sempre que as espécies ativas de cloro, persulfato, perfosfato e percarbonato são formadas pela oxidação de íons no ânodo, o H_2O_2 é formado pela redução do oxigênio no cátodo. Os íons podem já formar a matriz de águas residuais ou podem ser adicionados externamente. Espécies ativas de cloro são os oxidantes indiretos mais importantes. Sua produção envolve a oxidação direta de íons cloreto no ânodo para gerar cloro (Cl_2) pela equação 10 (PANIZZA e CERISOLA, 2009).



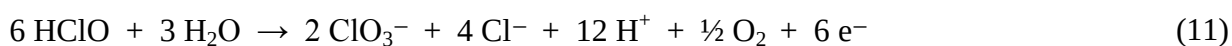
que desproporcionou para ácido hipocloroso (HClO) e cloreto via equação 9 (PANIZZA e CERISOLA, 2009).



HClO está em equilíbrio com o íon hipoclorito (ClO^-) de acordo com a equação 10 (HARRIS, 2009).



O cloro ativo dominante é Cl_2 em pH abaixo de 3, HClO em pH 3 a 8 e ClO^- em pH acima de 8 [119]. HClO ($E^\circ = 1,9 \text{ V/SHE}$) e Cl_2 ($E^\circ = 1,36 \text{ V/SHE}$) têm um potencial redox maior que ClO^- ($E^\circ = 0,89 \text{ V/SHE}$) e, portanto, a oxidação de substâncias orgânicas deve ser mais rápida em pH ácido. A concentração de HClO pode ser convertida em íon clorato (ClO_3^-) pela equação 11, que é um oxidante fraco. Para alguns eletrodos, como o diamante dopado com boro (BDD), o íon perclorato (ClO_4^-) também forma as equações 12 - 15 (SÁNCHEZ-CARRETERO, 2011), que correspondem ao oxidante menos reativo dos ânions cloroxano e é conhecido por ser perigoso para a saúde humana (BROWN e GU, 2006). Espécies organocloradas perigosas, como cloraminas, trialometanos, haloacetoneitrila e halocetonas, também foram detectadas durante a oxidação anódica, devido à reação de compostos de cloro ativo com vários grupos funcionais de matéria orgânica (CHIANG et al., 1995).





A eficácia do processo é altamente dependente da transferência de massa de impureza do volume para a superfície do ânodo (PANIZZA e CERISOLA, 2009) e também da natureza do material do ânodo. Então, os ânodos de BDD mostram uma taxa de oxidação mais rápida e com menor consumo específico de energia, resultando em custos de tratamento bem mais baixo que os outros (PANIZZA e MARTINEZ-HUITLE, 2013). Em geral, o BDD apresenta a melhor remoção orgânica. Esse ânodo tem o melhor potencial de evolução de O_2 (2,2 - 2,6 V/SHE) e tem sido amplamente utilizado para tratamento de águas residuais, devido a sua superioridade na eficiência de remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio) em relação aos demais ânodos. A eficácia do tratamento é altamente dependente da matriz extraída, o que também pode explicar a grande variação nos valores de densidade de corrente utilizados nos estudos. O pH baixo geralmente é a melhor escolha, mas a remoção completa do DOC foi alcançada com um ânodo BDD mesmo em pH alto (PANIZZA e MARTINEZ-HUITLE, 2013).

3.10 MÉTODO DIRETO E INDIRETO

O método de oxidação eletroquímica direto é efetuado pela oxidação direta da placa do ânodo, onde existe a transferência de elétrons do eletrodo para os compostos contaminantes a serem oxidados. No método de oxidação eletroquímica indireta, há uma mediação pelos oxidantes formados, ou seja, são gerados oxidantes fortes tanto no cátodo como no ânodo, como radical hidroxila, cloro disponível, persulfato, percarbonato, perfosfato etc., que irão reagir de forma homogênea com as espécies orgânicas baseados na anodização de íons eletrólitos (MONTILLA et al., 2002; KAPALKA et al., 2010; RODRIGO et al., 2010; PANIZZA e CERISOLA, 2009).



Os radicais hidroxila gerados e adsorvidos reagirão com o oxigênio formado no decorrer do processo oxidativo e formarão os superóxidos MO_{x+1} sobre os sítios ativos do óxido MO_x , conforme a equação 17:



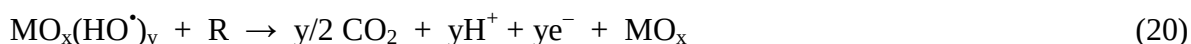
Os superóxidos fisissorvidos irão oxidar os compostos orgânicos não oxidados, de acordo com a equação 18:



A partir da formação da espécie MO_{x+1} , ela também é encarregada de formar oxigênio num processo de competição:



Uma segunda trajetória para a reação, em que as substâncias orgânicas são mineralizadas, deve também ser apontada,

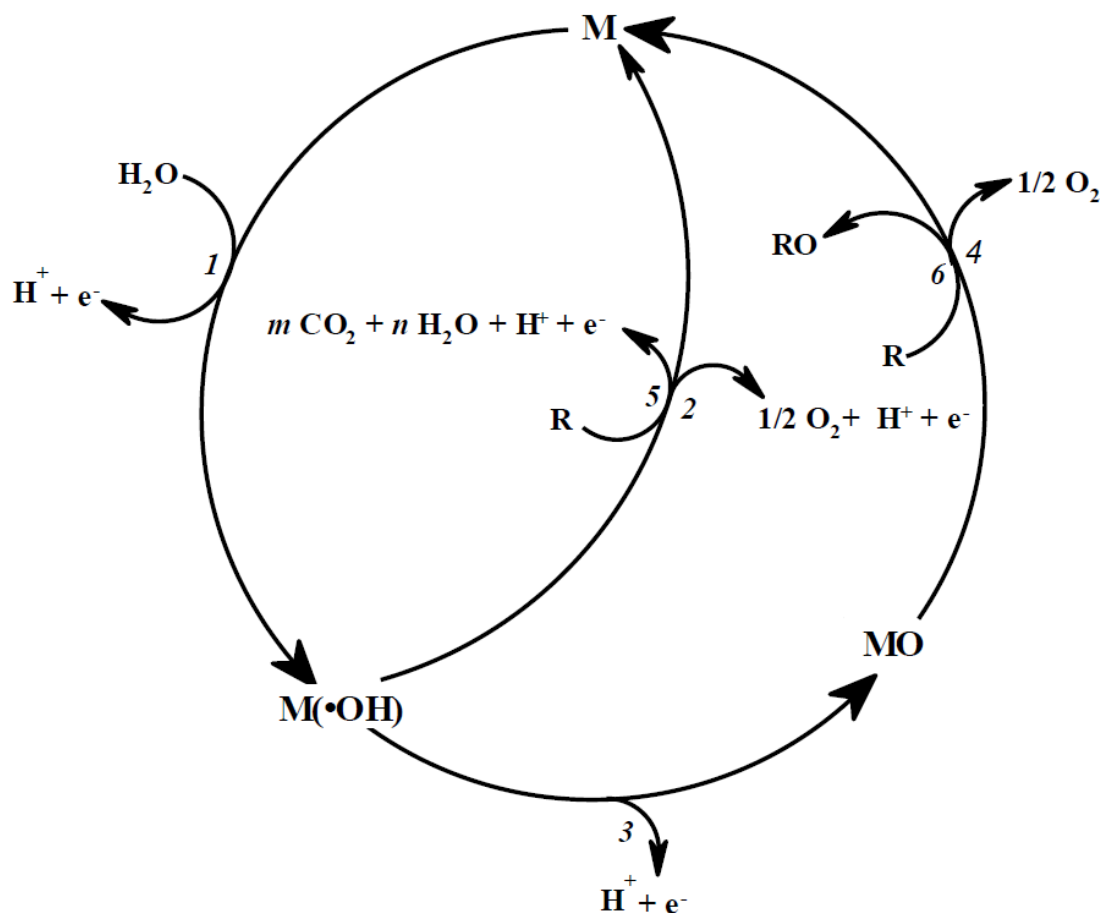


Provavelmente, a ocorrência de uma reação de combustão se dá em situações com altos sobrepotenciais nas reações de liberação de oxigênio nas superfícies de PbO_2 , SnO_2 ou Sb_2O_5 .



Na Figura 3.4, é mostrado o esquema do mecanismo da oxidação eletroquímica ocorrido com o processo oxidativo de compostos orgânicos no decorrer da evolução de oxigênio das reações de 1 a 6, descritas esquematicamente passo a passo anteriormente com ânodos ativos (reações 1, 3, 6, 4) e não ativos (reações 1, 5, 2), onde M representa um sítio ativo do ânodo.

Figura 3.4 – Representação esquemática da oxidação eletroquímica de orgânicos sobre ânodos de óxidos metálicos (MO_x), formando superóxidos (MO_{x-1}). (1) eletrólise de H_2O ; (2) formação do superóxido; (3) oxidação do composto orgânico e (4) desprendimento de O_2 .



Fonte: Adaptada de COMNINELLIS (1994).

3.11 VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS POA's

Quando comparados às técnicas de tratamento convencionais, os processos de oxidação avançada apresentam diversas vantagens (DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001; TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

- ✓ Têm grande poder de oxidação e com alta cinética de reação.
- ✓ Conseguem mineralizar o contaminante e não apenas mudar de fase.
- ✓ De acordo com cada processo, podem não gerar subprodutos indesejáveis (dependendo da quantidade de oxidante usado).
- ✓ Transformam substâncias refratárias em biodegradáveis ou diminuem a toxicidade.
- ✓ No geral, não solicitam pós-tratamento ou disposição final, melhorando as propriedades organolépticas da água tratada.
- ✓ Quase sempre consomem pouca energia, fazendo com que se diminua o custo do processo.

- ✓ Possibilitam tratamento *in situ*.
- ✓ Poderão ser usados para tratar contaminantes de baixas concentrações.

No caso de desvantagens, podem ser citadas as seguintes:

- ✓ São incapazes de serem utilizados para todo tipo de resíduos.
- ✓ Não dispõem de uma proporção adequada em grande parte dos procedimentos.
- ✓ Podem formar subprodutos indesejáveis, aumentando a toxicidade do efluente.
- ✓ Apresentam reação com maior tempo de duração.
- ✓ Poderão consumir bastante energia, de acordo com o tipo do processo de oxidação avançada.
- ✓ Geram uma quantidade de contaminantes que pode limitar a aplicação.
- ✓ Necessitam de trabalhadores especializados.

3.12 ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

Para o tratamento eletroquímico de efluentes, tem-se um dos melhores materiais para o uso anódico: o Diamante Dopado com Boro (BDD), que tem a capacidade de gerar uma quantidade enorme de $\text{HO}^\bullet$ e que será pouco adsorvida pelo BDD. Como um ânodo “não ativo”, ele tem um alto poder para destruir completamente os poluentes orgânicos (PANIZZA e CERISOLA, 2009; RUIZ et al., 2011; CHAPLIN, 2014; BAÑUELOS et al., 2016; MORALES et al., 2018).

Os ânodos BDD têm características tecnológicas específicas e importantes: superfície inerte com propriedades de baixa adsorção; excelente corrosão e resistência mecânica estável; bem como sobrepotencial de evolução de O_2 extremamente alto, que aumenta a reatividade do orgânico na superfície do ânodo (PANIZZA e CERISOLA, 2009; 2014).

Como o material do eletrodo é um fator chave na eficiência da anodização, e as propriedades características do BDD torna esse eletrodo bastante versátil para a oxidação química, como resistência à corrosão, resistência química, inércia e estabilidade, alta sobretensão e alta eficiência de corrente, e tornando-o adequado para eletroquímica no uso da descontaminação de poluentes em meio aquoso e de espécies orgânica. (SHI et al., 2020; GANIYU e MARTÍNEZ-HUITLE, 2019). O material do ânodo BDD é quimicamente inerte e tem um maior sobrepotencial de evolução de O_2 em comparação com Pt e eletrodos de ânodo de morfologia estável, produzindo assim mais $\text{HO}^\bullet$ ($\text{BDD}[\text{HO}^\bullet]$) fisicamente adsorvida na superfície (GAO et al., 2019; DOMINGUEZ et al., 2018). Além disso, à medida que o potencial de O_2 do eletrodo se desenvolve, o consumo de energia pelo eletrodo diminui e a eficiência de decomposição aumenta (GAO et al., 2019). Além disso, a excepcional estabilidade à corrosão

dos ânodos BDD sob soluções extremamente ácidas e a capacidade de formar HO[•] fracamente adsorvida tornam os ânodos BDD um material eficaz para oxidar com maior rapidez as substâncias orgânicas (AMMAR et al., 2016).

A eficácia da mineralização eletroquímica dos eletrodos BDD também depende da relação sp^3/sp^2 da superfície do eletrodo do filme BDD. Uma concentração maior de sp^3 (diamante) do que sp^2 (grafite) é preferida para gerar mais radicais na superfície do eletrodo. Por outro lado, porém, a geração de O₂ molecular torna-se mais favorável com menor teor de diamante, facilitando a oxidação direta de compostos orgânicos na superfície do BDD (ESPINOZA et al., 2018). O carbono sp^2 nos eletrodos BDD atua como uma impureza para promover a conversão eletroquímica, resultando em maior produção de O₂ (ESPINOZA et al., 2018). Além disso, o nível de dopagem com boro é um parâmetro chave que determina a transferência de carga, a largura da janela de potencial e o desempenho eletroanalítico dos eletrodos BDD. Uma carga de boro mais alta pode aumentar o nível de impureza sp^2 dentro do eletrodo. No entanto, além da dopagem ideal com boro, o número de portadores de carga para condução é reduzido, diminuindo o potencial de oxidação do eletrodo (GONZAGA et al., 2020; GAO et al., 2019; MUZIKA et al., 2019).

Mais à frente, a rugosidade da superfície do eletrodo aumentará a área de superfície eletroativa efetiva, melhorará a área de contato entre o composto orgânico e o eletrodo BDD e aumentará ainda mais os locais de reação para a decomposição do composto orgânico, aumentando assim a produção de OH. Técnicas de modificação de superfície, como corrosão superficial e deposição de nanoformas, levam a diferentes efeitos eletroativos na superfície do eletrodo, alguns dos quais criam nanoporos irregulares e adicionam impurezas ou prejudicam a transferência de massa. Melhorar a área de superfície catalítica por eletrodos BDD de ataque de nanopartículas pode aumentar a área de superfície do eletrodo, otimizando simultaneamente a área de contato do eletrodo e aumentando a adsorção de compostos orgânicos (LI et al., 2018). Além disso, as nanoestruturas porosas (furos quadrados e triangulares) dos eletrodos BDD também podem melhorar a rugosidade do eletrodo e facilitar a transferência de elétrons através da nanossuperfície (LI et al., 2018). Segundo o estudo, um eletrodo BDD microporoso tridimensional (3D) com poros uniformemente distribuídos reduziu a resistência à transferência de elétrons, e uma rede interconectada com o aumento da área de superfície e a taxa de transferência de massa resultam em uma excelente atividade eletroquímica (MAY et al., 2019). Embora os eletrodos BDD sejam superiores a outros eletrodos, os custos de fabricação, o consumo de energia e a baixa usinabilidade são desvantagens significativas (LI et al., 2018; THIAM e SALAZAR, 2019; CHEN et al., 2019). Eletrodos como PbO₂ e feltro de carbono são

eletrodos de baixo custo com boa resistência mecânica, mas têm baixa vida útil e desempenho eletroquímico em comparação com o BDD (OTURAN, 2021; MORADI et al., 2020).

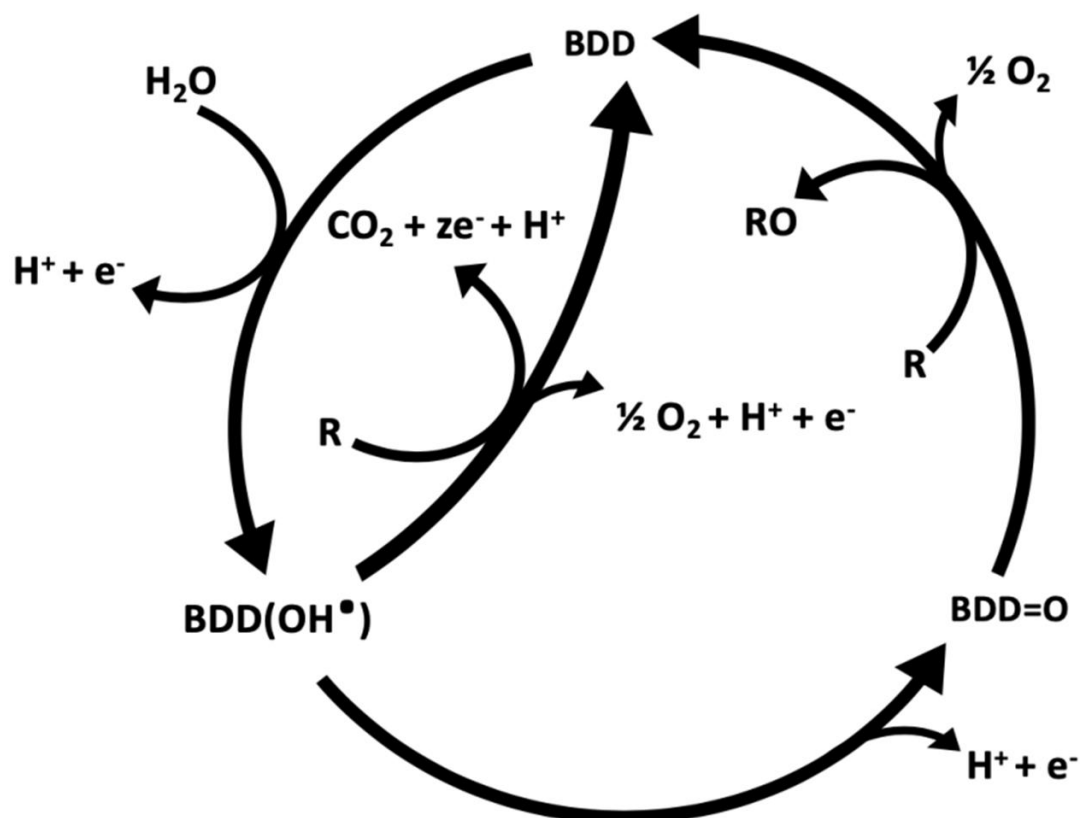
O esquema da Figura 3.4 mostra as reações eletroquímicas de mineralização de poluentes orgânicos (R) utilizando radicais hidroxila gerados na superfície do eletrodo (MO_x). As trilhas de reações de oxidação dos radicais hidroxila fisissorvidas acarretam: (i) reações de mineralização que são propriedades de eletrodos inativos, com a utilização do BDD. As reações de transformações provocadas por (ii) radicais hidroxila quimissorvidos são mais atribuídas pelos tipos de eletrodos ativos, como eletrodo anódico determinadamente estável. As reações de evolução de oxigênio (iii) são geradas por reações de mineralização e conversão (COMNINELLIS, 1994; SERRANO, 2018).

O processo de oxidação avançada poderá ser feito por procedimentos eletroquímicos, chamados de processos eletroquímicos de oxidação avançada, que serão realizados com vários tipos de eletrodos classificados como inativos. Esses tipos de eletrodos são inertes, devido o material que os forma possuir átomos que não alteram seu estado de oxidação no decorrer da operação (CHAPLIN, 2014). Esses tipos de eletrodos fazem parte de uma tecnologia verde conhecida por não deixar resíduos desinfectantes e por ter um potencial de degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes, além de outras espécies orgânicas como patógenos (BENITO et al., 2017; COMNINELLIS et al., 2008; COMNINELLIS & CHEN, 2010; LI e outros, 2011). O BDD é bastante conhecido porque mineraliza uma enorme variedade de espécies químicas em consequência da geração de radicais hidroxila fisicamente adsorvidos ($\text{HO}^\bullet$) (CHAPLIN, 2014; SERRANO, 2018) (equações 22 e 23).



Sabe-se que, por causa do seu alto sobrepotencial para evolução de oxigênio, se evita a produção de oxigênio em correntes mais reduzidas (equação 24). Essas reações químicas atingindo a mineralização estão resumidas na Figura 3.5.

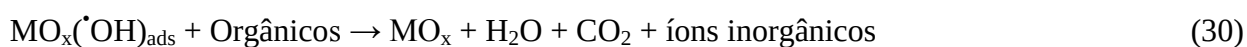
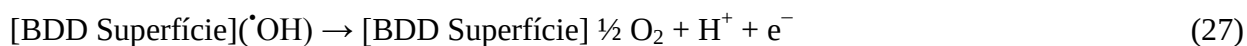
Figura 3.5 - Esquema mostrando as vias de reações eletroquímicas de oxidação para atingir a mineralização.



Fonte: Adaptado por COMNINELLIS, 1994; SERRANO, 2018.

O material do ânodo influencia significativamente o processo de oxidação eletroquímica. O procedimento da oxidação indireta, em que o ânodo de BDD é o mediador entre os compostos orgânicos e os radicais hidroxila, provavelmente ocorre deste modo: a água na superfície do ânodo de BDD oxidará gerando radicais hidroxila adsorvidos (equação 25) e, logo após isso, esses radicais formados mineralizarão as substâncias orgânicas, ou seja, as espécies orgânicas serão transformadas em H₂O e CO₂ (equação 26). Após essa etapa do processo, as hidroxilas adsorvidas podem sofrer uma nova oxidação, gerando oxigênio (equação 27) (CHEN et al., 2003). No caso dos ânodos de óxidos metálicos, o acontecimento da oxidação indireta dos radicais hidroxila é representado pelo processo descrito por Comninellis (1994). Nesse caso, ele descreveu de forma específica que a água seria oxidada na superfície do ânodo de metal (MOx), formando esses radicais que estariam adsorvidos (equação 28) e, na sequência, seriam ainda mais oxidados na conclusão da eletrólise da água, formando oxigênio (equação 29). Nesse procedimento experimental, as espécies orgânicas estão sendo mineralizadas pelos radicais hidroxila adsorvidos (equação 30). Esses radicais hidroxila adsorvidos pelo ânodo de óxido metálico sofrerão uma maior oxidação na adsorção de espécies ativas de oxigênio e, com isso, diminuirão a sua capacidade de oxidação (equação 31) (UKUNDIMANA et al., 2018).

Várias pesquisas afirmam que o ânodo BDD é mais eficiente que o ânodo de óxido metálico em se tratando do processo de oxidação para formar os radicais hidroxila. Isso acontece essencialmente porque o ânodo BDD é inerte. Com isso, não há como fornecer nenhum sítio catalítico ativo para adsorção de reagente e/ou produtos do meio aquoso (COMNINELLIS, 1994). Assim, ao comparar com o ânodo de óxido metálico, pode-se observar que o ânodo BDD apresenta um potencial de adsorção mais fraco dos radicais hidroxila. Isso é vantajoso por promover uma reação com maior quantidade desses radicais junto com os contaminantes na fase líquida, no lugar de serem oxidados na superfície da placa do ânodo, melhora a eficácia da oxidação baseada nas hidroxilas.



3.13 MECANISMO DE OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA USANDO BDD

A oxidação eletrocatalítica de compostos orgânicos por eletrodos BDD é comumente realizada por oxidação direta, indireta e mediada por oxidante (GONZAGA et al., 2020; LIU et al., 2019; OTURAN, 2021). Na oxidação direta, BDD migrados da superfície reagem diretamente com substâncias orgânicas (MARTÍNEZ-HUITLE e PANIZZA 2018). A liberação de água no ânodo BDD leva à formação de BDD ($\cdot\text{OH}$) para oxidação indireta do composto (FRONTISTIS et al., 2017; LOOS et al., 2018). A interação entre O, OH e a superfície do ânodo promove a oxidação de compostos orgânicos nas proximidades do ânodo ativo (Pt, ânodo de forma persistente, PbO_2 , etc.) (DOMINGUEZ et al., 2018; THIAM e SALAZAR, 2019). Além disso, esses radicais quase livres fracamente adsorvidos [BDD ($\cdot\text{OH}$)] reagem com compostos para formar intermediários de degradação sob condições operacionais moderadas (LIU et al., 2019). Uma vez que a reação de evolução de oxigênio ocorre em altos sobrepotenciais na superfície do ânodo BDD, o transporte de massa de compostos de material orgânico para a superfície do eletrodo deve ser alto. A oxidação indireta produz oxidantes reativos como O_3 ,

H₂O₂ e outros radicais em soluções aquosas (HEIM et al., 2020). Além do mais, a oxidação mediada é um processo no qual espécies de cloro ativo, persulfato e radicais sulfato são gerados na superfície do ânodo BDD, levando à decomposição das substâncias orgânicas (ZOU et al., 2017; HE et al., 2019; MA et al., 2018).

Atividade de decomposição aprimorada de diamantes dopados com boro para compostos de substâncias orgânicas, o desempenho dos ânodos BDD para remover contaminantes orgânicos depende de modificações estruturais dos eletrodos ou da presença de eletrólitos na solução. A modificação da superfície do ânodo BDD por acabamento superficial, dopagem e nanofabricação pode superar as desvantagens relacionadas ao custo e à produtividade dos eletrodos BDD para tratamento de águas residuais (LEE et al., 2017).

Melhorar a área de superfície do ânodo BDD pode aumentar a produção de mais OH. Além disso, alterar a configuração do reator eletroquímico de um sistema de célula estática para um sistema de célula de fluxo pode superar as limitações de difusão e melhorar o transporte de massa para o ânodo para garantir o uso eficiente da densidade de corrente (CARRERA-CEVALLOS et al., 2021; BRITO et al., 2018). Nesse estudo, uma maior decomposição de corantes azo foi observada em um sistema de reator de fluxo de entrada-saída vertical, com maior tempo de contato eletrodo-contaminante e melhor eficiência de corrente (BRITO et al., 2018). O uso de camadas de eletrodos BDD cultivadas em outros substratos, como Si, fibra de carbono e Ti, também pode melhorar o desempenho eletrocatalítico. O uso de uma camada de BDD cultivada em um substrato de Si padronizado aumentou a área de superfície do eletrodo, aumentando consideravelmente a eficiência de remoção da mistura de drogas (MORDA-CÍCOVÁ et al., 2020). Em estudos posteriores, o uso de fibra de carbono como substrato para o eletrodo BDD produziu um material 3D com alta área superficial, alta densidade de sítios ativos com distribuição de porosidade uniforme e alta oxidação eletrocatalítica. (PEREIRA et al., 2020).

O pré-tratamento de superfície de eletrodos BDD para controlar a evolução de H₂ e O₂ pode afetar a atividade eletroquímica dos eletrodos, como processos redox de superfície e molhabilidade de superfície (BALUCHOVÁ et al., 2019). O uso de vários eletrólitos, oxidantes ou fontes externas de energia no sistema pode resultar na formação de espécies reativas oxidantes em solução, como H₂O₂, Cl e SO₄ (DIVYAPRIYA e NIDHEESH, 2021; GARCIA-SEGURA et al., 2015). Dependendo do eletrólito usado, os ânodos BDD podem gerar espécies oxidantes ativas, como ozônio, H₂O₂, espécies oxidantes de cloro e persulfatos (MONTANARO et al., 2017). A adição de eletrólitos de suporte, como NaCl ou sulfato de sódio, pode aumentar a eficiência do processo eletrolítico em geração de espécies de clorina e radical persulfato/sulfato, ou para alcançar maiores taxas de degradação (FRONTISTIS et al., 2017; FRONTISTIS et al.,

2018). Assistência fotográfica (ultravioleta [UV]) e luz visível) para processos de decomposição eletroquímica usando eletrodos BDD pode produzir maior quantidade de espécies radicais e tornar melhor as limitações de transferência de massa para incrementar a eficácia de decomposição (MONTANARO et al., 2017).

3.14 MINERALIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁGUAS RESIDUAIS REAIS USANDO DIAMANTE DOPADO COM BORO

Os processos de oxidação eletroquímica com eletrodos BDD com maior potencial para gerar [BDD ($\cdot\text{OH}$)] na superfície por descarga de água podem efetivamente mineralizar efluentes reais complexos. Além do mais, com as propriedades específicas do ânodo BDD e controlando as medidas operacionais, como a densidade de corrente, pH, tempo de reação, entre outros, maior mineralização pode ser obtida pelas ações eletroquímicas utilizando eletrodos BDD (GOMEZ-RUIZ et al., 2017). A escolha do material do ânodo correto determina a eficiência do processo de tratamento eletroquímico, especialmente o processo de anodização (DURÁN et al., 2018).

O aumento da densidade de corrente aplicada e a presença de eletrólitos potencializaram o processo de mineralização. No entanto, um desempenho significativo foi observado usando o eletrodo BDD de baixa potência, que aumentou a geração de espécies reativas de cloro, pois a taxa de remoção de DQO foi maior em comparação com 71% para o eletrodo Ti/Pt. Outro estudo usando BDD e um eletrodo rígido (Ti/SnO₂ e Sb) para pré-tratamento eletroquímico de efluente a efluente mostrou que o BDD teve melhor desempenho removendo mais DQO com menor consumo de energia (MARTINEZ et al., 2018).

O uso de oxidantes ou fontes externas de energia pode melhorar a eficácia do procedimento de mineralização eletroquímica baseada em BDD (FLORES et al., 2017). Em um processo de oxidação eletroquímica assistida por luz baseado em BDD, foi observado aumento da mineralização de efluentes industriais contaminados com metoprolol e cafeína. A irradiação UV gerou sulfatos oxidantes e radicais cloreto de águas residuais reais, melhorando o processo geral de mineralização. Ambas as irradiações melhoraram a mineralização dos compostos orgânicos. No entanto, o maior consumo de energia da irradiação ultrassônica tornou sua combinação menos atraente em comparação com a irradiação UV (MARTIN DE VIDALES et al., 2017). Fenton combinado com irradiação UV e oxidação eletrolítica de ânodos BDD melhoraram a mineralização de autênticos efluentes de lagares de azeite devido ao aumento da produção de BDD ($\cdot\text{OH}$) em solução (FLORES et al., 2017). O efeito fotolítico do UV sobre subprodutos fotoativos e a conversão de Fe(OH)₂ para Fe₂ melhorou a formação de BDD

($\cdot\text{OH}$) no sistema e a biodegradabilidade do efluente de 0,33 para 0,6 após 6 horas de tratamento (FLORES et al., 2017). A matriz orgânica pode ter um impacto significativo na mineralização eletroquímica das águas residuais. A presença de íons cloreto e de sulfato em efluentes farmacêuticos pré-tratados biologicamente promoveu mineralização durante processos eletroquímicos de oxidação baseados em BDD (LAN et al., 2017). O BDD ($\cdot\text{OH}$) é produzido por meios eletroquímicos e reage com sulfatos e cloretos para produzir SO e Cl . Reage ainda seletivamente com orgânicos para melhorar a remoção de TOC de águas residuais. Altos níveis de matéria orgânica nas águas residuais reais podem exigir quantidades significativas de radicais para mineralizá-los. Olvera-Vargas et al. [2], em seu estudo, analisaram a contribuição de elementos eletro-Fenton homogêneos e heterogêneos baseados em BDD para a mineralização de efluentes farmacêuticos. Conclui-se que um efeito sinérgico entre $\text{HO}\cdot$ homogêneo e BDD ($\text{HO}\cdot$) heterogêneo promove a mineralização nos estágios iniciais. Os ácidos carboxílicos de cadeia curta foram então mineralizados da superfície do BDD principalmente por reações de transferência de elétrons, resultando na remoção de 97,1 TOC em um tempo de reação de 6 horas. Os eletrodos BDD são eficazes na mineralização de poluentes orgânicos em águas residuais, mas os custos associados são um grande obstáculo. Um estudo da Electro-Fenton sobre a mineralização de águas residuais reais da indústria eletrônica relatou que maior mineralização foi observada com eletrodos BDD em comparação com panos de PTFE de carbono. No entanto, a análise econômica desse estudo concluiu que materiais acessíveis e de baixo consumo de energia, como tecido de carbono PTFE (politetrafluoretileno), seriam uma melhor opção de pré-tratamento em comparação com os eletrodos BDD (MOUSSET et al., 2018).

3.15 ELETRÓLITOS DE SUPORTE

Nos processos eletroquímicos de oxidação avançada, são adicionados alguns eletrólitos de suporte para possibilitar o fluxo de corrente elétrica com uso de uma baixa tensão para decomposição das substâncias. Além do mais, há um aumento da eficácia nesse processo para o intermédio de efluentes reais com a soma de íons, mas não somente para a produção de um fluxo melhor de corrente elétrica, mas também para o fornecimento da eletrogeração de oxidantes intermediários fortes, como as espécies de cloro ativo (CHIANG et al., 1995; ANGLADA et al., 2011; ORESCANIN et al., 2013).

3.15.1 SULFATO DE SÓDIO (Na₂SO₄)

O sulfato de sódio é um sal de cor branca e seu estado físico na CNTP é sólido com ponto de fusão de 884 °C, mas com alta solubilidade em água e insolúvel nos solventes orgânicos. Seu pH é próximo de 7,0 na concentração de 50 g/L a 20 °C. Esse sal tem diversas utilidades funcionais na área da química industrial, tendo seu uso em diversos métodos, como: substrato em várias fórmulas de detergentes em forma de surfactantes; na fabricação de celulose da polpa da madeira; na regulação das quantidades de sódio e enxofre no decorrer da recuperação do cozimento do licor; e também para produzir agente branqueador a partir de folhas como a do Eucalyptus (BARRICHELO, 1976). Os sais de sulfato, quando utilizados na oxidação indireta, aumentam a velocidade da mineralização dos materiais orgânicos, conforme se observa com as possíveis reações das equações de 32 a 34 (COMMINELLIS e NERINI, 1995; MAO et al., 2008).



3.15.2 PERSULFATO DE SÓDIO (Na₂S₂O₈)

O sal persulfato dissocia-se em água para formar o ânion persulfato (S₂O₈²⁻), também conhecido como peroxodissulfato, que é um dos oxidantes mais fortes quando encontrado em soluções aquosas, devido ao seu alto potencial (E⁰ = 2,01 V). É um composto sólido em temperatura ambiente, muito solúvel em água mesmo sendo bastante estável, além de ser de baixo custo. Por isso é usado na oxidação química *in situ* como técnica de anulação dos efeitos nocivos de poluentes orgânicos (XU e LI, 2010).

O persulfato também é utilizado nas indústrias para reações de polimerização de emulsão, clareamento de cabelos e piscinas, microgravação de placas de cobre em circuito de impressão e análise de carbono orgânico total. Ele é tipicamente manufaturado como sais de sódio, potássio e amônio. Devido ao fato de o persulfato de potássio possuir uma baixa solubilidade, e a injeção de persulfato de amônio levar à geração de amoníaco, que é regulado em águas subterrâneas, o persulfato de sódio é o mais usado para aplicações ambientais (BLOCK et al., 2004; ITRC, 2005).

Houve um desenvolvimento recente de novas pesquisas, com a utilização de persulfato na remoção de contaminantes inclusos na água subterrânea e no solo. O persulfato é estimulado

usualmente por calor, Fe^{2+} , luz UV etc., com isso, os radicais livres de sulfato são gerados, capazes de oxidar mais fortemente que o próprio persulfato (LIU et al., 2012).

Portanto, é necessária uma avaliação da situação em que esses processos que formam os oxidantes fortes sejam favoráveis no decorrer da eletro-oxidação das espécies orgânicas, já que, nas reações mostradas das equações químicas a seguir, são recomendados mecanismos de competição e perdas na produção do radical hidroxila sem que haja contribuição para melhorar o processo de decomposição.



De acordo com Cavalcanti (CAVALCANTI et al., 2013), em baixas concentrações de sulfato não há uma significativa produção de persulfato. Entretanto, recentes estudos têm indicado que uma considerável produção de persulfato pode ser alcançada mesmo em baixas concentrações de sulfato em solução (ZHANG et al., 2015).

3.15.3 CLORETO DE SÓDIO (NaCl)

Quando o cloreto de sódio é utilizado como um dos eletrólitos de suporte, há um favorecimento na geração de espécies de cloro ativo. O cloro gasoso (Cl_2) poderá ser formado por duas vias: a primeira é pela oxidação direta na superfície do eletrodo BDD mostrado nas equações de 38 a 40; a segunda é realizada pela oxidação mediada pelos radicais hidroxila mostrada nas equações 40 e 41 (SOUZA et al., 2021).



A eletrogeração de Cl_2 permite que o ácido hipocloroso (HClO) seja formado como (equação 42) na solução, em equilíbrio com o íon hipoclorito (ClO^-), mostrado na equação 43. A existência dessas duas espécies de cloro reativos é dependente do pH da solução. A espécie

HClO predomina na faixa de pH entre 3,0 – 7,5, porém, a espécie ClO^- predomina com o pH acima de 7,5 (GARCIA-SEGURA et al., 2018).



As espécies de cloro menos reativas, como ânions clorito, clorato e perclorato, serão formadas em conjunto com a atividade dos radicais hidroxila fisissorvidos na superfície do eletrodo de BDD em um ambiente com abundância de cloreto, como mostra as equações de 44 a 47 (SÍRES e BRILLAS et al., 2014). Esse episódio acontece essencialmente com a utilização de eletrodos inativos, como o ânodo BDD, devido haver uma imensa abertura de sobrepotencial para evoluir em O_2 , o que beneficia a geração de ClO_3^- e ClO_4^- (SÁNCHEZ-MONTES et al., 2019). Além do mais, são subprodutos indesejáveis porque reagem consumindo os radicais hidroxila, diminuindo a eficácia de mineralização dos contaminantes. Desse modo, são materiais classificados como nocivos, especialmente o perclorato, devido serem substâncias inorgânicas contaminantes de alta atenção para a água (GARCÍA-SEGURA et al., 2015). No caso, a formação dessas duas espécies seria impedida a baixas densidades de corrente (BRITO et al., 2015; URTIAGA et al., 2018).



3.16 CÂMARA FOTOQUÍMICA COM RADIAÇÃO UV-C/ H_2O_2 E UV-C/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

A luz ultravioleta é uma tecnologia simples e de baixo custo que poderia ser usada em conjunto com a oxidação anódica, que é realizada com BDD para melhorar a decomposição das substâncias orgânicas (SÁNCHEZ-MONTES et al., 2020). Esse efeito reativo de forma simultânea é uma atribuição comum na degradação induzida por UV de H_2O_2 eletrogerado em $\text{HO}^\bullet$, que ajuda ainda mais na degradação das substâncias orgânicas (equação 36) (ENNOURI et al., 2020; MONTANARO et al., 2017).

Na superfície do ânodo BDD, onde é formado o HO[•], pode ser eletrogerado o H₂O₂ por dimerização (equação 48) e, no cátodo, a redução do oxigênio dissolvido com a transferência de dois elétrons (Eq. (50)) (ZHOU et al., 2013). Porém, recentes estudos não reconhecem que a irradiação UV contribua para a produção de HO[•], mas a radiação UV decompõe o H₂O₂ gerando HO[•], que tem um grande potencial para oxidar contaminantes orgânicos de HO[•] adsorvidos na superfície (LI et al., 2017).

O HO[•] tem um curto tempo de vida (<10 µs) em solução e é muito reativo a contaminantes hidrofílicos, quando está adsorvido à superfície do eletrodo, o HO[•] é mais estável e reage com os poluidores com maior afinidade na superfície do BDD (PIGNATELLO et al., 2006). Com essa informação, pode-se dizer que a luz UV na oxidação anódica usando BDD altera a forma existencial do HO[•] e favorece a formação homogênea de HO[•], promovendo a decomposição de contaminantes orgânicos hidrofílicos.



O SO₄^{•-} tem meia-vida mais longa (entre 30 e 40 ms) do que HO[•] (< 1 ms) porque SO₄^{•-} prefere a reação de transferência de elétrons enquanto HO[•] tende a reagir por ligações insaturadas e abstração de “H” (RASTOGI et al., 2009). A técnica mais simples utilizada na produção de SO₄²⁻ é aumentando a atividade do persulfato por ativação térmica, radiolítica ou usando um metal de transição como redutor (ZHANG et al., 2014a; WACŁAWEK et al., 2017; WANG e WANG, 2018). No entanto, o ânodo de diamante dopado com boro consegue realizar a ativação eletroquímica, transformando os íons sulfato em radicais sulfato (SO₄^{•-}) (RADJENOVIC et al., 2013; FARHAT et al., 2015, 2017; RADJENOVIC e PETROVIC, 2017).

Então, como os sulfatos são oxidados no ânodo de BDD, eles poderão se recombinar de dois íons sulfatos e conseqüentemente formar o persulfato. Vários estudos já comprovam que o persulfato pode decompor substâncias orgânicas por oxidação não radicalar e sem produzir SO₄ (ZHANG et al., 2014b). Canção et al., com suas análises experimentais, descobriu que a ativação eletroquímica do persulfato melhorou a taxa de degradação no ânodo BDD da carbamazepina e os compostos dominantes oxidantes ficaram adsorvidas na superfície OH. Com isso, houve a oxidação do íon persulfato ao invés da oxidação do radical sulfato (SONG et al., 2018).

Com isso, foi necessário um estudo do efeito do persulfato eletrogerado no processo no ânodo de BDD na ativação eletroquímica de sulfato (SERRANO et al., 2002; DAVIS et al.,

2014). Devido a isso, observou-se que a energia eletrogerada para o persulfato não beneficia a decomposição de espécies orgânicas. Então, se comparar o SO_4 e HO , o persulfato tem taxa redox com menor potencial ($E_0 (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) \approx 2,01 \text{ V}$) na falta de um ativador (ZHANG et al., 2014a).

A radiação UV que interage com os radicais peróxidos de hidrogênio e persulfato é usada como processo de oxidação avançada para a remoção de poluentes orgânicos em alguns tipos de efluentes (MIKLOS et al., 2018; WATTS e LINDEN, 2007; YOON et al., 2018; VARANASI et al., 2018). A fotólise UV usada com lâmpadas de mercúrio de baixa pressão em um comprimento de onda de $\lambda = 254 \text{ nm}$ faz com que se gerem espécies bastante reativas, como o radical hidroxila e o radical sulfato espécies cloradas, o radical cloro (IKE et al., 2018).

O teor de persulfato obtido pela fotólise é maior que o teor do peróxido de hidrogênio devido ao seu rendimento quântico (ou seja, $0,7 \text{ mol/E}$ para $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e $0,5 \text{ mol/E}$ para H_2O_2) e maior coeficiente de absorção molar (ou seja, $21,1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e $18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para H_2O_2). A $254 \text{ nm UV/H}_2\text{O}_2$ é o UV-C/POA, com uma maior aplicação em escala real analisada experimentalmente em laboratório (WOLS et al., 2013) e em escala piloto (MIKLOS et al., 2018) baseado no seu baixo potencial de formação de subprodutos de oxidação (LINDEN et al., 2005) e geração primária do radical hidroxila não seletivo e muito reativo (NETA et al., 1988).

A utilização de $\text{UV/S}_2\text{O}_8^{2-}$ para a decomposição de espécies químicas orgânicas teve sua aplicação aumentada por causa do seu melhor rendimento radicalar um pouco maior por fotólise quando comparado com $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ e a seletividade do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ para compostos orgânicos com grupos funcionais ricos em elétrons (IKE et al., 2018; WACLAWEK et al., 2017).

Alguns estudos com análises de oxidação avançada utilizando UV mostraram uma maior vantagem no uso do $\text{UV/S}_2\text{O}_8^{2-}$ em comparado com $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ em amostras de água pura tamponada (KHAN et al., 2014; XIAO et al., 2016). Entretanto, esse efeito é consideravelmente diminuído se $\text{UV/S}_2\text{O}_8^{2-}$ for aplicado a efluentes de águas residuais (NIHEMAITI et al., 2018). Em outros experimentos, foram confirmadas uma maior seletividade e desempenho de oxidação com essa comparação na avaliação nas frações de matéria orgânica natural (AHN et al., 2017).

3.17 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais, por substâncias orgânicas e minerais, que se oxidam sob condições definidas. Em se tratando de águas, esse indicador é de fundamental importância para avaliar o possível poluidor, que seria o consumidor de oxigênio dos efluentes domésticos e industriais, além de estabelecer as consequências dele nos ecossistemas aquáticos. Na

incapacidade prática de mensurar a quantidade desse oxigênio, ele é convencionado a substituição por compostos químicos oxidantes que têm suas grandezas mensuradas antes e depois da interação com o analito, na qual se observa a eficiência de quantificação de redução ou o aumento de oxigênio (HANSON, 1973; ROCHA et al., 1990).

Existem alguns padrões em diferentes resoluções para saber se a água é própria para o consumo humano e alguns desses valores estão em resumo na Tabela 3 mais adiante neste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 METODOLOGIA

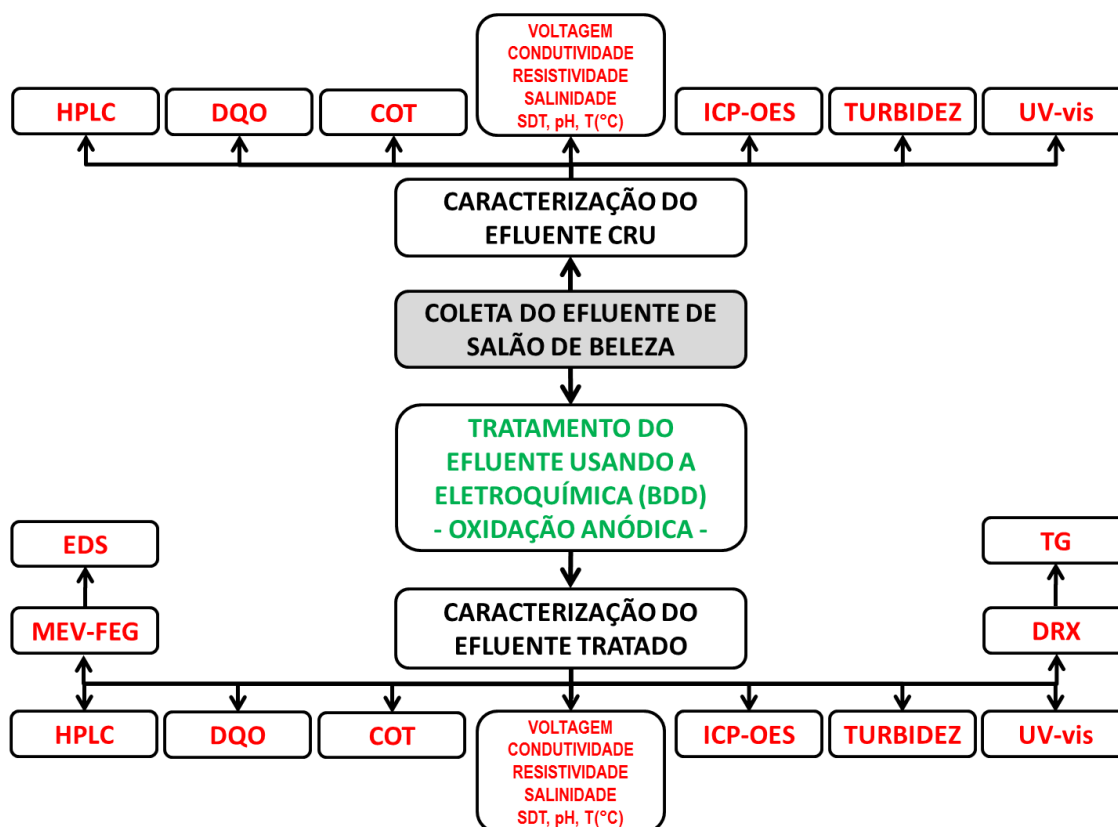
Primeiramente houve a coleta de dois efluentes de salões de beleza diferentes e depois foi realizada a caracterização deles antes de qualquer tratamento, ou seja, enquanto estavam totalmente brutos. As análises realizadas foram a de cromatografia de íons, DQO, carbono orgânico total, metais, turbidez, ultravioleta, voltagem, condutividade, resistividade, salinidade, sólidos dissolvidos totais, pH e temperatura.

Dando continuidade ao trabalho, foi realizado o tratamento dos dois efluentes usando a eletroquímica através da oxidação anódica contendo o eletrodo BDD com o uso dos eletrólitos de suporte, que foram o cloreto de sódio e o sulfato de sódio, e as mesmas análises feitas na caracterização foram repetidas, mas nos tempos de: 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 min, com o intuito de obter a linha de tendência da degradação.

No segundo efluente, foram repetidos os mesmos procedimentos realizados com o primeiro efluente, mas com adição de um novo aparato ao circuito hidráulico, que foi uma câmara fotoquímica, e usado um novo eletrólito de suporte, o persulfato de sódio.

No decorrer da análise, houve o aparecimento de um precipitado no formato de névoa no tratamento com a adição do sulfato de sódio e, com isso, foi decidido acidificar o efluente bruto com ácido sulfúrico para deixar com pH igual a 3 e também basificar o efluente bruto com uma solução de hidróxido para deixá-la com o pH igual 12. Após isso, pode-se perceber que, quando o efluente ficou mais ácido ou mais básico, formou-se um precipitado em forma de névoa também. Assim, essa solução foi filtrada, o precipitado foi separado, seco em estufa a 105 °C e realizadas as análises de DRX, TG, MEV-FEG e EDS.

Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia.



Fonte: O Autor.

4.2 COLETA DO EFLUENTE DE SALÃO DE BELEZA

Os efluentes foram coletados em salões de beleza localizados em bairros diferentes da Zona Sul da Cidade do Natal/RN – Brasil, cujos nomes não serão expostos neste trabalho. Neles ocorrem vários procedimentos capilares diferentes, como pinturas, alisamentos, hidratações, entre outros. Foram obtidos uma média de 50 litros de efluente de cada um dos salões de beleza, com duas coletas de 25 litros em diferentes dias, que ficou armazenado em uma bombona no próprio laboratório de química. Após a coleta do efluente de salão de beleza (que foi utilizado durante todo o trabalho), foram realizadas algumas análises para a caracterização dele, a qual será descrita mais à frente neste trabalho. Em seguida, estão as fotos de como os efluentes 01 e 02 são realmente antes das análises em que foram utilizados nos vários processos de tratamento.

Figura 4.2 – Fotos dos efluentes antes do tratamento.



Fonte: O Autor.

No decorrer das análises, a adição do cloreto de sódio não gerou nenhum precipitado, mas as análises utilizando o sulfato e o persulfato de sódio formaram alguns flocos e, devido à formação dessas espécies sobrenadantes, precipitados, no decorrer de algumas análises contendo os sulfatos, houve a necessidade de investigar essas substâncias para saber o que foi formado. Por isso, justifica-se o aparecimento de algumas análises de caracterização do pós-tratamento na metodologia. As imagens da Figura 4.3 mostram uma visualização melhor do que foi descrito, o comportamento da formação dos precipitados nos efluentes tratados.

Figura 4.3 – Fotos da formação de alguns precipitados depois do tratamento.



Fonte: O Autor.

Esses efluentes que foram tratados e formaram precipitados, após suas análises de caracterização final de pós-tratamento, foram filtrados para a obtenção apenas do precipitado. Depois de sua filtração, foram secados em estufa a 105 °C e levados para análises de DRX, TG, MEV e EDS. A Figura 4.4 a seguir mostra melhor o comportamento da formação dos sólidos e o processo de filtração.

Figura 4.4 – Fotos da formação de alguns precipitados depois do tratamento.



Fonte: O Autor.

Com os efluentes brutos são realizadas algumas análises de caracterização para poder comparar o antes e o depois, ou seja, são realizadas medidas antes do tratamento com o efluente bruto e pós-tratamento para saber os resultados do quanto foi conseguido com a degradação nos processos de tratamento. Em seguida, pode-se ver na Tabela 3 os valores das caracterizações iniciais realizada com os efluentes e comparado com os padrões de água potável de acordo com a resolução do CONAMA.

Tabela 2 – Caracterização dos efluentes e padrões de qualidade de águas doces.

Parâmetros	Efluente Puro 01	Efluente Puro 02	Valor máximo
Turbidez (UNT)	477	1000	100
pH	7,74	7,06	6,0 – 9,0
Salinidade (psu)	0,39	0,30	–
Sólidos dissolvidos (mg L ⁻¹)	399,1	309,3	500
Condutividade mS cm ⁻¹	0,8	0,62	–
Resistividade (K _{ohm})	125	162	–
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	1612	1496	125 (UE)
TOC (mg C L ⁻¹)	251 (25,1%)	342 (34,2%)	10%
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ N L ⁻¹)	41,3	34,8	10,0
Nitrito (mg NO ₂ ⁻ N L ⁻¹)	0,2	0,48	1,0
Fosfato (mg PO ₄ L ⁻¹)	17,8	–	0,025
Fósforo total (mg L ⁻¹)	–	–	0,050
Sulfato (mg L ⁻¹)	73,6	231,2	250
Cloreto (mg Cl ⁻ L ⁻¹)	61,3	46,2	250
Persulfato	–	–	–
Silício (mg Si L ⁻¹)	40,7	205,8	–
Cálcio (mg L ⁻¹)	–	5,74	–
Potássio (mg L ⁻¹)	–	15,1	–
Alumínio (mg L ⁻¹)	–	–	0,2
Cádmio (mg L ⁻¹)	–	–	0,01
Cromo (mg L ⁻¹)	–	–	0,05
Cobre (mg L ⁻¹)	–	0,024	0,013
Ferro (mg L ⁻¹)	–	0,140	5,0
Chumbo (mg L ⁻¹)	–	–	0,033
Manganês (mg L ⁻¹)	–	–	0,5
Zinco (mg L ⁻¹)	0,054	0,113	5,0

CONAMA

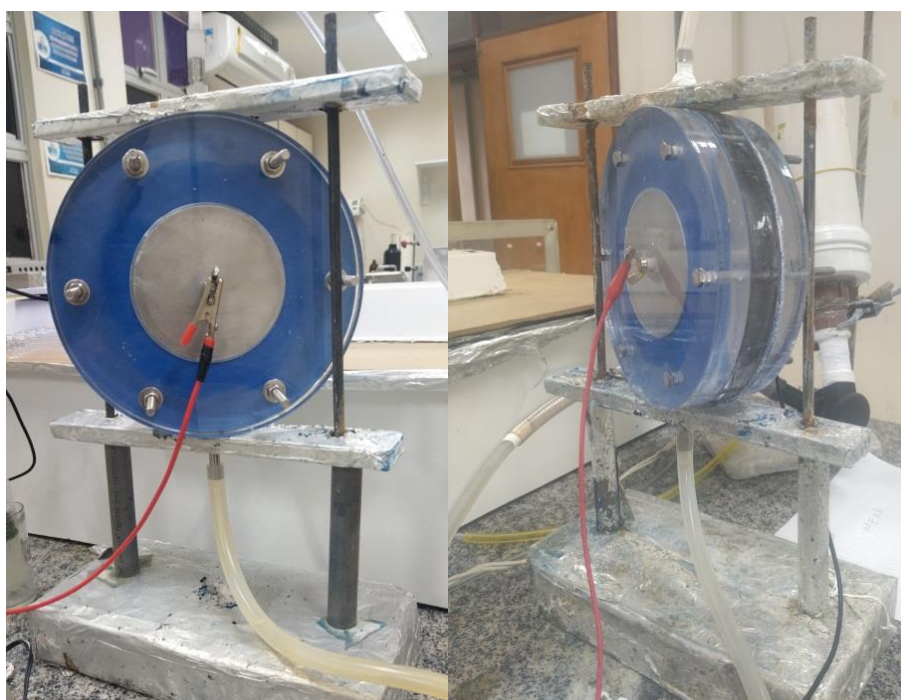
4.3 REATOR ELETROQUÍMICO

A montagem do reator eletroquímico consiste na junção de três placas de acrílico transparente, em que as duas placas laterais contêm um furo circular centralizado, no qual são

encaixados dois conectores de metal (aço inoxidável) de cada lado e que são colados de um lado o eletrodo de aço inox altamente polido, que servirá de cátodo, e no outro lado o eletrodo de BDD como o ânodo (fornecido pela Metaken, Alemanha), para completar o circuito eletroquímico. Entre esses eletrodos fica o local por onde passará o efluente a ser tratado, ou seja, a placa em acrílico localizada no meio tem uma abertura circular centralizada, além de um furo na parte inferior e superior onde são conectados tubos de metais para o encaixe das mangueiras de borracha.

Após essa conexão, os suportes com os eletrodos são encaixados em uma peça circular com um furo no centro, de acrílico. Com isso, foram medidas as superfícies desses eletrodos. Ambos ficaram com a superfície ativa de $69,4 \text{ cm}^2$, separados por uma distância de 1,7 cm e com apenas um lado exposto à solução. Depois foram vedados com uma cola de silicone. Com essa vedação, as duas peças acrílicas com os eletrodos são juntadas a outra peça circular de acrílico contendo dois encaixes de mangueiras, um na parte inferior e outro na parte superior, que servirão de entrada e de saída de água, e ficarão no meio, entre as peças com os eletrodos. Além disso, é colocado entre as peças acrílicas um seguimento de EVA para ajudar na vedação das partes que são presas por parafusos e porcas e bem apertado para que não haja vazamento, porque será usado como a parte do reator por onde passará o efluente com certa pressão por entre os eletrodos, como é mostrado na Figura 4.5 a seguir.

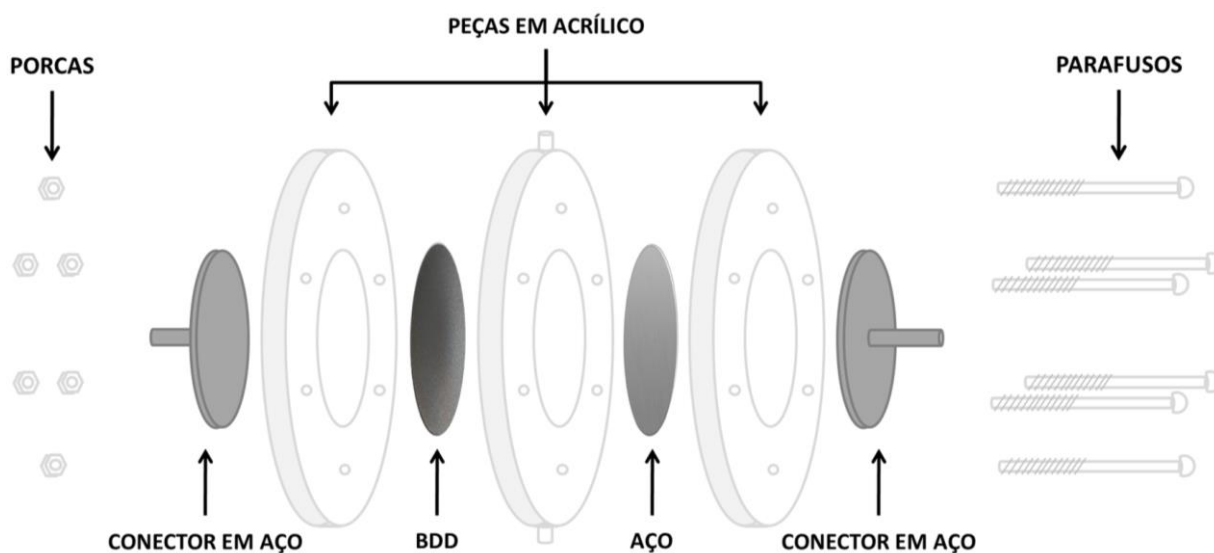
Figura 4.5 – Foto do reator eletroquímico.



Fonte - O Autor.

Para uma melhor compreensão do que foi descrito anteriormente, ou seja, como foi montado o reator eletroquímico, foi desenhado um esquema detalhado de todas as partes separadas e mostrado na Figura 4.6 a seguir.

Figura 4.6 - Esquema do reator eletroquímico.



Fonte - O Autor.

4.4 CÂMARA FOTOQUÍMICA

A câmara fotoquímica foi montada em uma caixa com dimensões de 1,60 cm de comprimento, 35 cm de largura e 20 cm de altura, pintada de preto por dentro. Os locais em que havia alguma emenda por onde poderia ocorrer vazamento de luminosidade foram vedados com papel alumínio. Na tampa da célula fotoquímica, foram conectadas duas lâmpadas UV – C com 6,0 Watts de potência (com a distância média de 15 cm do efluente) e, na parte de baixo da caixa, foram colocados 6,0 tubos de vidro com tamanho médio de 150 cm e com diâmetro de 1,0 cm conectados com pedaços de mangueiras formando um caminho curvilíneo, por onde o efluente ficava passando. A Figura 4.7 a seguir mostra como foi montada a câmara fotoquímica.

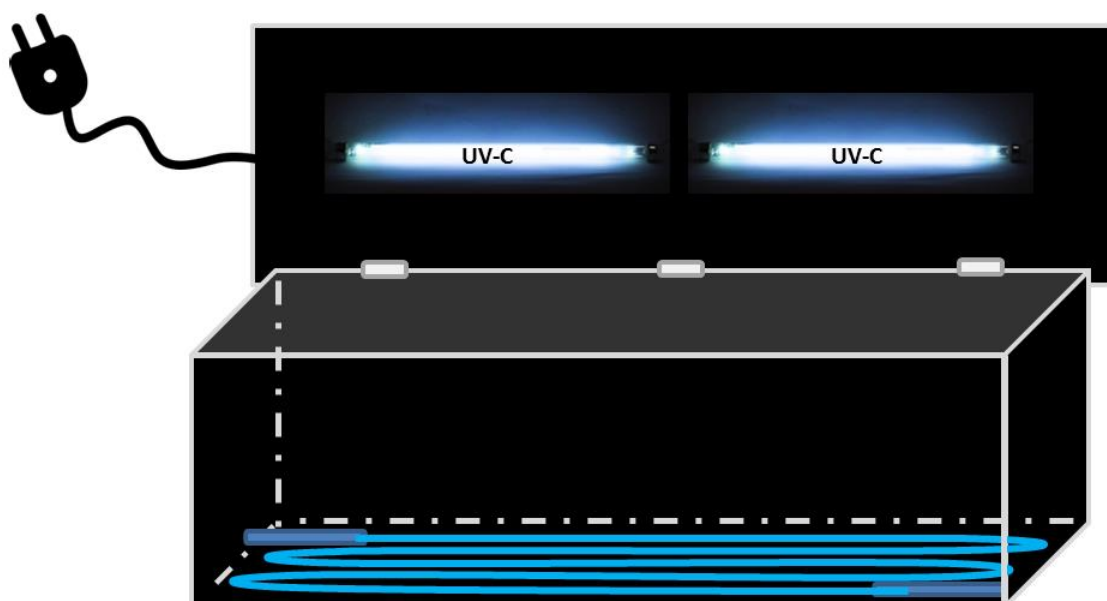
Figura 4.7 – Foto da câmara fotoquímica.



Fonte - O Autor.

Para um melhor entendimento, o desenho exposto na Figura 4.8 demonstra melhor o que foi descrito anteriormente sobre como foi a montagem da câmara fotoquímica.

Figura 4.8 – Desenho da câmara fotoquímica.



Fonte: O Autor.

4.5 CIRCUITO HIDRÁULICO

Foi montado um circuito hidráulico de fluxo contínuo, no qual havia um reservatório de plástico, com uma bomba hidráulica de máquina de lavar roupas acoplada na parte inferior. Na outra parte da bomba, foi conectada uma mangueira de borracha que se ligava à parte de baixo do reator eletroquímico, onde ocorreria a oxidação anódica. Na parte de cima do reator, existia uma outra mangueira de borracha conectada até em cima do reservatório, completando o circuito hidráulico de fluxo contínuo.

Foram realizadas, em média, 20 análises com, no máximo, 1,2 litro de cada um dos efluentes. A primeira análise foi com o efluente 01 puro, e depois com adição de eletrólitos de suporte (NaCl e Na_2SO_4) nas concentrações que variaram entre 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,16 Molar. Além disso, houve também a variação nas densidades de correntes em cada uma das análises, que foram de 10 mA e 30 mA.

Nas análises com o efluente 02, seguiu-se a mesma linha dos procedimentos do efluente 01, porém não foram utilizadas as mesmas quantidades de concentrações, devido já se ter uma prévia com as análises anteriores. Assim, foram usadas apenas as concentrações do cloreto e sulfato de sódio que tiveram os melhores rendimentos.

Com a entrada de um novo aparato, que é a câmara fotoquímica acoplada ao circuito hidráulico, também entrou a adição de um novo eletrólito de suporte ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), o persulfato de sódio, que é ativado pela radiação UVC. Foi colocada sempre a metade da concentração do que foi usado de sulfato de sódio, para que a quantidade em massa fosse mais próxima e a de sulfatos fosse equivalente, ou seja, com a ativação do persulfato pela luz UVC, haverá a formação de dois sulfatos e isso poderá ajudar a aumentar a taxa de degradação do efluente.

Logo após o efluente de salão de beleza ter sido adicionado ao reservatório, foi ligada a bomba para que o efluente começasse seu fluxo através do circuito hidráulico repetidamente por, no mínimo, uns 10 minutos para que todos os valores medidos inicialmente (no tempo zero) tivessem o mínimo de variações em todas as análises e para manter os valores estáveis, fixos para o pH, condutividade, temperatura etc., estabilizando-se tanto com ele puro quanto com os sais, fazendo com que houvesse também uma maior solubilização dele. Isso tudo com uma vazão constante média de aproximadamente 133 L.h^{-1} .

Para que as análises acontecessem de forma simultânea, com uma maior praticidade e para alguns resultados serem coletados nos tempos exatos (tempos: 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos), foram colocados três eletrodos em contato com o efluente dentro do reservatório: (i) um para medir a temperatura em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$); (ii) outro para medir o

potencial hidrogeniônico (pH); e (iii) um terceiro para medir condutividade, resistividade, sólidos dissolvidos, salinidade.

Após essa preparação com todos esses aparatos, é ligado o reator eletroquímico, que é formado por três placas de acrílico, nas quais existe um eletrodo de cada lado. O local onde irá acontecer a oxidação anódica comporta o eletrodo de BDD e, no outro lado do reator, há um eletrodo de aço altamente polido que servirá de cátodo para completar o circuito eletroquímico. Entre eles é por onde vai passar o efluente a ser tratado. Esses eletrodos são ligados em uma fonte de corrente regulável. Essa corrente ficará fixa para as análises serem medidas de acordo com as densidades de correntes escolhidas e também para visualizar as variações das voltagens durante a realização dos experimentos. Pode-se visualizar, através de uma foto de tamanho real (Figura 4.9 a seguir), o local onde foi montado todo o circuito hidráulico e todos os equipamentos utilizados.

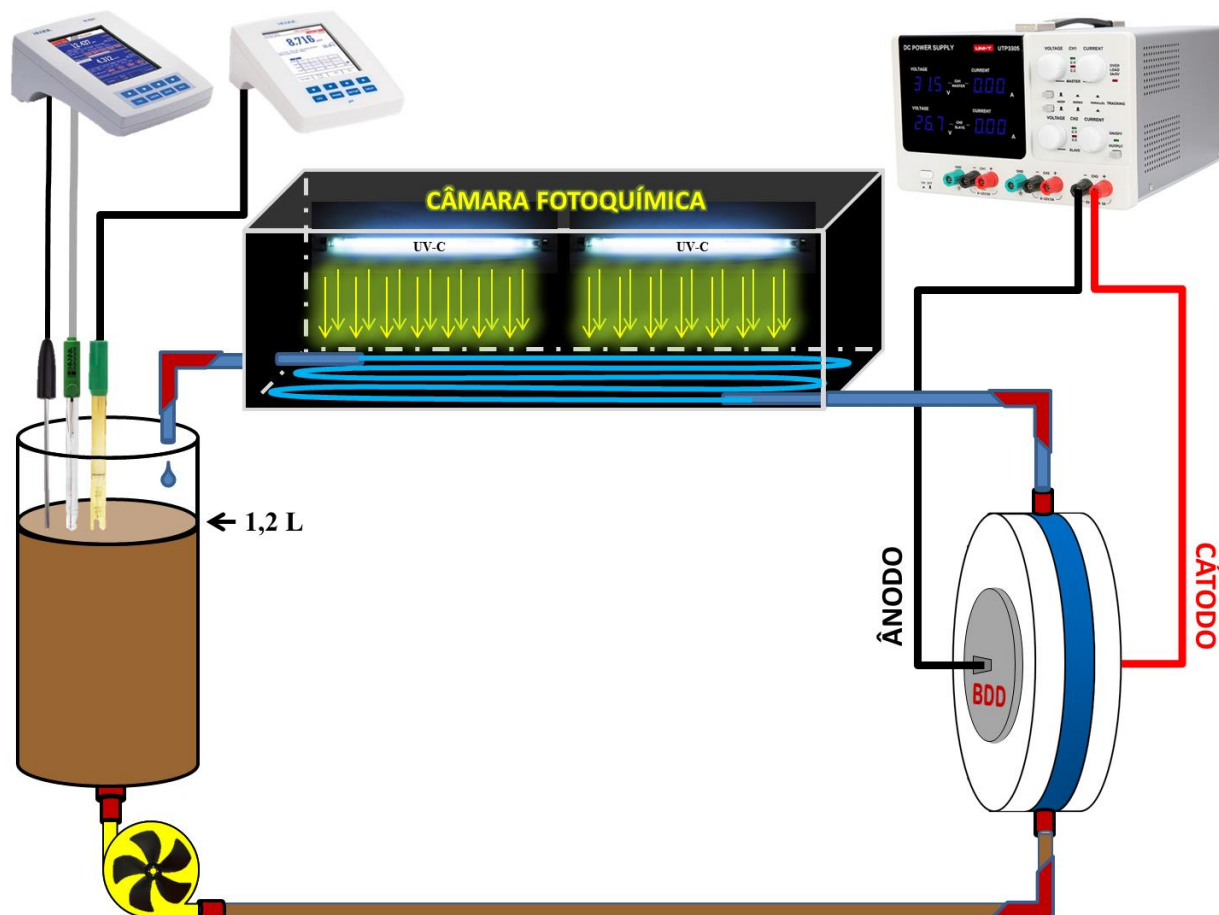
Figura 4.9 – Circuito hidráulico.



Fonte: O Autor.

O esquema do circuito hidráulico com a câmara fotoquímica e o reator eletroquímico estão desenhados de forma mais detalhada na Figura 4.10 adiante, de modo que podemos visualizar o percurso do efluente que sai do reservatório, é lançado pela bomba até chegar ao reator eletroquímico e depois passa através da câmara fotoquímica até a sua volta para o reservatório.

Figura 4.10 – Circuito hidráulico.



Fonte: O Autor.

4.6 ESQUEMA DE UM POSSÍVEL PROJETO

Um possível projeto para os salões de beleza com a ajuda do governo seria ter algum reservatório em todas as cadeiras com lavatório ou um geral (para salões com mais de uma cadeira lavatório) para coletar o efluente gerado nos tratamentos de cabelos (Figura 4.11). Nesse reservatório, ficaria acoplada uma célula eletroquímica com a bomba, que poderia ser ligada a algum gerador de energia renovável para que donas/donos dos salões tivessem um mínimo ou nenhum custo, e sim apenas o trabalho de ligar e desligar o circuito e descartar o efluente tratado na natureza para não agredir o meio ambiente ou chegar às estações de tratamento com o mínimo de poluentes, otimizando o tratamento geral e final dos efluentes.

Figura 4.11 – Protótipo.



Fonte: O Autor.

Tabela 3 – Equipamentos utilizados para análises.

ANÁLISE	EQUIPAMENTO (MODELO)	MARCA
Medida de Massas	Balança Analítica (AY220)	SHIMADZU
Cromatografia de íons	HPLC (ICS-2000)	DIONEX
Carbono Orgânico Total	MULTI N/C (3100)	ANALYTIKJENA
Difração de Raio-X	DRX	TESCAN
Metais	ICP-OES (iCAP 6300 Duo)	THERMO FISHER SCIENTIFIC
Termoanálise	TG/DSC (Q600)	TA INSTRUMENTS
Microscopia	MEV-FEG e EDS (Auriga)	CARL ZEISS
Turbidez	Turbidímetro (HI 98703)	HANNA INSTRUMENTS
Digestão	Termo Reator (HI 839800)	HANNA INSTRUMENTS
Demanda Química de Oxigênio	Fotômetro Multiparâmetro (HI 83099)	HANNA INSTRUMENTS
Acidez/Basicidade	pH (HI 4221)	HANNA INSTRUMENTS
Condutividade Elétrica	Condutivímetro (HI 4321)	HANNA INSTRUMENTS
UV	Espectrofotômetro (UV 1800)	SHIMADZU
Voltametria Linear	potenciostato/galvanostato (PGSTAT302)	AUTOLAB
Corrente/Voltagem	Fonte de Alimentação (MPL-3305M)	MINIPA

Para as determinações analíticas, foram realizadas algumas análises específicas pelo autor do trabalho e por alguns técnicos em química. Na Tabela 4, estão descritas todas as metodologias utilizadas quanto ao tipo de análise.

Tabela 4 – Determinações analíticas.

PARÂMETROS	METODOLOGIA
Balança	Utilizada para a pesagem das massas dos eletrólitos de suporte.
Fonte de Alimentação	As eletrólises foram realizadas sob condições galvanostáticas aplicando as densidades de corrente de 10 e 30 mA.cm ⁻² com uma fonte de alimentação com corrente e voltagem variáveis.
HPLC	O procedimento da cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizado para quantificar algumas substâncias iônicas pela metodologia da Cromatografia de íons com detecção por condutividade e por UV e supressão eletroquímica. A fase estacionária empregada foi uma Coluna Analítica IonPac TM AS19 (2 x 250 mm) e a Coluna de guarda foi a IonPac TM AG19 (2 x 50 mm). A fase móvel foi KOH em um fluxo de 0,25 mL/min, gerado eletroliticamente (RFIC-EG). Um volume de 10 uL de amostra foi injetado e analisado em um detector UV-VIS – VWD ICS Series em um comprimento de onda de 210 nm. Os tempos de retenção

	foram: acetato - 6,35 min; formiato - 7,015 min; cloreto - 8,74 min; nitrito - 10,60 min; brometo - 12,45 min; nitrato - 13,75 min; sulfato - 21,79 min; malato - 23,47 min; oxalato - 24,18 min; salicilato - 28,36; e fosfato - 29,59 min.
ICP-OES	Na determinação dos metais, foi utilizado um ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Argônio comercial com pureza de 99,996% (White Martins-Praxair) foi utilizado para purgar a óptica, geração do plasma, sendo também utilizado como gás de nebulização e auxiliar.
TG/DSC	Na análise térmica foi utilizado o ar sintético como gás de purga com a programação de temperatura ambiente até 900 °C com uma taxa de 20 °C/min. Foram utilizados 10 mg de massa da amostra em um cadinho de alumina.
MEV-FEG-EDS	O equipamento de microscopia utilizado para obter as imagens dos precipitados obtidos foi o modelo Auriga, marca Carl Zeiss. A análise de EDS foi realizada simultaneamente com as análises de microscopia. O modelo do EDS é o X flash Detector 410-M, marca Bruker. As especificações das imagens, como ampliação (MAG), voltagem e distância de trabalho utilizada (WD) estão na barra embaixo de cada foto.
DR-X	As análises de precipitados obtidas nas reações experimentais foram analisadas pelo equipamento de DRX e medidas nas condições com um tubo de raio-X, alvo = Cu, voltagem = 40 kV e corrente = 30 mA. As fendas divergentes = 1.00000 deg, fendas espalhadas = 1.00000 deg e a fenda recebida = 0.30000 nm. O escaneamento foi realizado com o eixo de acionamento = theta-2 theta, alcance de varredura = 10.000 – 80.000, modo de digitalização = varredura contínua, velocidade de digitalização = 2.0000 deg/min, campo de amostragem = 0.0200 deg e tempo predefinido = 0.60 sec.
COT	Carbono orgânico total foi analisado com a temperatura do forno de 800 °C e pressão do gás oxigênio com aproximadamente, 5 Kgf/cm ² .
Turbidímetro	Para a medição da turbidez do efluente bruto e após os tratamentos.
Frascos de Reagentes	Para retirar 0,2 mL e adicionar nos tubos de reagentes (COD HR) para reagir no digestor.
Digestor	Para a reação de digestão da amostra, foi utilizado um termo reator a temperatura de 150 °C durante 2 horas.
DQO	As análises da DQO HR (gama alta) foram avaliadas pelo método fotométrico usando um fotômetro com multiparâmetros.
pH	Analisa o aumento ou diminuição de quanto o efluente tratado aumentou ou diminuiu na escala de pH, ou seja, o quanto ficou ácido ou básico no decorrer do tratamento.
Condutivímetro	Analisa a condutividade, resistividade, sólidos dissolvidos totais e a salinidade de forma simultânea no decorrer do tratamento.
UV	A descoloração foi determinada medindo a redução de absorbância com um espectrofotômetro durante os testes de OA de efluentes em diferentes densidades de corrente aplicadas. Os picos de comprimento de onda em 436, 525 e 620 nm foram retirados do espectro UV-Vis entre 200–800 nm.
Potenciostato	A monitoração do efluente bruto e com diferentes eletrólitos foi realizada pela técnica de voltametria de varredura linear (LSV). As medições eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato usando uma célula convencional de três eletrodos. Um BDD (0,12 cm ²) foi usado como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (3 M KCl) foi usado como eletrodo de referência e um fio de Pt como contraeletrodo. A medição LSV foi feita com uma taxa de varredura de 100 mV s ⁻¹ e região de varredura de -0,5 a 3,0 V.

Reator Fotoquímico	Consiste em uma câmara escura, pintada com tinta preta e com todas as emendas vedadas com papel alumínio para que não fiquem frestas e não vazem luminosidade. Nesse reator há duas lâmpadas de UV-C (Philips, contendo mercúrio, TUV 6W - G6 T5, made in Poland). Utilizado para reagir diretamente com o H_2O_2 e o $Na_2S_2O_8$ no efluente para análise da degradação da matéria orgânica e quanto houve de mudanças dos parâmetros analisados.
---------------------------	---

4.7 ELETRÓLITOS DE SUPORTE E OUTRAS SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS

Para o tratamento dos efluentes, foram utilizados alguns eletrólitos de suporte e outras substâncias necessárias para complementar a realização das análises, as quais estão listadas a seguir na Tabela 5.

Tabela 5 – Substâncias usadas no tratamento de efluente.

SUBSTÂNCIAS	NOMENCLATURA	ESPECIFICAÇÃO	FABRICANTE
NaCl	Cloreto de Sódio	P.A. – A.C.S.	Anidrol
Na_2SO_4	Sulfato de Sódio	P.A. – A.C.S.	Fluka
$Na_2S_2O_8$	Persulfato de Sódio	P.A.	Dinâmica
NaOH	Hidróxido de Sódio	P.A.	Synth
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico	95 %, P.A.	Dinâmica
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio	30 %, P.A.	ISO FAR
Tinta Condutora	Tinta de Carbono	TC7	Chip Sce
H_2O	Água Destilada	–	LEAA
Frascos de Reagentes	COD HR	4,75 mL	Hanna

5 Electro-oxidation of wastewater from a beauty salon: the influence of electrolyte type in the removal of organic load and energy consumption

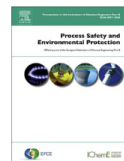
Process Safety and Environmental Protection 177 (2023) 1260–1271



Contents lists available at ScienceDirect

Process Safety and Environmental Protection

journal homepage: www.journals.elsevier.com/process-safety-and-environmental-protection

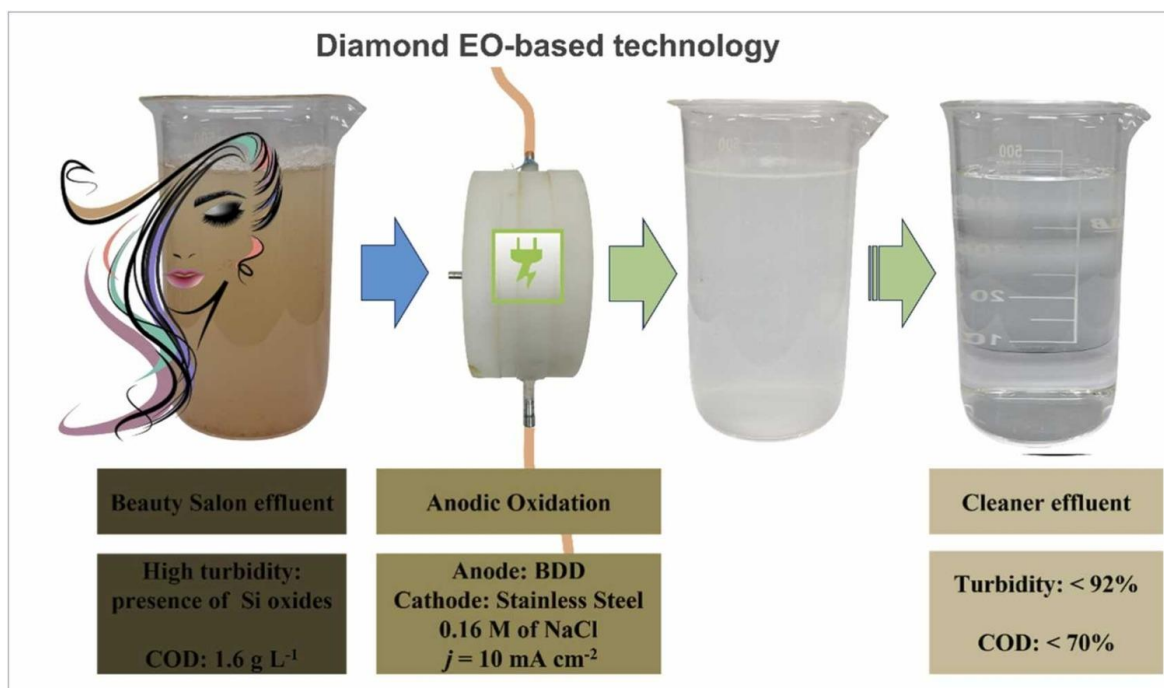


Electro-oxidation of wastewater from a beauty salon: The influence of electrolyte type in the removal of organic load and energy consumption

Gleilson de F. Vieira^a, Inalmar D. Barbosa Segundo^{a,*}, José Eudes L. Santos^a,
Amanda D. Gondim^a, Elisama V. dos Santos^{a,b}, Carlos A. Martínez-Huitle^{a,b,*}

^a Renewable Energies and Environmental Sustainability Research Group, Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Av. Salgado Filho 3000, Lagoa Nova, CEP 59078-970 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

^b National Institute for Alternative Technologies of Detection, Toxicological Evaluation and Removal of Micropollutants and Radioactives (INCT-DATREM), Institute of Chemistry, UNESP, P.O. Box 355, 14800 900 Araraquara, SP, Brazil



* Corresponding author.

** Corresponding author at: Renewable Energies and Environmental Sustainability Research Group, Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Av. Salgado Filho 3000, Lagoa Nova, CEP 59078-970 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil.

E-mail addresses: ldbsegundo@gmail.com (I.D. Barbosa Segundo), carlosmh@quimica.ufrn.br, carlos.alberto.mh@ufrn.br (C.A. Martínez-Huitle).

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.07.078>

Received 18 May 2023; Received in revised form 25 July 2023; Accepted 25 July 2023

Available online 28 July 2023

0957-5820/© 2023 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Abstract

The aim to ensure water quality and wastewater treatment is sought by the United Nations and expressly proposed in the sixth sustainable development goal (SDG6). As universally available services, beauty salons (BS) are places that deal with potentially hazardous chemicals, and their effluent should be treated before goes to the sewage system. This work presents a wide characterization of a BS effluent and its respective electrochemical treatment by using boron-doped diamond (BDD) as the anode, stainless steel as the cathode, as well as NaCl and Na₂SO₄ as additional supporting electrolytes. The effectiveness of the processes and the comparative study of the performance of the electrolytes were mainly performed by the analysis of chemical oxygen demand (COD) removal and energy consumption. However, other parameters were taken into consideration, such as color, conductivity/salinity, pH, and more extensive analysis regarding the cause of turbidity and the appearance of a precipitate before and during the electrolysis. NaCl proved to be more efficient than Na₂SO₄ to treat this BS effluent; it was not only because achieves a better COD removal (70% against 64%, with a current density of 10 mA cm⁻²), but also because it promoted an effluent with less turbidity and color, besides a pH closer to neutral, with no need to further correction before discharge. Regarding the electrolyte concentration, the excess of salt proved to be necessary to promote a higher removal rate in COD values with less charge and energy consumption. Thus, the concentration of 0.16 M of NaCl associated with a current density of 10 mA cm⁻² was chosen as the best condition for treating this effluent. In addition, Si-based oxides were detected in the raw effluent and these were pointed out as responsible for its high turbidity. Proper discharge of it into the sewage system is reached with NaCl as the electrolyte. The treatment proposed in this work deals with SDG6 and can be used as an alternative to decision-makers and governments to help in the implementation of better politics of water sanitation.

Keywords: Beauty salon effluent, Electro-oxidation, Precipitates analysis, High-turbidity wastewater, Silicates, diamond electrode.

1. Introduction

Beauty salons (BS) are services' places worldwide available. From the poor countryside cities to the richer metropolis and regardless of the salon's size or the users' social stratum, the residues from this activity are always made up of characteristic effluent. These residues are described after an extensive investigation as more similar to industrial than typical domestic wastewater and can be a potential public and environmental health hazard (Nkansah et al., 2016). Despite it, these effluents are still directed to the regular sewage urban collector, which is mixed with the regular domestic effluent and ends up increasing the hazardousness of the sewage to be treated. Once developing countries generally treat their urban wastewater with activated sludge and other variations (Gallego-Schmid and Tarpani, 2019); some of the compounds of the salons' waste go to waterbodies, as this biological process can not be capable of an effective treatment for some pollutants. Associated with this fact, the countries face an increase in municipal wastewater volumes, and in a world that starts to think of wastewater as a source of potential water recovery, nutrients, and energy (Qadir et al., 2020), some political attitudes have to change. Thus, aiming to ensure the availability and sustainable management of water and sanitation, the United Nations proposed the SDG6 (Yang and Cheng, 2021) where the "improve water quality, wastewater treatment and safe reuse" is one of the targets to be achieved until 2030 (United Nations, 2018). Therefore, to guarantee sustainability and improve efficiency in treating and distributing water for human consumption, it becomes imperative to foster the advancement of cutting-edge technologies dedicated to water desalination and purification, as performed in this research.

The academic community is aware of the BS's problems. In the last years, several works were published in the literature focused on the danger of exposure from workers and customers to the chemicals of BS, directly, by skin contact (Barros et al., 2022, Corrêa et al., 2020, de Souza et al., 2020, de Souza et al., 2019, Franco et al., 2020; Lee et al., 2021, Lee et al., 2021; Nguyen et al., 2022) or indirectly, from volatilization of hazardous compounds from beauty products (Evtyugina et al., 2021, Ghaffari et al., 2021, Kaikiti et al., 2022; T. J. Lee et al., 2021, Lee et al., 2021; Tagesse et al., 2021). Among them, it was published a specific work focusing in the environmental problem of the release of heavy metals (Symanzik et al., 2022), and some other works were published regarding the wastewater treatment (De Azevedo Gonçalves et al., 2022, Maifadi et al., 2022, Maifadi et al., 2021). The treatment process has been proposed because the chemical structures of the hair dyes found in BS effluents are likely to bioaccumulate and have long-term consequences on aquatic creatures (de Souza et al., 2020, de Souza et al., 2019). Also, the amount of coupler precursors and dyes that are lost during hair

washing after coloring and released into the effluent is another issue that has raised concerns for the environment and human health (Barros et al., 2022, Corrêa et al., 2020). Therefore, it is imperative to ensure environmental compliance of BS operations with current effluents regulations and the development of adequate environmental management systems.

As a result, the electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) have been proposed as efficient environmental SDG6 solutions to treat different effluents (Martínez-Huitle et al., 2023), including the BS effluents (De Azevedo Gonçalves et al., 2022). In the case of electrochemical oxidation (EO), strong oxidants, such as hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$), active chlorine, persulfate and others (Araújo et al., 2022, Ganiyu et al., 2021), can be electrochemically generated at the anode surface (Araújo et al., 2022, Martínez-Huitle et al., 2023). The capacities of EO for the removal of organic pollutants have been established by a number of bench, pilot, and field size reactors (Martínez-Huitle et al., 2023). These studies go into great detail about how to understand basic principles and electrode reactions, as well as about how various operation variables control process performance, how important these parameters are, as well as about kinetics, mechanisms, potential byproducts, degradation pathways, and energy consumption and costs. Due to the complicated composition of real wastewaters, the behavior of EO in synthetic water is frequently different from when the technology is used to treat real wastewaters. Specifically, the chloride and sulfate content of actual wastewater is transformed or oxidized, which may result in the generation of strong oxidizing species, active chlorine and persulfate, respectively (Ganiyu et al., 2021). However, harmful organic chloride-containing transformation products can be produced. Additionally, harmful chlorate and perchlorate production may result from EO of chloride-containing effluent. With little focus on attenuation of specific organic elements, electrochemical treatment in actual wastewaters has mostly focused on removing dissolved organic carbon, ammonia, color, and chemical oxygen demand by using specific anodic materials as well as operating conditions (Espinoza-Montero et al., 2023).

The most remarkable EO results have been achieved by using diamond films (Ganiyu et al., 2021). These non-active anodes are considered the best electrodes in EO due to their great effectiveness to mineralize different organic pollutants in wastewater treatment by free heterogeneous $\bullet\text{OH}$ or by other oxidizing species like active chlorine or persulfate; giving broad information related to the operation conditions, diamond films quality, EO performance, anodic surface and bulk behaviors, advantages and disadvantages of different oxidizing species produced, hybrid and combined diamond EO technologies, electrochemical reactors, and so on (Ganiyu et al., 2021).

Diamond EO-based technologies are capable of reducing the organic load of different effluents before to be discharged into the municipal sewage system. Then, it is an interesting and

appealing factor that should be considered to design and construct diamond EO-based point-of-use applications and decentralized wastewater treatments due to the small systems and flexible architecture, avoiding toxic byproducts species or controlling their production (Martínez-Huitle et al., 2023). In this frame, in this work, an effluent from a BS was characterized and treated by diamond EO-based technology (Martínez-Huitle et al., 2023) to generate a framework that analyzes the possibility of an *in-loco* treatment, before being discharged to the domestic sewage (Espinoza-Montero et al., 2023). Furthermore, to the best of our knowledge, it is the first time that the BS effluent is treated by using a electrochemical diamond EO-based flow cell (in order to propose a real application) and the investigation of the turbidity of BS wastewater through the analysis of the precipitate before and after the electrochemical treatment. To do that, different electrolytes and current densities (j) were tested with the purpose to find the best configuration for the treatment of the wastewater, associating efficiency and economy (Asaithambi and Matheswaran, 2016, da Silva et al., 2022, Susree et al., 2013) to guarantee sustainability and increase competence in decentralized water treatment systems. Sodium chloride (NaCl) and sodium sulphate (Na₂SO₄) were tested as additional supporting electrolytes once are considered like cheap salts, widely available, besides being responsible for the generation of important oxidants species when applied together with a boron-doped diamond (BDD) technologies, which is the case of the present work.

2. Material and methods

2.1 Characteristics of the BS effluent and chemicals

Approximately 50 L of the effluent was collected during a typical day of service from a BS located in Natal city, Brazil. The effluent sample was used without any previous treatment and their initial physical and chemical analysis yielded the information content of Table 1.

Table 1. Physicochemical characterization of raw BS effluent and after different treatment

Parameters	Raw	After treatment	
		NaCl as electrolyte	Na ₂ SO ₄ as electrolyte
pH	7.74	8.12	8.98
Salinity (psu)	0.39	10.85	16.54
Resistivity (K _{ohm})	125	54	36.8
Conductivity (mS cm ⁻¹)	0.8	18.5	27.37
Color (DFZ units, m ⁻¹)	436 nm	5.9	29.3
	525 nm	3.8	23.4
	620 nm	2.6	18.9
Turbidity (NTU)	477	39	143

SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	1.03	0.28	0.62
Absorbance at 254 nm (AU)	2.58	0.44	0.68
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	1612	448	579
DOC (mg C L ⁻¹)	251	155	109
COD/DOC	6.42	2.89	5.31
Silicon (mg Si L ⁻¹)	40.7	25.1	Not detected
Nitrate (mg NO ₃ -N L ⁻¹)	41.3	61.5	130.9
Nitrite (mg NO ₂ -N L ⁻¹)	0.2	3	< D.L.
Phosphate (mg PO ₄ L ⁻¹)	17.8	< D.L.*	< D.L.
Chloride (mg Cl L ⁻¹)	61.3	4688	90.3
Sulphate (mg SO ₄ L ⁻¹)	73.6	Not detected	15863
Total calcium - Ca (mg L ⁻¹)	< D.L.	2.4	4.8
Total potassium - K (mg L ⁻¹)	< D.L.	39.56	41.81
Total aluminium - Al (mg L ⁻¹)	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Total cadmium - Cd (mg L ⁻¹)	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Total chromium - Cr (mg L ⁻¹)	< D.L.	0.027	0.027
Total copper - Cu (mg L ⁻¹)	< D.L.	0.032	0.024
Total iron - Fe (mg L ⁻¹)	< D.L.	0.104	0.194
Total lead - Pb (mg L ⁻¹)	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Total manganese - Mn (mg L ⁻¹)	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Total zinc - Zn (mg L ⁻¹)	0.054	0.03	0.045

* Detection Limit

Sodium sulfate was purchased from Fluka and sodium chloride was supplied by Anidrol (Brazil). All solutions were prepared using distilled water.

2.2 Experimental setup

EO experiments were carried out using a lab-scale plant, employing an electrochemical flow cell coupled to a 2 L capacity storage tank. Fig. 1 shows the experimental setup diagram. The electrochemical cell consists of a circular plate of stainless steel as the cathode and a disk BDD as the anode (supplied by Metaken, Germany), both with a surface area of 69.4 cm², separated by a distance of 1.7 cm and with only one side exposed to the solution. For each experiment, 1.2 L of contaminated effluent were placed in the reservoir tank that was recirculated through the reaction compartment cell using a peristaltic pump with a constant flow rate of approximately 133 L h⁻¹, at room temperature. Electrolyses were carried out under galvanostatic conditions by applying 10 and 30 mA cm⁻² with a MINIPA MPL-3305 M power supply. Experiments were conducted for 360 min and samples were collected at specific time intervals. Electrolyte concentrations, in this study, were of about 0.01, 0.08 and 0.16 M that represents 0.7, 5.6 and 11.2 g L⁻¹ of NaCl, respectively. For both lower concentrations, no

significant environmental impact is expected after the treatment, however, the last one is a high concentration value to be discharged in the public sewage system at the end of treatment (Martínez-Huitle et al., 2023). Then, the 0.16 M was used to intensify the degradation of organic matter to confirm the action of active chlorine but it was not used in all experiments to avoid the probable generation of toxic organochloride compounds.

G. F. Vieira et al.

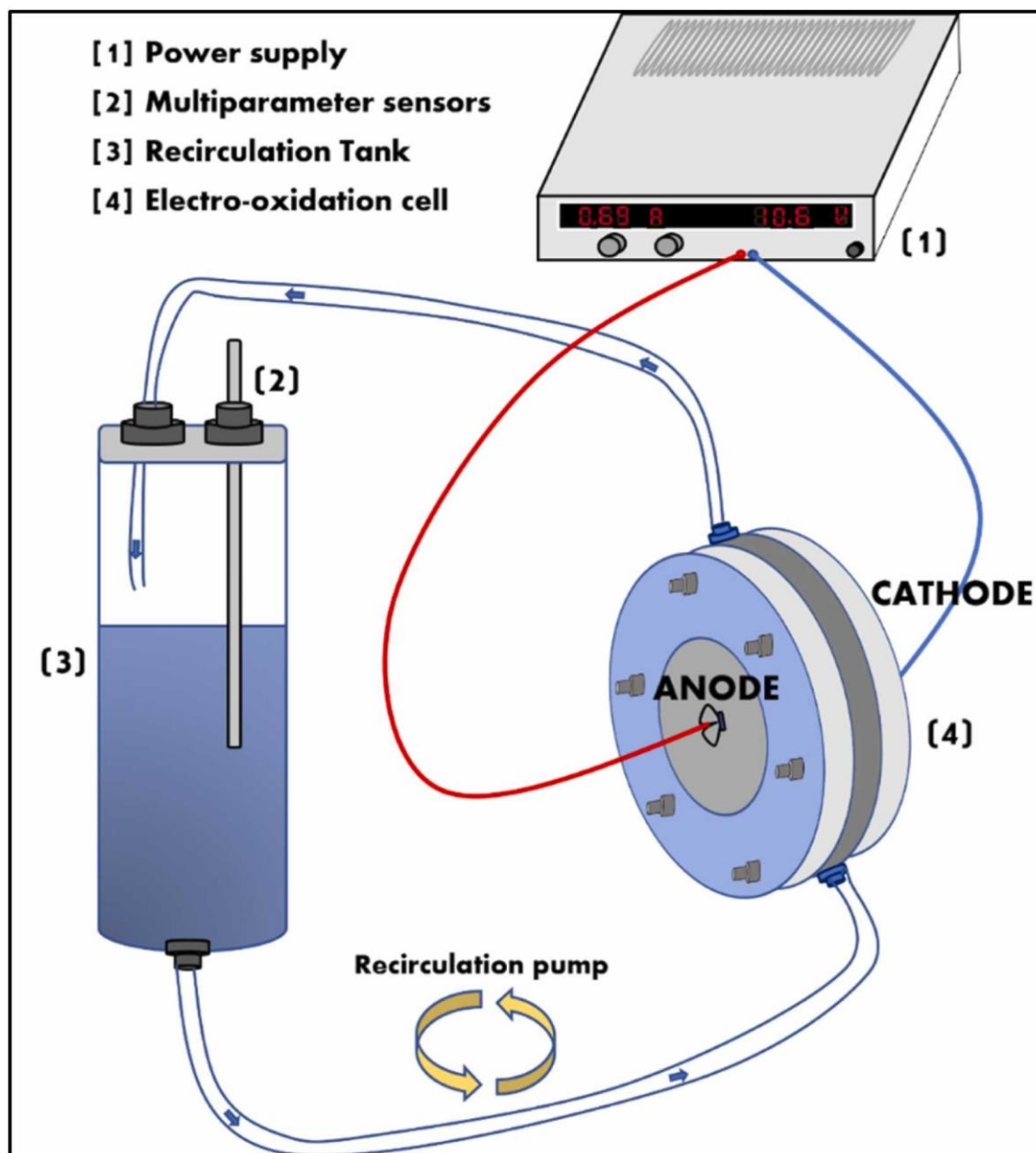


Fig. 1. Experimental setup diagram.

2.3 Analytic methods

COD decrease was evaluated by the photometric method using a HANNA HI model 83099 Multiparameter Photometer after two hours of sample digestion at 150 °C into a thermo-reactor (HANNA model HI 839800). The pH conditions were monitored using a Nova Instruments pH-meter HANNA and the conductivity/salinity/resistivity/total dissolved solids were measured with an Electrical Conductivity meter model HI4321.

The discoloration was determined by measuring the absorbance reduction with a Shimadzu UV 1800 spectrophotometer during the EO tests of groundwater effluent at different applied current densities. Wavelength peaks at 436, 525, and 620 nm were taken from the UV–vis spectrum between 200 and 800 nm, and then DFZy estimation was done according to Eq. (2) following the method DIN EN 7887:2012 (German Institute for Standardization, 2012).

$$DFZ_y = 100 \times \left(\frac{E_y}{d} \right) \quad (1)$$

where E_y is the absorbance at a y wavelength and d is the cell path length in cm.

Monitoring BS samples (raw and with different additional electrolytes) were performed using the linear sweep voltammetry (LSV) technique. The electrochemical measurements were carried out in a potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT302 using a conventional three-electrode cell. A BDD (0.12 cm²) was used as a working electrode, Ag/AgCl (3 M KCl) was used as a reference electrode, and a Pt wire as a counter electrode. The LSV measurement was performed with a scan rate of 100 mV s⁻¹ from -0.5 to +3.0 V. COD removal (%) and energy consumption (EC, kWh COD m⁻³) were calculated as described in (2), (3).

$$\text{COD removal (\%)} = \left(\frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

where COD_0 and COD_t are the COD values at the initial time and time t of electrolysis.

$$\text{Energy consumption} = \left(\frac{\Delta E_t \times I \times t}{3600 \times V} \right) \quad (3)$$

where ΔE_t (V) and I (A) are the average cell voltage and the electrolysis current, respectively; t is the time of electrolysis (s); and V is the sample volume (mL).

Analysis of the precipitate in the raw effluent after pH changing samples (pH 3 and 12), and after treatment with Na_2SO_4 as electrolyte at neutral pH, were conducted through scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS; images captured by Auriga, from Carl Zeiss; and EDS by XFlash detector 410-M, from Bruker), X-Ray diffraction (XRD; XRD7000 - Shimadzu), and thermogravimetry (TG, Q600 - TA Instruments, synthetic air until 900 °C with a rate of 20 °C min⁻¹ and a sample of 10 mg).

3. Results and discussions

The efficiency of EO can vary through the study of the electrodes and additional supporting electrolytes, and also the examination of the different characterization analyses along with the treatment of pollutants removal or other parameters, such as the pH variations, conductivity, turbidity, and other physicochemical features. Following, sort of these methods that are described aiming to find the best treatment for the BS effluent.

3.1 Linear scan voltammetry (LSV) characterization

Firstly, Fig. 2 shows the polarization curves at the BDD anode in the presence of the BS sample, as well as with the effluent and the addition of Na_2SO_4 and NaCl solutions (both with 0.16 M). Linear scan voltammetry (LSV) is a useful electrochemical method for studying the behavior of the anode in different electrolytic environments, aiming to envisage the characteristics and performance of the anode and the supporting electrolyte during the EO assays (Abdulgani et al., 2022).

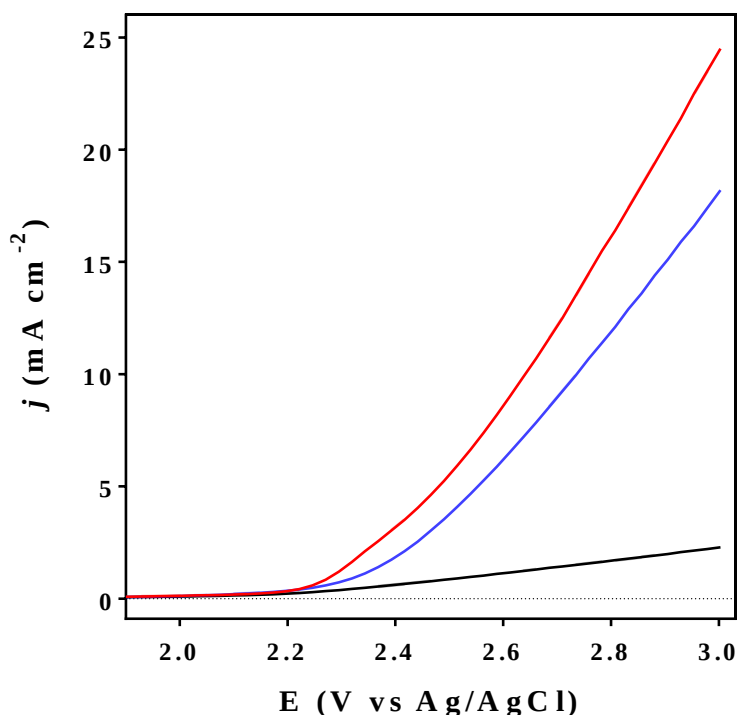


Fig. 2. Linear Polarization curves obtained by LSV technique show the behavior of the raw effluent (black) and with the addition of 0.16 M of Na₂SO₄ (red) and NaCl (blue) as electrolytes. Conditions: working electrode = BDD (0.12 cm²); reference electrode = Ag/AgCl (3 M KCl); counter electrode = Pt wire; Scan rate = 100 mV s⁻¹; Potential = -0.5–3.0 V.

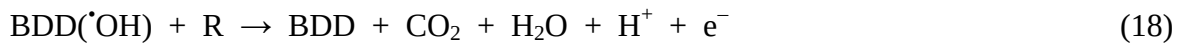
As demonstrated, the polarization curve showed different behavior in the three systems. The raw sample does not reach high values of current density (j) due to the low conductivity and low ionic strength of the solution to be treated. In this frame, different concentrations of supporting electrolytes were investigated in this work (as described below), and for a better comparison, the maximum value of supporting electrolyte was chosen for polarization curves. As can be observed in Fig. 2, the oxygen evolution reaction (OER) is shifted at less positive potentials when Na₂SO₄ and NaCl were added to the solution. By applying the tangent method, OER potentials can be estimated, which were approximately +2.25 V and +2.35 V, for Na₂SO₄ and NaCl, respectively. Based on the existing literature (Martínez-Huitle et al., 2023), it is thermodynamically possible to produce hydroxyl radicals ($\bullet$ OH), at these potentials, from water discharge at BDD surface (+2.13 V vs Ag/AgCl) (Kapałka et al., 2009, Martínez-Huitle et al., 2023) (see, Eq. 4).



The behavior of both the electrolyte systems is similar because the OER is anticipated and the current exponentially increases. However, it differs from each other more regarding the j values attained due to the conductivity values, which are $22.4 \mu\text{S cm}^{-1}$ for Na_2SO_4 and $13.4 \mu\text{S cm}^{-1}$ for NaCl . Then, with the conductivity increase due to the addition of electrolyte in the BS effluent (which also influence on the ionic strength of the solution), higher j can be attained (see Fig. 2), which is an important parameter for the applicability of the EO technology and consequently, in the reduction of energy requirements. It is important to remark that, the slightly shift of the Na_2SO_4 solution towards negative potential values indicates that the OER anticipation is an effect associated to the sulphate oxidation in the solution to produce radical sulfate and persulfate ((5), (6), (7), (8), (9), (10)) (Araújo et al., 2022, Moura et al., 2016, Uranga-Flores et al., 2015) which is preferentially favored than the oxidation of chlorine to reactive chlorine species (RCS, (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17)) (Ganiyu and Martínez-Huitle, 2019, Moura et al., 2016, Uranga-Flores et al., 2015) when NaCl was added. In fact, the results about chloride oxidation are in agreement with effects showed when NaCl , at different concentrations, was examined by using Pt anode (Martínez-Huitle et al., 2005a). Nevertheless, the shift-potential effect observed at the polarization curves (Fig. 2) also suggests that, on the one hand, in the potential region preceding oxygen evolution, organic matter could be directly oxidized on the anode surface. Meanwhile, on the other hand, the current density increases with the organic concentration (comparing the polarization curve of the raw effluent (black) with the addition of Na_2SO_4 (red) and NaCl (blue) electrolytes in the effluent) at a given potential in the water decomposition region, indicating that organic compounds are oxidized there by water decomposition intermediates (hydroxyl radicals), which are only present under oxygen evolution conditions.



It is assumed that the heterogeneous formation of physisorbed hydroxyl radicals (BDD($\cdot\text{OH}$)) is attained at the diamond surface by the oxidation of water (Eq. 4) which interact weakly with the surface, allowing that a direct reaction to be attained between physisorbed BDD($\cdot\text{OH}$) with organic molecules (R in Eq. 18) leads to their electrochemical incineration (CO_2 and water, see Eq.19). Simultaneously, this reaction competes with the side reaction of O_2 evolution given by Eq. (19), which can significantly affect the efficiency of the electrolytic treatment (Martínez-Huitle et al., 2023).



Despite this, real wastewater matrices show many different interactions between the anode, supporting electrolytes, and their bulk solutions. Thus, even with these LSV results, the only way to know how the treatment occurs, is applying EO for a considerable time. Recent work dealing with the treatment of BS achieved around 73% of COD and TOC removal by applying 63 mA cm^{-2} in 120 min of EO with electrogeneration of H_2O_2 (De Azevedo Gonçalves et al., 2022). However, the investigation of other operating conditions should have been done. For this reason, the comparison between electrolytes and j was performed to achieve the best operating conditions for the BS treatment, allying removal of the contaminants, and the best energy efficiency.

3.2 Supporting electrolyte comparison

NaCl and Na₂SO₄ are the main salts used as an additional electrolyte in EO (Zambrano and Min, 2019). In this work, 0.08 and 0.16 M of Na₂SO₄ and NaCl were previously tested with the same j value (10 mA cm⁻²), which with 1.2 L of effluent corresponds to the considerable change in some of the characterization parameters (Table 2).

Table 2. Differences in basic parameters after the addition of supporting electrolytes

Parameters	Raw	After the addition of electrolyte (time zero)			
		NaCl		Na ₂ SO ₄	
		0.08 M	0.16 M	0.08 M	0.16 M
pH	7.74	6.16	5.45	7.06	6.61
Salinity (psu)	0.39	5.4	7.9	7.7	16.1
Resistivity (K _{ohm})	125	103.0	73.6	74.4	38.0
Conductivity (mS cm ⁻¹)	0.8	9.7	13.5	13.4	26.5
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	1612	1637	1568	1630	1559
Sulfates (mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹)	73.6	Not detected	Not detected	8752	15863
Chloride (mg Cl ⁻ L ⁻¹)	61.3	3104	5568	21.2	19.9

The increase in the salinity due to the addition of salts is directly related to the improvement in the ionic strength of the solution that allow an increase on the conductivity and consequently, a decrease on the resistivity values, which corroborates a better efficiency in energy consumption (Fig. 3). At the same time, the variations on the composition of the effluent can favor the production of oxidizing species from the salts' precursors, such as the persulfate, active chlorine, hydrogen peroxide and so on ((5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18)) (Ganiyu and Martínez-Huitle, 2019).

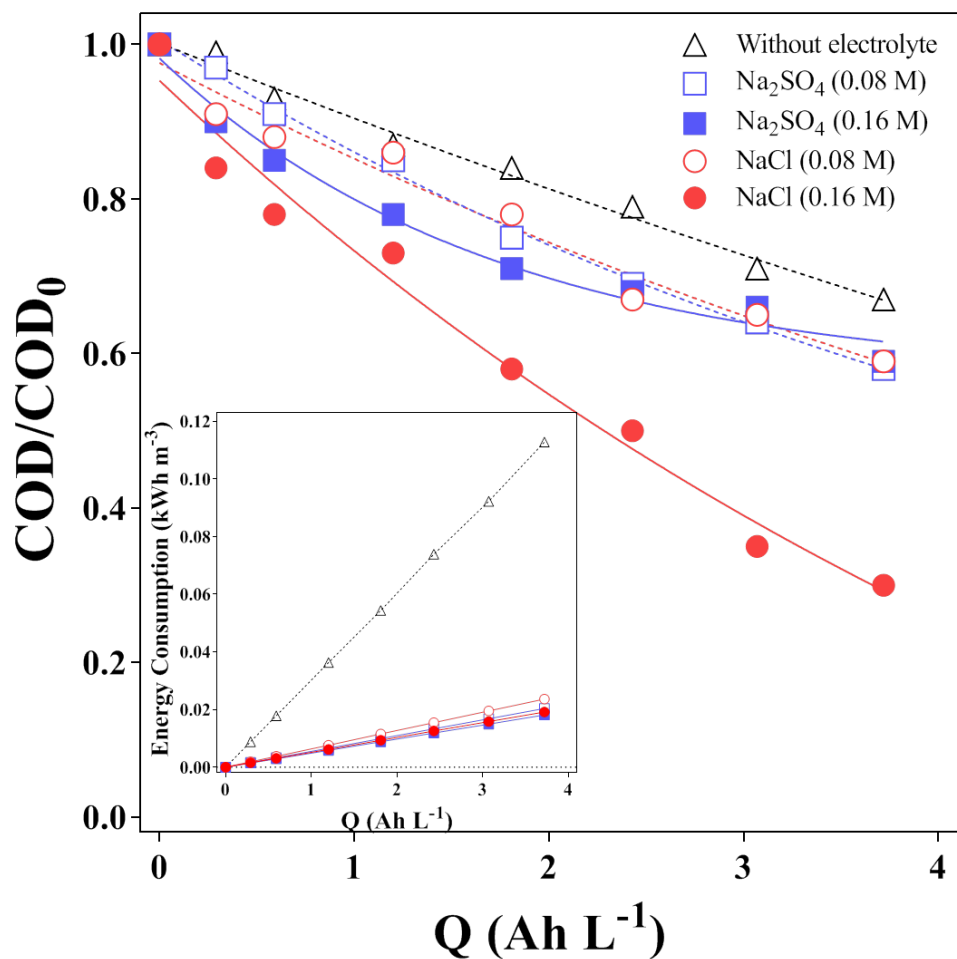


Fig. 3. COD removal in different configurations of supporting electrolytes with a j of 10 mA cm^{-2} (real points: symbols; tendency behavior: lines), and their respective energy consumptions (inset). Triangle for the experiment without electrolyte; blue square and red circle for Na_2SO_4 and NaCl electrolytes, respectively; dashed lines/empty symbols for concentrations of 0.08 M, and lines/full symbols for 0.16 M.

As can be seen in Fig. 3, it is possible to assume that the degradation of the pollutants was enhanced when high amounts of Na_2SO_4 and NaCl are available in the effluent. In the case of the Na_2SO_4 , even when a rapid decay of the organic matter is attained after 2 h of electrochemical treatment (approximately 30% with 0.16 M), COD removal remained constant in the last 60 min of the electrolysis. Conversely, a significant improvement in the COD decay was attained (an additional 10%) when 0.16 M of NaCl was used as the electrolyte in the EO of the BS effluent. Both behaviors probably are due to the synergistic effect of free heterogeneous electrogenerated $\cdot\text{OH}$ at the anode surface (Eq. 4) and the oxidizing species electrochemical/chemical formed ((5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18)) in the bulk of the solution. These results showed that the pathway of oxidation of organic compounds was mainly due to the $\cdot\text{OH}$ generated from water discharge at the anode, as

well as the oxidation is enhanced by chloride-oxychloride species (Ganiyu and Martínez-Huitle, 2019, Tawabini et al., 2020, Zambrano and Min, 2019).

Fig. 4 exhibits the difference in absorbance values between the raw effluent and the samples after the treatment of BS effluent with 0.16 M of NaCl and Na₂SO₄. Despite the better performance of the sample treated by NaCl, a small peak is detected near 254 nm, which is recognized as the peak of the aromatic sources, and it justifies the specific UV absorbance (SUVA) at 254 nm, and the higher DOC values when compared to the treated by Na₂SO₄ (Table 1). Thus, these results demonstrated higher decontamination of the effluent when the degradation pathway is guided by $\cdot\text{OH}$ in a sulfate-mediated solution, but in general, the degradation is better in the chloride medium as well as the discoloration. Moreover, other effect that can be described is the rise in pH values in the assay using Na₂SO₄ (Fig. 5a) as electrolyte, which not happens when NaCl is used. This behavior can be associated to the oxidation byproducts as well as the release of CO₂ from the mineralization of the organics through the decarboxylation, in the case of Na₂SO₄ (Fig. 5a). Meanwhile, in the case of NaCl, the pH-electrical charge passed (Q) profile is due to the production of active chlorine species that promote a buffering-effect in the solution (Martínez-Huitle et al., 2005a).

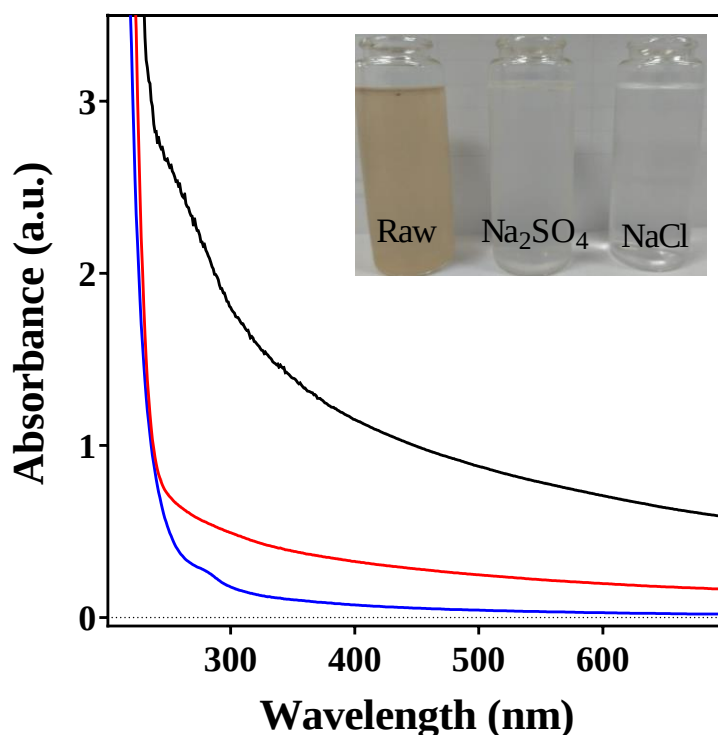


Fig. 4. Differences in the absorbance units of the raw effluent (black), and after 360 min of the treatment with 0.16 M of NaCl (blue) and Na₂SO₄ (red), with a j of 10 mA cm⁻². Inset: the real image of the effluent samples.

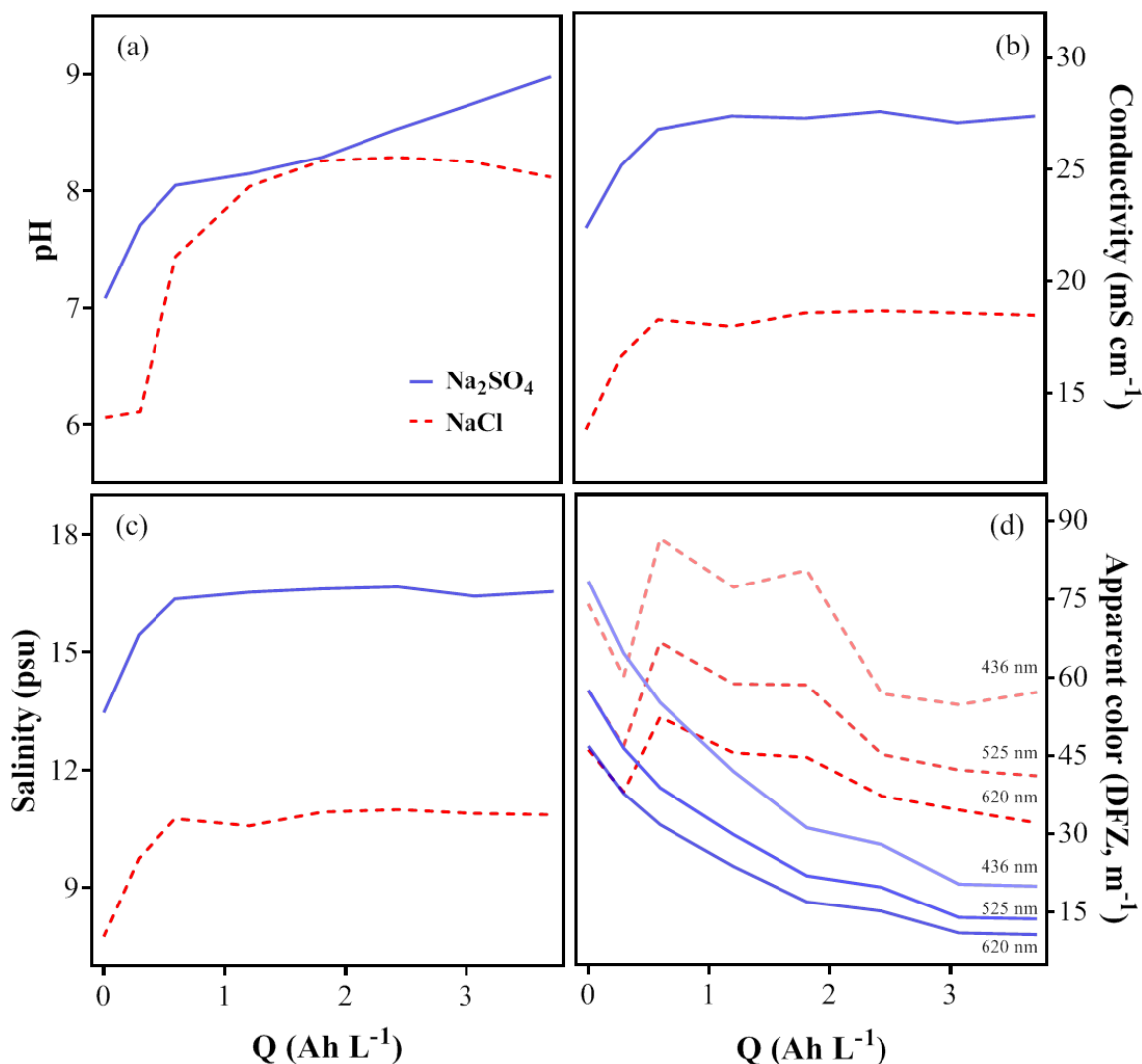


Fig. 5. Comparison of some parameters with 0.16 M of the different supporting electrolytes (Na_2SO_4 as the blue line and NaCl as the dashed in red), with a j of 10 mA cm^{-2} .

It is important to point out that the results of the wavelength spectrum (Fig. 4) go against the results of the apparent color (Fig. 5d). It happens because it was detected an increase in turbidity during the experiment with 0.16 M of NaCl , and the color analysis was made without previous sample filtration. Contrary, the wavelength spectrum was analyzed at the end, where the turbidity, probably caused by the gas diffusion of the gaseous organochlorine byproducts in solution, was no more visible.

The conductivity and the salinity (Figs. 5b and 5c, respectively), have the same behavior and do not perform a key function in the degradation and comparison of the two electrolytes. It is possible to notice, however, that at the beginning of the reaction there is an increase in these parameters probably due to: (i) the late solubilization of the salts with the effluent; and/or (ii) the fast break of some compounds present in the effluent, which are responsible for its high turbidity. Regarding this effect, it was very visible that the turbidity was enhanced by the addition of the salts (and so the decrease on the pH conditions), with a presence of a precipitate

that seems like a mist in the raw wastewater. The detailed study of this precipitate will be forward analyzed. Thus, following the better performance of NaCl as a supporting electrolyte, the next topic is focused on deepening the role of different NaCl concentrations and j in the overall oxidation performance.

3.3 The role of NaCl and different current densities in the EO

After analyzing the performance of the EO of BS effluent by applying low j (10 mA cm^{-2}), the effect on the increase of the j was investigated (Fig. 6). It is clear that low j promotes better results, achieving similar COD removal efficiencies when compared to values obtained at higher j . However, significant differences are observed concerning the Q values where lower Q is required at lower j and consequently, it is translated into lower energy consumption (see inset in Fig. 6). For example, 70% in COD removal was achieved with a j of 10 mA cm^{-2} and similar abatement in COD were reached with 30 mA cm^{-2} , however, the energy consumption is also much higher, achieving almost 15 times more kWh per cubic meter (Fig. 6).

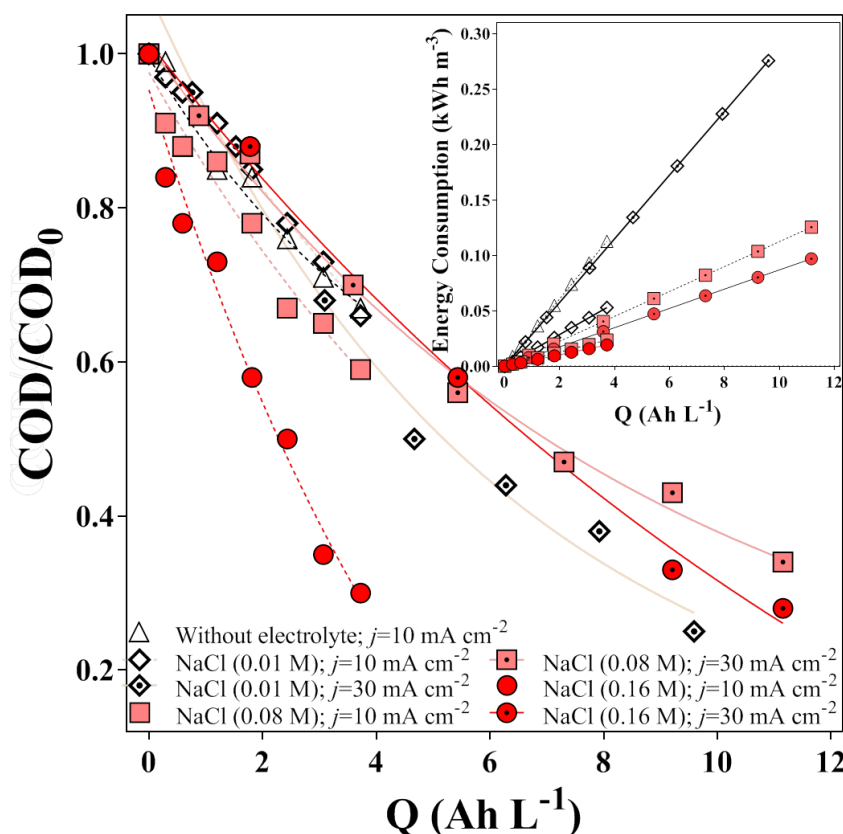
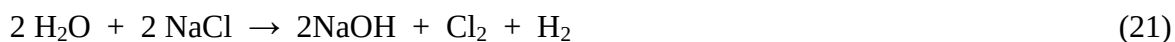


Fig. 6. COD removal with different concentrations of NaCl and j (real points: symbols; tendency behavior: lines), and their respective energy consumptions (inset). Triangle for the experiment without electrolyte, and rhombus, square and circle for concentrations of 0.01, 0.08 and 0.16 M of NaCl, respectively; dashed lines/clean symbols for 10 mA cm^{-2} , and lines/symbols with points for 30 mA cm^{-2} .

This adverse degradation behavior at high j values can be associated with two effects, on the one hand, higher j promotes the OER to the detriment of the oxidation of the organics while on the other hand, the probable formation of halogenated organic compounds (high refractory pollutants) during electrolysis (Lan et al., 2017) could be attained. Additionally, it is important to consider that when higher j is used, more oxygen species (mainly $\cdot\text{OH}$) are constantly electrogenerated at BDD surface, which plays an important role in the generation of the toxic ClO_3^- and ClO_4^- from Cl^- (Abdulgani et al., 2022), and it is observed even when a low concentration of NaCl (0.01 M) is added (Fig. 6). It is widely reported in the literature the presence of these hazardous compounds during electrolysis (Barbosa Segundo et al., 2020, Lu et al., 2022, Zheng et al., 2022) when the wastewater treatment is performed by anodic oxidation with DSA and BDD anodes. Considering the concentration of dissolved Cl^- in the wastewater and the electrochemical properties of the BDD anode, the possible formation of ClO_3^- and ClO_4^- as well as the production of halogenated organic compounds, is feasible. Thus, it is highly recommended to seek appropriate operating conditions to limit the formation of these undesired and toxic species. In this context, the choice of the appropriate j seems to be the most important factor to limit the formation of refractory and toxic compounds (Lan et al., 2017), besides better organics degradation.

Fig. 7 depicts the comparison of the variations of some parameters during the electrochemical treatment of BS effluent as a function of j and electrolyte concentration. The most remarkable difference is related to the pH conditions where a huge decrease is attained at both j in the assays with a concentration of 0.01 M of electrolyte. This behavior is associated with the concentration of NaOH present in the solution via its formation from the dissolution and partial oxidation of the electrolyte (Eq. 21) (Rosales-Huamani et al., 2021), and so the pH continuously decreases due to the formation of carboxylic acids, common intermediate species in degradation before mineralization (Ferro et al., 2010, Martínez-Huitle et al., 2005b, Martínez-Huitle et al., 2004, Segundo et al., 2021). It happens in concomitance with a buffering effect due to the active chlorine species, as discussed above, that are released during oxidation.



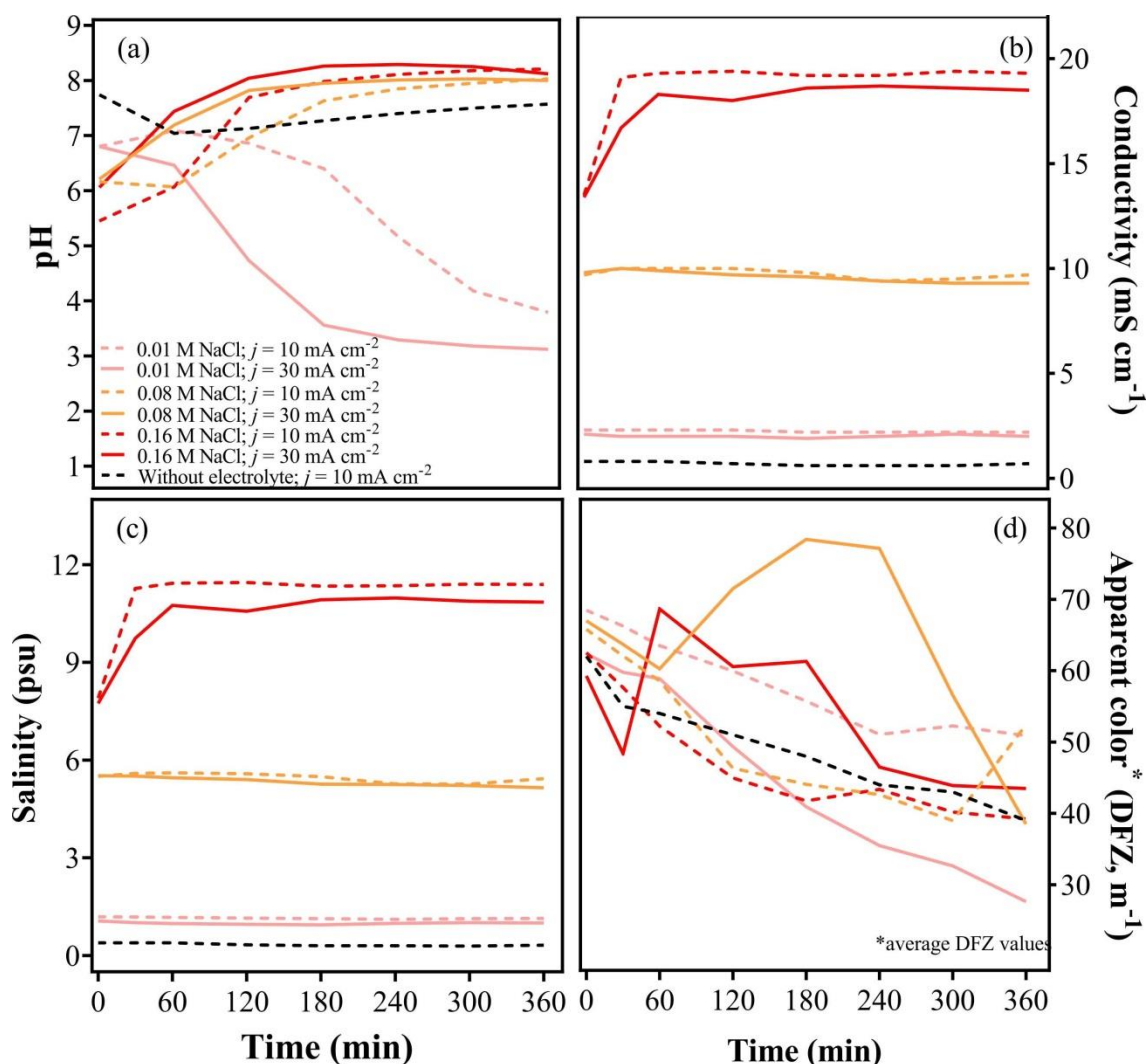


Fig. 7. Comparison of some parameters with different NaCl concentrations (pink, orange and red for the concentrations of 0.01, 0.08 and 0.16 M of NaCl, respectively; dashed lines for 10 mA cm^{-2} , and lines for 30 mA cm^{-2}).

Conductivity and salinity values follow the same feature as those shown in Fig. 5 for the high concentration of NaCl, while in the other experimental conditions, this parameter is maintained constant in their values from the beginning of the oxidation until its end. These differences probably occur due to the increase in the concentration of salts from the composition of BS effluent and their slower solubilization.

Fig. 7d illustrates the average of DFZ color values instead of separated by wavelength for better general visualization. Except for the assay with 0.01 M NaCl by applying high j , an increase in color value is observed at 30 mA cm^{-2} and after that, similar removal results are achieved when compared to the others. This behavior is attained in the test by using 0.1 M NaCl

as the electrolyte, with a brief increase at 60 min, because the oxidation of the few Cl^- ions occurs but it is not sufficient to perform a perceptible difference in turbidity/apparent color.

Regarding the pH, Cl_2 and HOCl are the main species produced under acidic conditions, while with a pH above 6, the concentration of HOCl decreases owing to the formation of OCl^- with lower chemical activity (He et al., 2022). It explains the decrease in COD even when a lower concentration of NaCl is used (see Fig. 6), together with less formation of undesired species. Due to the better efficiency at lower j on the COD removal, it is clear that a higher j makes the chlorinated species act as scavenging of hydroxyl radicals (Rodríguez and von Gunten, 2020), decreasing their removal rate.

Thus, based on these results, mainly the COD removal allied to the energy consumption, the choice for working with low j and higher concentration of NaCl as supporting electrolyte is the better option for the treatment of the BS effluent. Besides the costs in energy, the low final pH of the experiment with 0.01 M NaCl would oblige a final step of pH neutralization, increasing the final costs with the addition of more chemicals. Despite the use of 0.16 M of NaCl, no smell of chlorine was detected during the EO as described in other wastewater treatment publications (Barbosa Segundo et al., 2020, Espinoza-Montero et al., 2023, Martínez-Huitle et al., 2023), indicating that the solution is not saturated, and possibly the amount of free chlorine/reactive chlorine species are not sufficient to harm the microbiota. However, it is highly recommended further investigation on this topic.

3.4. Analysis of BS turbidity and precipitates

As above mentioned, the turbidity of the raw BS effluent is higher (477 NTU), presenting a source of trouble in possible receptive waterbodies, damaging the microbiota activity that is fundamental to the biological treatment of wastewater (Zhang et al., 2022). In the previous assays, it was visible the enhancement of turbidity when the pH decreases due to the addition of electrolytes. Then, it seems to be necessary to understand the appearance of the turbidity through the separation of the dissolved solids in the raw effluent and the precipitated from the solution and posterior analysis.

Firstly, three different samples were prepared for the investigation: (i) the precipitate formed after its acidification (with H_2SO_4 , until 3); (ii) the precipitate after enhancing the pH to 12 (with NaOH); and (iii) the final precipitate of the effluent after the treatment of Na_2SO_4 as supporting electrolyte, without any pH correction. When NaCl is used as the supporting

electrolyte, any precipitate can be seen after EO. Fig. 8 shows the XRD results of these three powders, and SEM micrographs and the thermogravimetric analysis can be seen in Fig. 9.

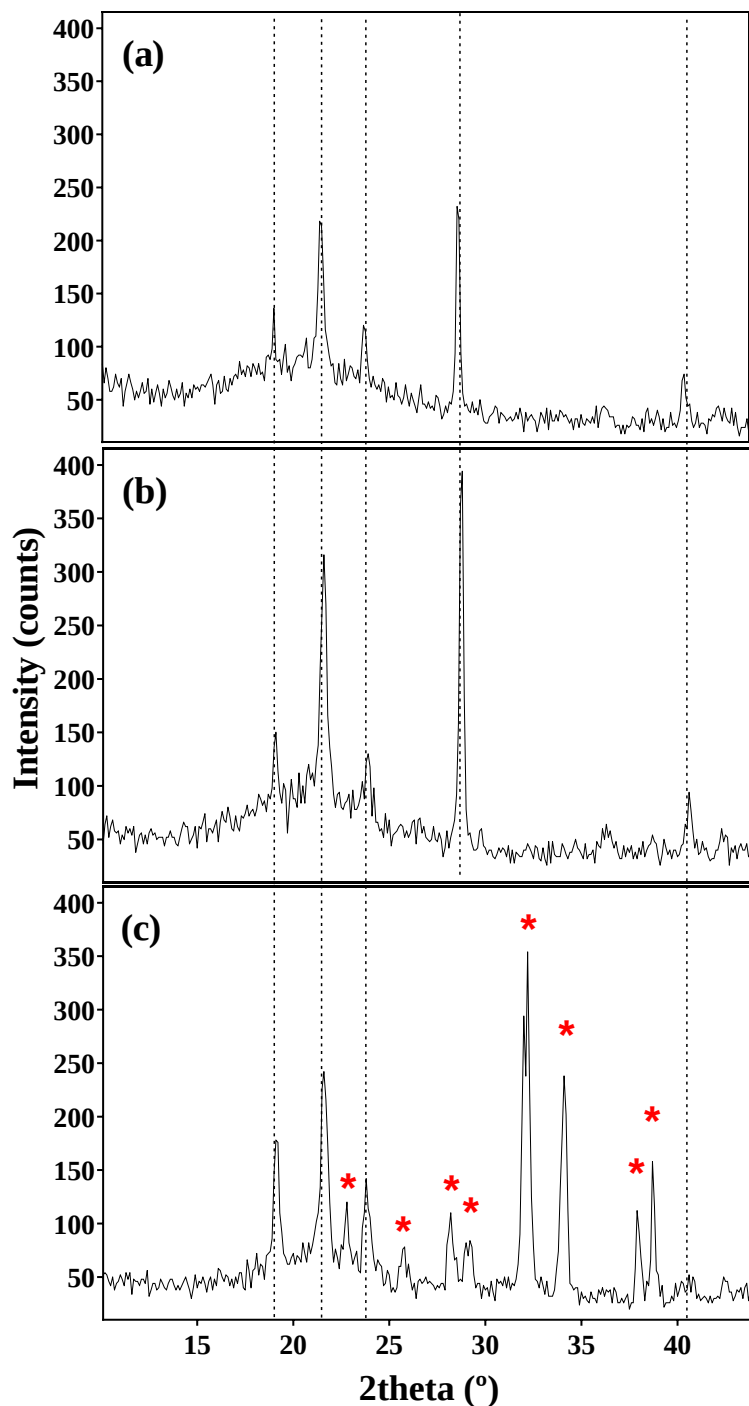


Fig. 8. XRD patterns of the raw BS effluent precipitates after pH correction to 3 (a) and 12 (b), and also after treatment with 10 mA cm^{-2} and 0.16 M of Na_2SO_4 as supporting electrolyte (c), with the indication of the identified phases (through Match! Software). Dashed lines: Silicates; Red asterisks: Thenardite (Na_2SO_4).

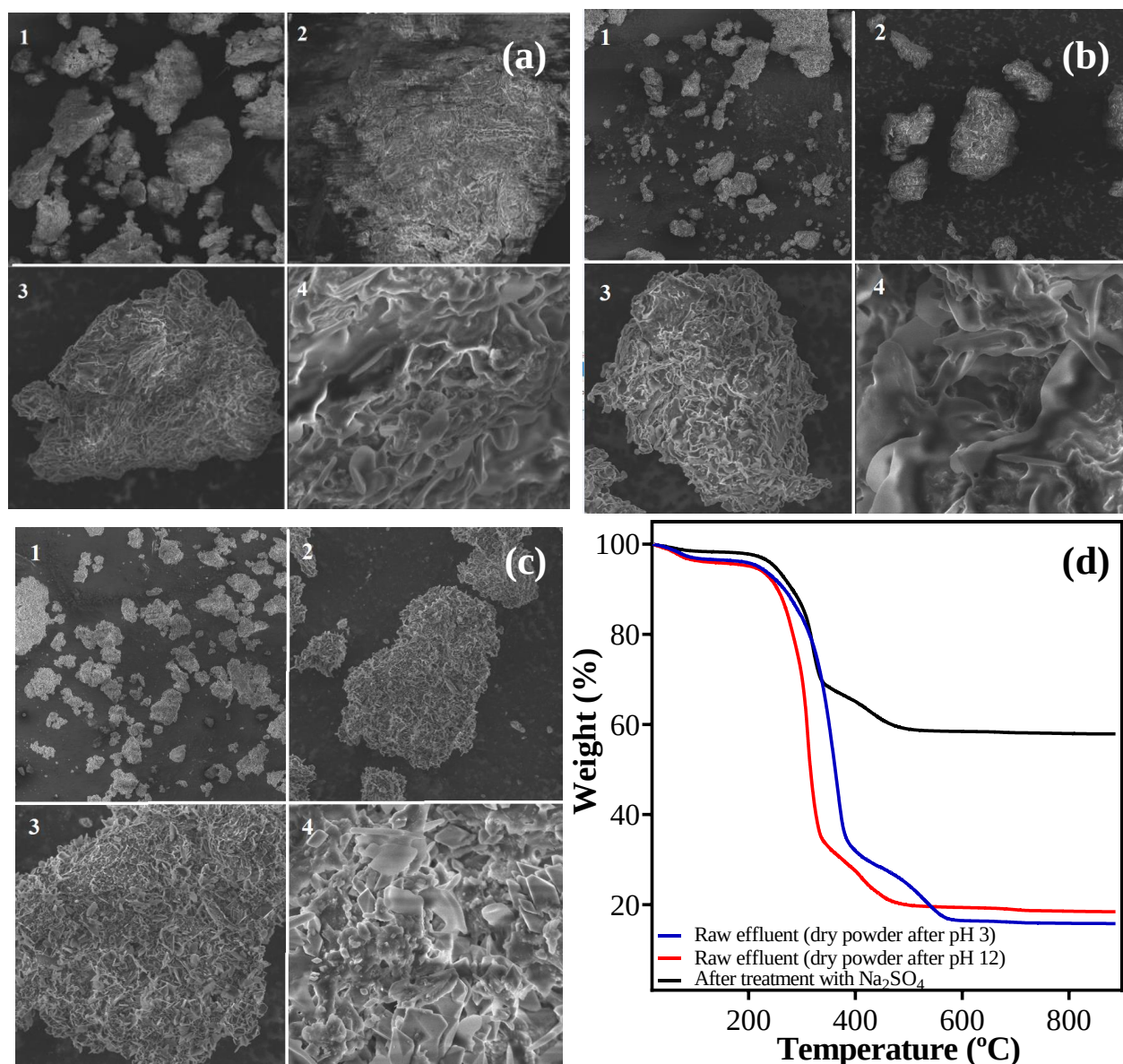


Fig. 9. SEM micrographs of the precipitates after pH adjustment to 3 (a) and 12 (b), and also after treatment with 10 mA cm^{-2} and 0.16 M of Na_2SO_4 as supporting electrolyte (c); and thermogravimetric analysis of the powders (d). (Magnifications: 1 – 100x; 2 – 500x; 3 – 1000x; 4 – 5000x).

The XRD patterns show a highly noisy baseline possible throughout the incorporation of a lot of impurities during the precipitation, and it is normal once regard to a real wastewater matrix. These impurities can be also the reason for the higher Bragg R-factor in the Rietveld refinement, even with low χ^2 values (Table 2). Both refinements were performed with FullProf and Crystallography Open Database (CrysOD).

Based on the XRD characterization (Table 2, Fig. 8), and considering the Rietveld refinement obtained, it could be inferred that all the powders formed from the precipitates show a single phase, corresponding 100% to silicon oxides from the raw effluent, and the mineral

thenardite (Na_2SO_4), in the effluent after treatment. Silica is widely used in skincare and cosmetics products as it improves the texture of the formulations and acts as an absorbing, bulking, and anti-caking agent, while can be also abrasive in scrubs (Fytianos et al., 2020, Morais et al., 2022).

SEM micrographs present the similarity of the two Silicon-based powders in four images with different magnifications. By these images and the EDS data (Table 3), it is not possible to observe the difference in the crystal system proposed by the DRX analysis (Table 3). However, by the thermogravimetric (TG) analysis (Fig. 9d), the burn-out temperature of the different precipitates follows the same behavior, but it occurs in different degrees, probably due to the difference in the crystal system thermal properties, which is triclinic for the pH 3-precipitate (burn-out at 580 °C), and monoclinic for the pH 12-precipitate (burn-out at 480° C). The Na_2SO_4 powder finds its burn-out value approximately at 490 °C, with much lesser mass loss than the other precipitates.

Table 3. Precipitates' analysis.

X-Ray Diffraction			
Parameters	Raw effluent (pH 3)	Raw effluent (pH 12)	After treatment with Na_2SO_4 as an electrolyte
Phase composition	SiO_2	$\text{Si}_{32}\text{O}_{64}$	Na_2SO_4
COD ID	96-901-3394	96-411-5571	96-900-4093
Reference	(Konnert and Appleman, 1978)	(Villaescusa et al., 2001)	(Hawthorne and Ferguson, 1975)
Bragg R-factor	72.1	70.8	44.6
Final reduced χ^2	1.4	3.4	4.7
Unidentified peak area (%)	9.6	15.5	16.3
Crystal System	Triclinic (anorthic)	Monoclinic	Orthorhombic

Energy Dispersive Spectroscopy (normalized wt. %)			
Element	Raw effluent (pH 3)	Raw effluent (pH 12)	After treatment with Na_2SO_4 as an electrolyte
Carbon	52.81	57.6	38.5
Oxygen	24.61	23.2	22.3
Nitrogen	10.70	9.5	8.5
Silicon	7.85	4.6	5.3
Sulfur	1.91	0.12	8.74
Sodium	1.45	1.3	12.1
Phosphorus	0.23	0.1	0.2
Manganese	0.19	0.4	0.7
Chlorine	0.13	0.1	0.1
Magnesium	0.12	2.0	0.2
Copper	-	0.3	1.14
Fluorine	-	0.5	0.19
Mercury	-	-	1.5
Chromium	-	-	0.4

The analysis of these precipitates indicates that the choice of NaCl as the supporting electrolyte besides providing a better cost-efficiency in the treatment also permits the discharge of a free-turbidity effluent. The raw effluent is rich in Si-based oxides, enhancing the turbidity values, and the treatment with 0.16 M of Na₂SO₄ leads to the formation of a precipitate of this salt even after 6 h of treatment. It is evident from the analysis of the precipitates that the interaction of Na₂SO₄ salt in very high values (0.16 M is equivalent to more than 27 g L⁻¹) with the silica present in the wastewater leads to the formation of a huge amount of thenardite, which remains insoluble in the complex matrix of the wastewater and precipitates together with the silica (as can be seen by the analysis of EDS, in Table 3). This interaction does not happen when NaCl is used, once the turbidity is decreased and no precipitation is observed.

It is also valuable to mention the presence of dangerous metals (mercury, chromium, and copper) in the precipitate after treatment with Na₂SO₄. They were not detected by the other techniques during the characterization of the raw effluent, and the study of the presence of these trace elements is highly recommended.

4. Conclusion

The characterization and the treatment strategy of the BS effluent in this work can be an important ally to the public governments to provide better water sanitation politics. The organic load present in this kind of wastewater is comparable to industrial wastewater due to the presence of high organics content, and also the presence of trace elements as metals, besides a high color and turbidity. Thus, the study of treatment strategies for this kind of wastewater is necessary to promote lesser polluted water being discharged into the public sewage system.

The high presence of silicon in the effluent, shown by the analysis of the precipitates, proves that this element is highly used in the cosmetics industry but few efforts regarding this problem are available in the literature.

NaCl as an electrolyte together with a current density of 10 mA cm⁻² achieves better efficiency in terms of COD removal (70%) and energy consumption (0.019 kWh m⁻³), with no need for pH adjustment before discharge and presenting an effluent with less color and turbidity than the treated by Na₂SO₄ in the same conditions. Also, the energy requirements could be decreased if the decontamination strategy proposed here uses renewable energy like photovoltaic panels (Ganiyu et al., 2020, Ganiyu and Martínez-Huitle, 2020). Further investigation regarding the toxicity and a deep study of the presence of the metals and other compounds in the effluent is recommended.

In the case of the domestic level, washing stations in BS are one of the equipment that use the most water. The typical amount of water used by the hair-washing cycle is 6 L for each person. Much of the time, the composition of the BS effluent is similar to that reported in Table 1. Therefore, we could think of using water in closed loops, these harmful species must be removed from the water and after that, the clean-up water could be reused. Then, a decentralized small-scale water treatment device based on the diamond EO-based approach can be considered a “point of use treatment technology” (as already proposed by our group for washing machine effluents (dos Santos et al., 2018)). A technological diagram related to the electrochemical decentralized device could be planned where the EO should be conducted in neutral media adding small amounts of NaCl, then, acidification and filtration units should be also required (see proposal scheme in Fig. 10). These elements can be considered consumables that could be easily substituted by the users. However, factors like the concentrations of NaCl used as mediators must be considered to avoid the production of toxic compounds. Possible alternatives could be explored to minimize these problems, promoting the development of an easier EO decentralized water treatment unit inside the washing stations in the BS, which is turned on/off during the washing hair cycles.

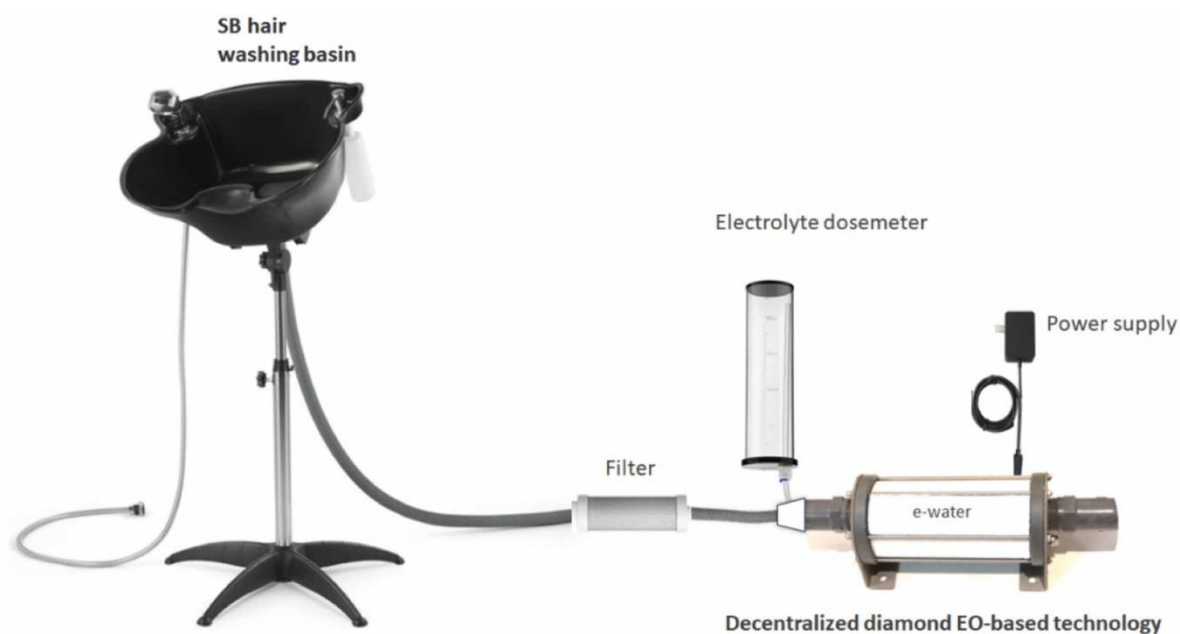


Fig. 10. Technological scheme representation related to the electrochemical decentralized device for treating BS effluents. More operating parameters should be optimized, such as the volume of BS effluent to be treated, the reservoir, the continuous or non-continuous recirculation mode and so on.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

Financial support from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil) (306323/2018-4, 312595/2019-0, 439344/2018-2, 315879/2021-1, 409196/2022-3, 408110/2022-8), and from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Brazil), FAPESP 2014/50945-4 and 2019/13113-4, are gratefully acknowledged. Inalmar D. Barbosa Segundo and José E. L. Santos acknowledge the postdoctoral fellowships awarded by CNPq (150933/2021-5 and 350643/2023-7, respectively).

References

- Abdulgani, I., Escalona-Durán, F., de Araújo, D.M., dos Santos, E.V., Barbosa Segundo, I. D., Martínez-Huitle, C.A., 2022. The role of saline-related species in the electrochemical treatment of produced water using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anode. *J. Electroanal. Chem.* 910, 116163 <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2022.116163>.
- Araújo, K.C., dos Santos, E.V., Nidheesh, P.V., Martínez-Huitle, C.A., 2022. Fundamentals and advances on the mechanisms of electrochemical generation of persulfate and sulfate radicals in aqueous medium. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 38, 100870 <https://doi.org/10.1016/J.COCHE.2022.100870>.
- Asaithambi, P., Matheswaran, M., 2016. Electrochemical treatment of simulated sugar industrial effluent: optimization and modeling using a response surface methodology. *Arab. J. Chem.* 9, S981–S987. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.10.004>.
- Barbosa Segundo, I.D., Moreira, F.C., Silva, T.F.C.V., Webler, A.D., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P., 2020. Development of a treatment train for the remediation of a hazardous industrial waste landfill leachate: a big challenge. *Sci. Total Environ.* 741, 140165 <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.140165>.
- Barros, T.M., de Araújo, D.M., de Melo, A.T.L., Martínez-Huitle, C.A., Vocciante, M., Ferro, S., Dos Santos, E.V., 2022. An electroanalytical solution for the determination of Pb²⁺ in progressive hair dyes using the cork–graphite sensor. *Sensors* 22, 1466. <https://doi.org/10.3390/S22041466>.

Corrêa, G.T., Souza, J.C., de, Silva, J.P., Pividori, M.I., Zanoni, M.V.B., 2020. Determination of temporary dye Basic Red 51 in commercial hair dye, river water and wastewater from hairdressing salon using graphite-epoxy composite electrode modified with magnetic nanoparticles. *Microchem. J.* 159, 105485 <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2020.105485>.

da Silva, J.C.O., Solano, A.M.S., Barbosa Segundo, I.D., dos Santos, E.V., Martínez- Huitle, C.A., da Silva, D.R., 2022. Achieving sustainable development goal 6 electrochemical-based solution for treating groundwater polluted by fuel station. *Water* 14, 2911. <https://doi.org/10.3390/w14182911>.

De Azevedo Gonçalves, A., De Matos, D.B., Galvão, D.G., Lima, A.S., Cavalcanti, E.B., 2022. Treatment of beauty salon effluents using advanced oxidative electrochemical processes with boron-doped diamond anode. *J. Environ. Chem. Eng.* 10, 108376 <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108376>.

dos Santos, A.J., Costa, E.C.T., de, A., da Silva, D.R., Garcia-Segura, S., Martínez- Huitle, C.A., 2018. Electrochemical advanced oxidation processes as decentralized water treatment technologies to remediate domestic washing machine effluents. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 7002–7011. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1039-2>.

Espinoza-Montero, P.J., Martínez-Huitle, C.A., Llor-Urgilés, L.D., 2023. Technologies employed for carwash wastewater recovery. *J. Clean. Prod.* 401, 136722 <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2023.136722>.

Evtugina, M., Vicente, E.D., Vicente, A.M., Nunes, T., Lucarelli, F., Calzolari, G., Nava, S., Blanco-Alegre, C., Calvo, A.I., Castro, A., Fraile, R., Oduber, F., Cerqueira, M., Alves, C.A., 2021. Air quality and particulate matter speciation in a beauty salon and surrounding outdoor environment: Exploratory study. *Atmos. Pollut. Res* 12, 101174. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101174>.

Ferro, S., Martínez-Huitle, C.A., De Battisti, A., 2010. Electrooxidation of oxalic acid at different electrode materials. *J. Appl. Electrochem* 40, 1779–1787. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0113-y>.

Franco, J.H., Da Silva, B.F., Zanoni, M.V.B., 2020. Assessment of semi-permanent hair dyes in wash water from beauty salons by liquid chromatography-tandem mass spectrometry-selected reaction monitoring (LC-MS/MS-SRM). *Anal. Methods* 12, 5415–5423. <https://doi.org/10.1039/D0AY01395A>.

Fytianos, G., Rahdar, A., Kyzas, G.Z., 2020. Nanomaterials in cosmetics: recent updates. *Nanomaterials*. <https://doi.org/10.3390/nano10050979>.

Gallego-Schmid, A., Tarpani, R.R.Z., 2019. Life cycle assessment of wastewater treatment in developing countries: a review. *Water Res* 153, 63–79. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2019.01.010>.

Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., 2019. Nature, mechanisms and reactivity of electrogenerated reactive species at thin-film boron-doped diamond (BDD) electrodes during electrochemical wastewater treatment. *ChemElectroChem* 6, 2379–2392. <https://doi.org/10.1002/celec.201900159>.

Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., 2020. The use of renewable energies driving electrochemical technologies for environmental applications. *Curr. Opin. Electrochem* 22, 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.07.007>.

Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., 2020. Renewable energies driven electrochemical wastewater/soil decontamination technologies: a critical review of fundamental concepts and applications. *Appl. Catal. B* 270, 118857. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118857>.

Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., Oturan, M.A., 2021. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. *Curr. Opin. Electrochem* 27, 100678. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678>.

German Institute for Standardization, 2012. DIN EN ISO 7887:2012–04, Wasserbeschaffenheit - Untersuchung und Bestimmung der Färbung.

Ghaffari, H.R., Kamari, Z., Hassanvand, M.S., Fazlzadeh, M., Heidari, M., 2021. Level of air BTEX in urban, rural and industrial regions of Bandar Abbas, Iran; indoor-outdoor relationships and probabilistic health risk assessment. *Environ. Res* 200, 111745. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.111745>.

Hawthorne, F.C., Ferguson, R.B., 1975. Anhydrous sulphates; I, Refinement of the crystal structure of celestite with an appendix on the structure of thenardite. *Can. Mineral.* 13, 181–187.

He, L., Ji, Y., Cheng, J., Wang, C., Jiang, L., Chen, X., Li, H., Ke, S., Wang, J., 2022. Effect of pH and Cl⁻ concentration on the electrochemical oxidation of pyridine in low-salinity reverse osmosis concentrate: kinetics, mechanism, and toxicity assessment. *Chem. Eng. J.* 449, 137669. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137669>.

Kaikiti, C., Stylianou, M., Agapiou, A., 2022. TD-GC/MS analysis of indoor air pollutants (VOCs, PM) in hair salons. *Chemosphere* 294, 133691. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133691>.

Kapalka, A., F'oti, G., Comninellis, C., 2009. The importance of electrode material in environmental electrochemistry: Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electro Acta* 54, 2018–2023. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.06.045>.

Konnert, J.H., Appleman, D.E., 1978. The crystal structure of low tridymite. *Acta Crystallogr. Sect. B* 34, 391–403. <https://doi.org/10.1107/S0567740878003210>.

Lan, Y., Coetsier, C., Causserand, C., Groenen Serrano, K., 2017. On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode. *Electro Acta* 231, 309–318. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.01.160>.

Lee, A.A., Ingram, M., Quijada, C., Yubeta, A., Cortez, I., Lothrop, N., Beamer, P., 2021. Responsibility for chemical exposures: perspectives from small beauty salons and auto shops in southern metropolitan Tucson. *BMC Public Health* 21, 1–12. <https://doi.org/10.1186/S12889-021-10336-4/TABLES/1>.

Lee, T.J., Lee, S.M., Chae, J.S., Jeon, J.M., Kim, D.S., Jo, Y.M., 2021. Inventory of ozone precursor VOCs from organic solvents used in residential workplaces and assessment of ozone formation contribution. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* 37, 102–112. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2021.37.1.102>.

Lu, S., Li, X., Liao, Y., Zhang, G., 2022. Optimized titania nanotubes photoanode mediated photoelectrochemical oxidation of ammonia in highly chlorinated wastewater via Cl-based radicals. *Environ. Res* 214, 113972. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.113972>.

Maifadi, S., Mhlanga, S.D., Nxumalo, E.N., Motsa, M.M., Kuvarega, A.T., 2021. Carbon nanotube embedded ultrafiltration membranes for the treatment of rapid granular multimedia prefiltered beauty hair salon and municipal wastewater. *Sep Purif. Technol.* 267, 118618 <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.118618>.

Maifadi, S., Mhlanga, S.D., Nxumalo, E.N., Motsa, M.M., Kuvarega, A.T., 2022. Treatment of salon wastewater by peroxydisulfate based advanced oxidation process (PDS-AOP) under solar light: synergy through integrated technologies. *J. Water Process Eng.* 49, 103062 <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.103062>.

Martínez-Huitle, C.A., Ferro, S., De Battisti, A., 2004. Electrochemical incineration of oxalic acid: Role of electrode material. *Electrochim. Acta* 4027–4034. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.083>. Martínez-Huitle, C.A., Ferro, S., De Battisti, A., 2005a. Electrochemical incineration in the presence of halides. *Electrochem. Solid-State Lett.* 8. <https://doi.org/10.1149/1.2042628>.

Martínez-Huitle, C.A., Ferro, S., De Battisti, A., 2005b. Electrochemical incineration of oxalic acid: Reactivity and engineering parameters. *J. Appl. Electrochem* 35, 1087–1093. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9003-0>.

Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Sirés, I., Scialdone, O., 2023. A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water. *Appl. Catal. B* 328, 122430. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2023.122430>.

Morais, R.P., Hochheim, S., de Oliveira, C.C., Riegel-Vidotti, I.C., Marino, C.E.B., 2022. Skin interaction, permeation, and toxicity of silica nanoparticles: Challenges and recent therapeutic and cosmetic advances. *Int J. Pharm.* 614, 121439 <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.121439>.

Moura, D.C.De, Quiroz, M.A., Silva, D.R., Da, Salazar, R., Martínez-Huitle, C.A., 2016. Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO₂-nanotubes decorated with PbO₂ as anode. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag* 5, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2015.11.001>.

Nguyen, T.-N., Chen, S., Chan, K., Nguyen, M.T., Hinton, L., 2022. Cognitive functioning and nail salon occupational exposure among vietnamese immigrant women in Northern California. *Int J. Environ. Res Public Health* 19, 4634. <https://doi.org/10.3390/ijerph19084634>.

Nkansah, M.A., Opoku, F., Ephraim, J.H., Wemegah, D.D., Tetteh, L.P.M., 2016. Characterization of beauty salon wastewater from kwame nkrumah university of science and technology, kumasi, ghana, and its surrounding communities, 1470–154 *Environ. Health Insights* 10. <https://doi.org/10.4137/EHI.S40360>.

Qadir, M., Drechsel, P., Jim'enez Cisneros, B., Kim, Y., Pramanik, A., Mehta, P., Olaniyan, O., 2020. Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient and energy source. *Nat. Resour. Forum* 44, 40–51. <https://doi.org/10.1111/1477-8947.12187>.

Rodríguez, E.M., von Gunten, U., 2020. Generation of hydroxyl radical during chlorination of hydroxyphenols and natural organic matter extracts. *Water Res* 177, 115691. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2020.115691>.

Rosales-Huamani, J.A., Medina-Collana, J.T., Diaz-Cordova, Z.M., Montaño-Pisfil, J.A., 2021. Factors influencing the formation of sodium hydroxide by an ion exchange membrane cell. *Batteries* 7. <https://doi.org/10.3390/batteries7020034>.

Segundo, I.D.B., Gomes, A.I., Souza-Chaves, B.M., Park, M., dos Santos, A.B., Boaventura, R.A.R., Moreira, F.C., Silva, T.F.C.V., Vilar, V.J.P., 2021. Incorporation of ozone-driven processes in a treatment line for a leachate from a hazardous industrial waste landfill: Impact on the bio-refractory character and dissolved organic matter distribution. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105554 <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105554>.

de Souza, J.C., Silva, B.F., da, Morales, D.A., Umbuzeiro, G., de, A., Zanoni, M.V.B., 2019. Assessment of the autoxidation mechanism of p-toluenediamine by air and hydrogen peroxide and determination of mutagenic environmental contaminant in beauty salon effluent. *Sci. Total Environ.* 685, 911–922. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.06.252>.

de Souza, J.C., da Silva, B.F., Morales, D.A., Umbuzeiro, G., de, A., Zanoni, M.V.B., 2020. Assessment of p-aminophenol oxidation by simulating the process of hair dyeing and occurrence in hair salon wastewater and drinking water from treatment plant. *J. Hazard Mater.* 387, 122000 <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.122000>.

Susree, M., Asaithambi, P., Saravanathamizhan, R., Matheswaran, M., 2013. Studies on various mode of electrochemical reactor operation for the treatment of distillery effluent. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 552–558. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.021>.

Symanzik, C., Uter, W., Becker, S., Skudlik, C., John, S.M., 2022. Nickel and cobalt release from beauty tools: A field study in the German cosmetics trade. *Contact Dermat.* 87, 162–169. <https://doi.org/10.1111/cod.14107>.

Tagesse, M., Deti, M., Dadi, D., Nigussie, B., Eshetu, T.T., Tucho, G.T., 2021. Non-combustible source indoor air pollutants concentration in beauty salons and associated self-reported health problems among the beauty salon workers. *Risk Manag Health Policy* Volume 14, 1363–1372. <https://doi.org/10.2147/RMHP.S293723>.

Tawabini, B.S., Plakas, K.V., Fraim, M., Safi, E., Oyehan, T., Karabelas, A.J., 2020. Assessing the efficiency of a pilot-scale GDE/BDD electrochemical system in removing phenol from high salinity waters. *Chemosphere* 239, 124714. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124714>.

United Nations, 2018. Sustainable Development Goal 6 Synthesis Report 2018 on Water and Sanitation. New York.

Uranga-Flores, A., De La Rosa-Júarez, C., Gutierrez-Granados, S., De Moura, D.C., Martínez-Huitle, C.A., Peralta Hernández, J.M., 2015. Electrochemical promotion of strong oxidants to

degrade Acid Red 211: effect of supporting electrolytes. J. Electroanal. Chem. 738, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.11.030>.

Villaescusa, L.A., Lightfoot, P., Teat, S.J., Morris, R.E., 2001. Variable-temperature microcrystal X-ray diffraction studies of negative thermal expansion in the pure silica zeolite IFR. J. Am. Chem. Soc. 123, 5453–5459. <https://doi.org/10.1021/ja015797o>.

Yang, Y., Cheng, Y., 2021. Evaluating the ability of transformed urban agglomerations to achieve Sustainable Development Goal 6 from the perspective of the water planetary boundary: evidence from Guanzhong in China. J. Clean. Prod. 314, 128038 <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128038>.

Zambrano, J., Min, B., 2019. Comparison on efficiency of electrochemical phenol oxidation in two different supporting electrolytes (NaCl and Na₂SO₄) using Pt/Ti electrode. Environ. Technol. Innov. 15, 100382 <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2019.100382>.

Zhang, W., Zhou, P., Pan, S., Li, Y., Lin, L., Niu, L., Wang, L., Zhang, H., 2022. The role of microbial communities on primary producers in aquatic ecosystems: implications in turbidity stress resistance. Environ. Res 215, 114353. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114353>.

Zheng, W., Chen, Y., Fu, H., Yan, Z., Lei, Z., Duan, W., Feng, C., 2022. Reactive species conversion into 1O₂ promotes substantial inhibition of chlorinated byproduct formation during electrooxidation of phenols in Cl⁻-laden wastewater. Water Res 225, 119143. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2022.119143>.

6 Sulphate-based electrochemical processes as an alternative for the remediation of a beauty salon effluent

Gleilson de França Vieira^a, Inalmar D. Barbosa Segundo^{a,*}, Amanda D. Gondim^a, Livia Cavalcanti^a, Elisama V. dos Santos^{a,b}, Carlos A. Martínez-Huitle^{a,b,*}

^a Renewable Energies and Environmental Sustainability Research Group, Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Av. Salgado Filho 3000, Lagoa Nova, CEP 59078-970, Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

^b National Institute for Alternative Technologies of Detection, Toxicological Evaluation and Removal of Mi-cropollutants and Radioactives (INCT–DATREM), Institute of Chemistry, UNESP, P.O. Box 355, 14800 900 Araraquara, SP, Brazil

* Corresponding authors:
ldbsegundo@gmail.com
carlosmh@quimica.ufrn.br

Abstract

Beauty salons (BS) are places that deal with a wide range of cosmetics with potentially hazardous chemicals, and their effluent should be properly treated before going to the sewage system, once it represents characteristics of industrial wastewater. This work provides an extensive characterization of a BS effluent and its respective electrochemical treatment by comparing NaCl, Na₂SO₄, and Na₂S₂O₈ as supporting electrolytes with a boron-doped diamond (BDD) as the anode, applying 10 or 30 mA cm⁻² of current density (*j*). The inclusion of UVC irradiation was also performed but with null or very low improvement in organic matter removal was achieved. The analysis of chemical oxygen demand (COD) removal, energy consumption, and total current efficiency (TCE) was needed to prove the efficacy of the processes and the comparative study of the performance of different technologies. Precipitates analysis was also done due to the high turbidity of the raw effluent and the appearance of a precipitate before and during the electrolysis, mainly with Na₂S₂O₈. The precipitate confirmed the presence of silicates and small amounts of heavy metals. The results clearly showed that 6 h of treatment with Na₂SO₄ achieved 58% of COD removal with an energy consumption of about 0.52 kWh m⁻³, being the best electrolyte option for treating BS effluent by applying 10 mA cm⁻². Under these experimental conditions, the final wastewater can be directly discharged into the sewage system with a lower amount of visible precipitate, and with 73% less turbidity. The treatment here proposed can be used as an alternative to decision-makers and governments once it can be a step further in the implementation of better and advanced politics of water sanitation.

Keywords: Persulphate, PPCPs, BDD, precipitates analysis, diamond electrode.

1. Introduction

The disposal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in domestic sewage systems is recognized as a new-generation environmental concern [1] and deserves more attention from researchers dealing with sanitation and health issues. While become an integral part of human daily lives, providing health and wellness benefits, the widespread use and improper disposal of PPCPs have raised concerns about their impact on waterbodies. Despite pharmaceutical products being considered more dangerous and widely studied in the literature, which the most of time excludes personal care products from the works [2], these are extensively and worldwide used in beauty salons (BS) as cosmetics and must be also a target of some attention.

PPCPs can enter waterbodies through various routes, such as conventional water treatment plants or direct disposal, leading to the potential contamination of aquatic ecosystems with adverse effects on organisms even at low concentrations. They can disrupt hormone systems, impair reproductive processes, and affect behavior and development. Moreover, long-term exposure can lead to bioaccumulation in the tissues of organisms, potentially entering the food chain and posing risks to human health [3]. Developing countries usually report levels of freshwater contaminants exceeding the concentrations reported in developed countries [4], so stricter regulations and monitoring programs can help to minimize the entry of PPCPs into waterbodies, while research and development efforts can focus on finding more effective and sustainable methods for treating them in wastewater in order to fulfill the Sustainable Development Goal 6 (i.e., depollution of water, sanitation, disinfection, water treatment as well as their specialized use for monitoring pollutants) [5]. Recent studies demonstrated the exposure to hazardous compounds from people who work in BS and surroundings [6–10], and also the difficulty to treat their effluents [11,12], which is very similar to industrial effluents [13]. Recently, a work dealing with the treatment of a BS by anodic oxidation with BDD as anode and stainless steel as cathode was published by our research group [14], and find better results of NaCl than Na₂SO₄ as the supporting electrolyte. Here, another treatment train will be discussed, this time focusing on enhancing the performance of sulphate-based processes, and also trying to couple UVC irradiation in the process. Different current densities (j) and concentrations of electrolytes were tested with the purpose to find the best configuration for the treatment of the wastewater, associating efficiency and economy to generate a framework with the possibility of an *in-loco* treatment before disposal in the sewage system. Thus, the primary purpose of this work is to attain good removal of organics and release an effluent that will not overload the

urban treatment wastewater plant, which in developing countries is often made only by biological treatment, with minimal effect on the removal of recalcitrant compounds.

2. Materials and methods

2.1 Characteristics of the BS effluent and chemicals

The effluent was collected at the final of a service day from a BS located in Natal City, Brazil. The sample was used without any previous treatment and their initial chemical and physical analysis yielded the information content of Table 1.

Table 1. Physicochemical characterization of raw BS effluent and after different treatment

Parameters	Effluent	After treatment
pH	7.06	8.68
Salinity (psu)	0.30	10.48
Resistivity (K_{ohm})	162	56.1
Conductivity ($mS\ cm^{-1}$)	0.62	17.8
Color (DFZ units, m^{-1})	436 nm	70.7
	525 nm	33
	620 nm	23
Turbidity (NTU)	44.2	17.5
SUVA ₂₅₄ ($L\ mg^{-1}\ m^{-1}$)	1000	268
Absorbance at 254 nm (AU)	0.71	0.59
COD ($mg\ O_2\ L^{-1}$)	2.45	1.09
DOC ($mg\ C\ L^{-1}$)	1496	650
COD/DOC	342	183
Silicon ($mg\ Si\ L^{-1}$)	4.37	3.55
Nitrate ($mg\ NO_3-N\ L^{-1}$)	205.8	114.1
Nitrite ($mg\ NO_3-N\ L^{-1}$)	34.8	247.8
Phosphate ($mg\ PO_4\ L^{-1}$)	0.48	1.2
Chloride ($mg\ Cl^{-}\ L^{-1}$)	< D.L.*	< D.L.
Sulphate ($mg\ SO_4\ L^{-1}$)	46,2	74
Acetate ($mg\ C_2H_3O_2\ L^{-1}$)	231.2	4072.7
Formiate ($mg\ CHO_2\ L^{-1}$)	3.43	17.6
Malate ($mg\ C_4H_4O_5\ L^{-1}$)	7.55	10.0
Oxalate ($mg\ C_2O_4\ L^{-1}$)	4.23	12.3
Total sodium – Na ($mg\ L^{-1}$)	< D.L.	< D.L.
Total calcium - Ca ($mg\ L^{-1}$)	71.1	2238
Total potassium - K ($mg\ L^{-1}$)	5.74	5.13
Total aluminium - Al ($mg\ L^{-1}$)	15.1	29.8
Total cadmium - Cd ($mg\ L^{-1}$)	< D.L.	< D.L.
Total chromium - Cr ($mg\ L^{-1}$)	< D.L.	< D.L.
Total copper - Cu ($mg\ L^{-1}$)	0.024	0.04
Total iron - Fe ($mg\ L^{-1}$)	0.140	0.11
Total lead - Pb ($mg\ L^{-1}$)	< D.L.	< D.L.
Total manganese - Mn ($mg\ L^{-1}$)	< D.L.	< D.L.
Total zinc - Zn ($mg\ L^{-1}$)	0.113	< D.L.

* Detection Limit

Sodium sulphate (Fluka), sodium persulphate (Dinâmica), and sodium chloride (Anidrol) were all of analytical grade, and the solutions were prepared using distilled water.

2.2 Experimental setup

EO experiments were carried out using a lab-scale plant, using an electrochemical flow cell coupled to a 2-L capacity storage tank and a photochemical compartment (Figure 1), and conducted for 360 min with samples collected at specific time intervals. When UVC radiation was not necessary, the lamps were turned off, but the effluent passes into the photochemical compartment, to guarantee a homogeneous strategy.

The electrochemical cell consists of a circular plate of boron-doped diamond (BDD) as the anode and stainless steel (SS) as the cathode (supplied by Metaken, Germany), both with an active surface of 69.4 cm², separated by a distance of 1.7 cm and with only one side exposed to the solution. For each experiment, 1.2 L of contaminated effluent were placed in the reservoir tank that was recirculated through the reaction compartment cell using a peristaltic pump with a constant flow rate of approximately 19 L h⁻¹, at room temperature. Electrolyses were carried out under galvanostatic conditions by applying 10 and 30 mA cm⁻² with a MINIPA MPL-3305M power supply.

2.3 Analytic methods

pH and conductivity/salinity/resistivity/total dissolved solids were continuously monitored during the EO experiments (Nova Instruments pH-meter HANNA, and an Electrical Conductivity meter model HI4321). The COD decrease was evaluated by the photometric method using a HANNA HI model 83099 Multiparameter Photometer after two hours of sample digestion at 150°C into a thermo-reactor (HANNA model HI 839800).

The color behavior was determined by measuring the absorbance with a Shimadzu UV 1800 spectrophotometer during the EO tests. Wavelength peaks at 436, 525, and 620 nm were taken and DFZ_y estimation was done according to Equation (2) following the German methodology [15].

$$DFZ_y = 100 \times \left(\frac{E_y}{d} \right) \quad (1)$$

where E_y is the absorbance at a y wavelength and d is the cell path length in cm.

Total current efficiency (TCE %, Eq. (2)), energy consumption (EC, kWh COD m^{-3} , Eq. (3)), and costs (US\$ m^{-3}) of the electrochemical treatment were estimated according to the following equations [16]:

$$TCE (\%) = FV \left(\frac{COD_0 - COD_f}{8/\Delta t} \right) \times 100 \quad (2)$$

where COD_0 and COD_f are initial and final COD in $g O_2 L^{-1}$, respectively; F is the Faraday constant ($96487 C mol^{-1}$); 8 is the oxygen equivalent mass ($g eq^{-1}$); Δt is the total time of electrolysis (seconds); V the electrolyte volume (L), and is I the current (A), allowing for a global determination of the overall efficiency of the process.

$$Energy\ consumption\ (kWh\ (gCOD) - 1) = \left(\frac{\Delta E_1 \times I \times t}{\Delta(COD)_{EXP} \times V} \right) \quad (3)$$

where V_s is the solution volume (L); I refers to the current intensity (A); $\Delta(COD)_{exp}$ ($g O_2 L^{-1}$) refers to the difference between initial COD and COD at time t ; t to the electrolysis time in hours; and E_{cell} to the average potential difference of the cell (V).

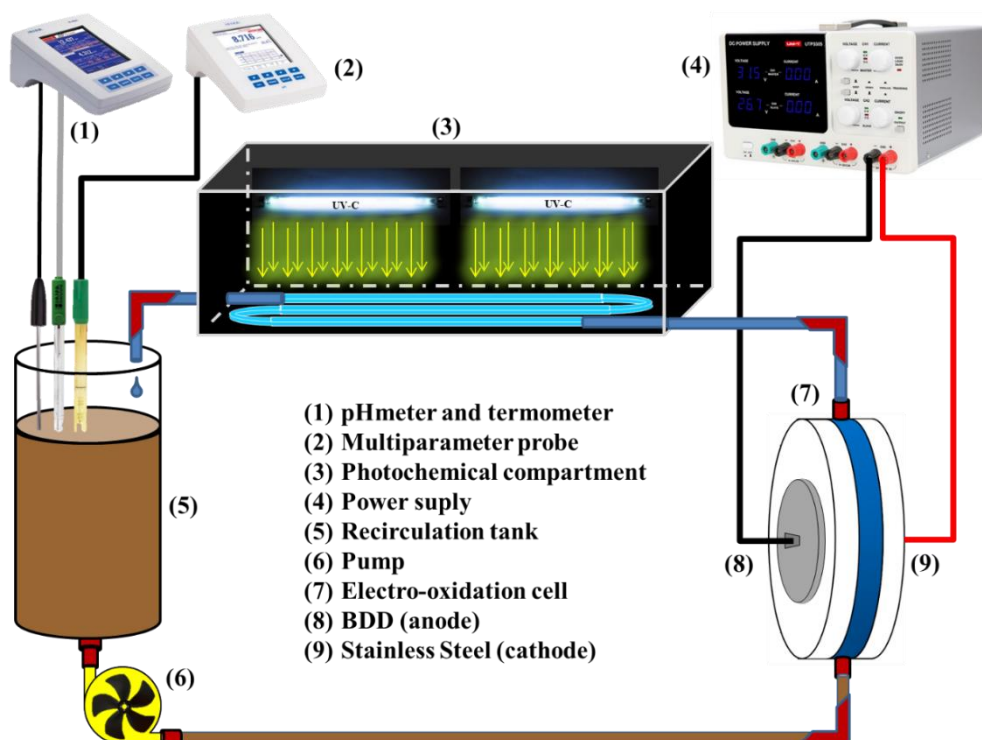


Figure 1. Experimental setup diagram

Analysis of the precipitate in the raw effluent after pH changing to 3, and after treatment with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as electrolyte were conducted through X-Ray diffraction (XRD; XRD7000 - Shimadzu), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS; images captured by Auriga, from Carl Zeiss; and EDS by XFlash detector 410-M, from Bruker), and thermogravimetry (TG, Q600 - TA Instruments, synthetic air until 900 °C with a rate of 20 °C min⁻¹ and a sample of 10 mg).

3. Results

In previous work, the efficiency in using NaCl and Na_2SO_4 as electrolytes was compared to treat a BS effluent where NaCl achieved better results in COD removal allowing to obtain an effluent with less color and turbidity [14]. Nevertheless, it allows to open new directions on the BS treatment, then the most significant operating conditions were selected and these electrolytes were tested in order to verify their effectiveness on the COD abatement (Figure 2). It is important to remark that COD removal efficiencies were closer to that previously obtained [14] but these results are not the same because current BS effluent was collected.

The lack of electrolytes in the EO shows the worst performance (Fig. 2), achieving only 27% of COD removal. In this experiment, the current is minor (0.5 A, which means 7.2 mA cm⁻²) than when electrolytes are added to the BS effluent (2.08 A, 30 mA cm⁻²) since the conductivity is also lesser. Therefore, the addition of electrolytes was done.

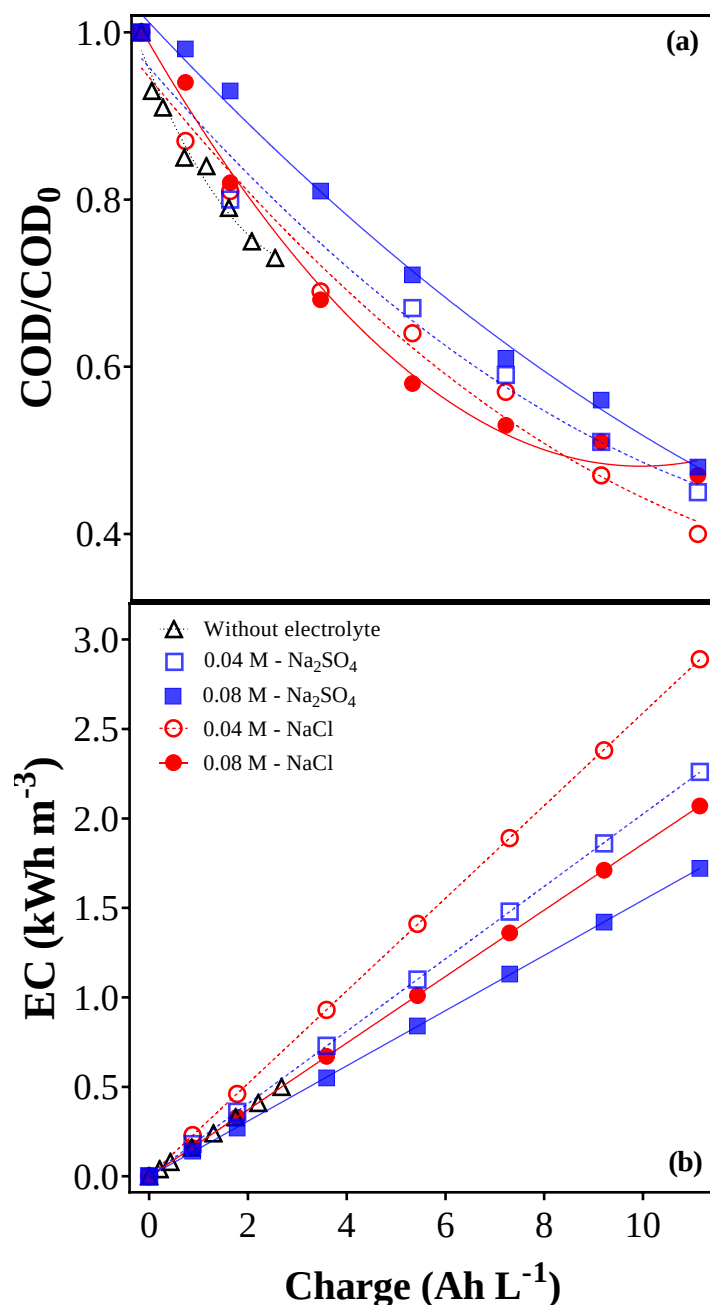


Fig. 2. COD (a) and energy consumption (b) removal in different configurations of supporting electrolytes with a j of 30 mA cm^{-2} (real points: symbols; tendency behavior: lines). Triangle for the experiment without electrolyte; blue square and red circle for Na_2SO_4 and $NaCl$ electrolytes, respectively (full symbols/lines: 0.08 M; empty symbols/dashed lines: 0.04 M).

The results clearly demonstrated that higher concentrations of electrolytes did not enhance the degradation of organics in terms of COD, which is probably due to the competition between the respective oxidant species and the organic matter for the hydroxyl radicals ($OH\cdot$) generated on the BDD surface [17]. It is also verified by the better decay of COD in the experiment without electrolytes, wherein the abatement from the charge point-of-view shows the absence of the salts enhances the degradation rate, but unfortunately, much more time is necessary for sufficient removal. Thus, despite the faster performance of $NaCl$ with 0.04 M, the energy consumption for

the experiments with this electrolyte is also higher, and so the sulphate-based processes were the choice to continue the treatment strategy for the BS effluent since 0.04 M of Na₂SO₄ attains 55% of COD removal. Another feature that should be indicate is that, sulphate oxidizing species could be additionally activated, promoting an enhancement on the organic matter removal, and consequently, it should be investigated.

3.1 Sulphate radical-based processes

Activated persulphate (PS) oxidation has been widely studied recently due to its advantages over the OH•, including higher redox potential of SO₄•⁻ (E₀ = 2.5–3.1 V vs. NHE) than that of OH• (E₀ = 1.8–2.7 V vs. NHE), more moderate reactional pH conditions of 2.0–8.0, and also longer half-life (t_{1/2} = 30–40 μs) [18,19]. Hence, in this study, UVC lamps were used as an irradiation source for the activation of PS through the use of Na₂S₂O₈ as supporting electrolyte. For comparative analysis, experiments with Na₂SO₄ with the same configuration were also performed (Fig. 3).

UVC lamps are recognized as germicides and have a peak wavelength at 254 nm, but their radiation range covers a small part of the UV spectrum where direct photolysis of water can occur (< 242 nm), as shown in Eq. 4 [20].



However, the blank experiment with Na₂SO₄ shows no COD abatement, demonstrating that the photolysis of the water by itself in this effluent is negligible. Similar results of UVC photolysis in real matrices of wastewater were already described in the literature [21,22]. Unlike, the presence of Na₂S₂O₈ in solution exhibits a insignificant organics removal efficacy, corresponding to 10% of COD, and it happens due to the generation of sulphate radical (SO₄•⁻) from the electrolysis of the persulphate molecule by the UVC (Eq. 5), and also the generated SO₄•⁻ could be further transformed to OH• (Eq. 6).



Notwithstanding the activation happens, the low efficiency of the UVC irradiation in the effluent is possibly related to the high turbidity (1000 NTU) together with inner filter effects, i.e.

competitive absorption of photons between photoactive species and the solubilized organics. For trying to overcome this barrier, it was tested to couple the UVC irradiation with the AO, but it does not show an enhancement in COD abatement in the experiment with persulphate, unlike described in the literature that demonstrates a synergic effect [23]. It achieves worst behavior when used together with Na_2SO_4 as the electrolyte. This can happen probably because besides does not improve the generation of oxidants or the photolysis of water, there is the activation of inorganic species in the bulk solution that act as scavengers of the oxidants generated by the AO [24,25].

Even it achieving an improved efficiency when compared to the Na_2SO_4 , the choice for the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as the electrolyte carries with it a high decrease of the pH values even before the start of the experiment, through the salt solubilization, and continues during the oxidation (Fig. 3b), which means that is mandatory a posterior neutralization of the effluent before it goes to the urban sewage collector. Persulphate decomposition is faster at acidic conditions, where the redox potential is higher (Eqs. 7 and 8), and the increase of COD abatement occurs together with the lower pH values.

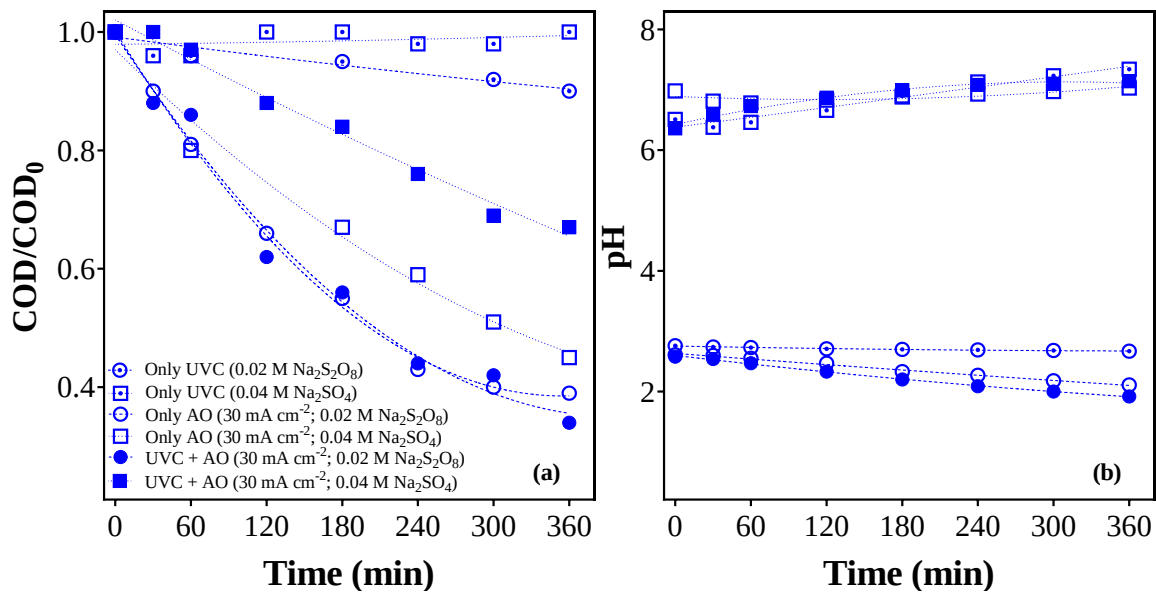


Fig. 3. COD removal (a) and pH behavior (b) with different processes and supporting electrolytes (real points: symbols; tendency behavior: lines). Squares for experiments with Na_2SO_4 and circles for the ones with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.



Once this work is thought of as an easy option for a real treatment of BS wastewater, an additional stage for pH correction is very unpleasant due to its cost and the necessity of

operational system. Thus the single AO with Na₂SO₄ achieves better overall results, and so different concentrations of electrolyte and current densities are further tested (Fig. 4).

The option of using a j of 10 mA cm⁻² achieves better removal of COD in 360 minutes with less than half of the charge when compared with 30 mA cm⁻², and so lesser energy consumption (Fig. 4a, inset). The lesser efficiency of higher charges was already demonstrated in the treatment of real wastewater matrices [22,26,27] as a consequence of the consumption of oxidants in non-oxidizing parasitic reactions such as oxygen evolution [28]. This appears to be even more evident when TCE is analyzed (Fig. 4b), which shows the evolution of the current efficiency (%) based on COD abatement for the electrochemical treatment without electrolyte and with 0.04 M of Na₂SO₄ with a j of 10 or 30 mA cm⁻².

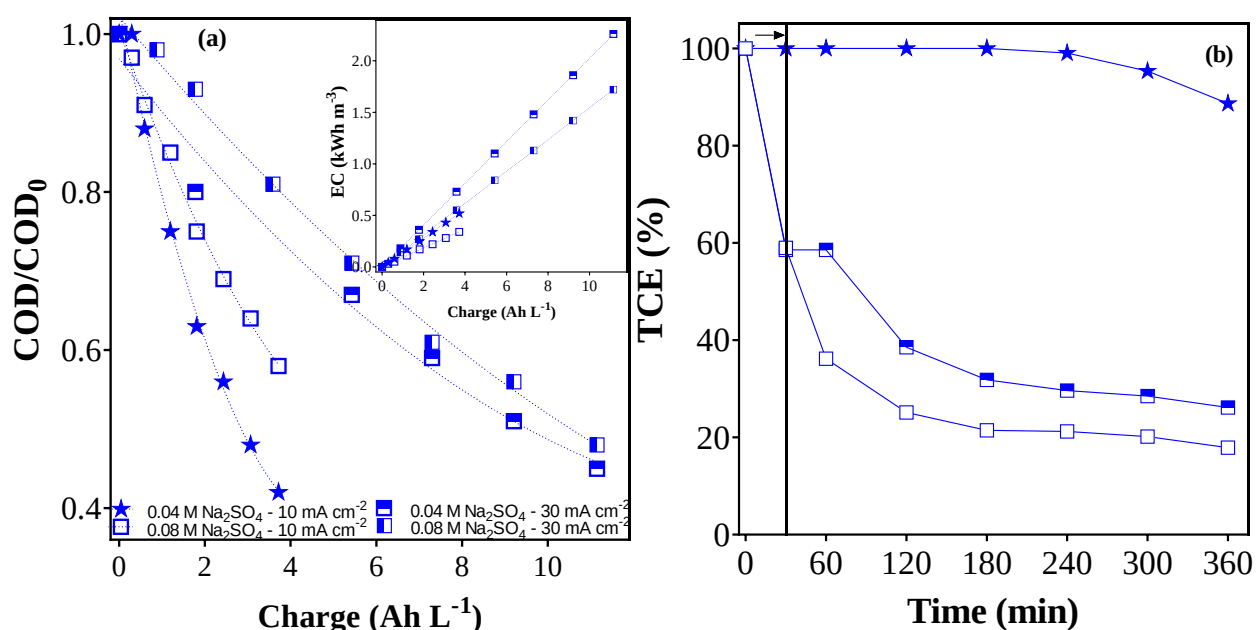


Fig. 4. Comparison of COD removal and energy consumption (inset) with Na₂SO₄ as supporting electrolyte (a, real points: symbols; tendency behavior: lines), and total current efficiency (TCE, %, b).

As can be seen, at the lower current density studied, the higher TCE is obtained at the first 180 min of treatment, once the current is almost completely used for the degradation of organic matter, and after that, it decays in the course of electrolysis. On the other hand, when the j increases, exponential decay of the TCE is observed even in the 60 min of treatment, since a significant amount of energy was used in unwanted reactions, decreasing the overall efficiency. Based on the results obtained, the j of 10 mA cm⁻² with 0.04 M of Na₂SO₄ was selected as the optimum value to be applied in the treatment of the BS effluent.

It is important to mention that the addition of Na_2SO_4 in the effluent represents an increase in the salinity, and the chosen concentration of 0.04 M is equivalent to almost $7 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$. Thus, the double of it (0.08 M) does not promote a more efficient treatment, it is more dispendious, and gives a discharge from about $14 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$, which is a considerable drawback for the receptor sewage system.

3.2 Analysis of the effluent's turbidity

One of the main characteristics of this BS effluent is its turbidity (1000 NTU) due to the wide products used in the beauty processes. The potential trouble of discharging this high-turbidity effluent in the public sewage system refers to the presence of suspended particles, such as sediment, organic matter, and other debris, that cause the water to appear cloudy, decreasing the efficiency of treatment processes by interfering in the settling rate of solids, or reducing the penetration of disinfectants. Besides, the treatment of urban sewage is frequently done through biological processes such as aerated lagoons [29], and turbidity act as dispersing agent of the sunlight, reducing the oxygen concentration, which leads to inadequate treatment and decreased efficiency.

Within this framework, the turbidity of the effluent was perceived to get worst when $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ was mixed for the tests with UVC irradiation. The decrease of the pH from neutral values to 2 seems to destabilize the colloidal particles and large flocks appear. Even after 6 hours of experiment, the precipitates remain in the solution and constitute one more drawback for the use of sodium persulphate as supporting electrolyte. Indeed, both the use of NaCl and Na_2SO_4 as electrolytes decrease the turbidity and only a very small amount of a white-colored precipitate can be visible at the end of the process, after passing some hours of the mix stopping.

Seeking to understand the presence of these materials in suspension, SEM-EDS, TG, and XRD analysis of the precipitate were performed in the raw effluent after acidification to a pH of 3 and after the treatment with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. SEM analysis shows very similar structures (Fig. 5, 1-4), even as the TG (Figure 5, 5), demonstrating that the dry powders probably correspond to the same compound that was not changed by the proposed treatment.

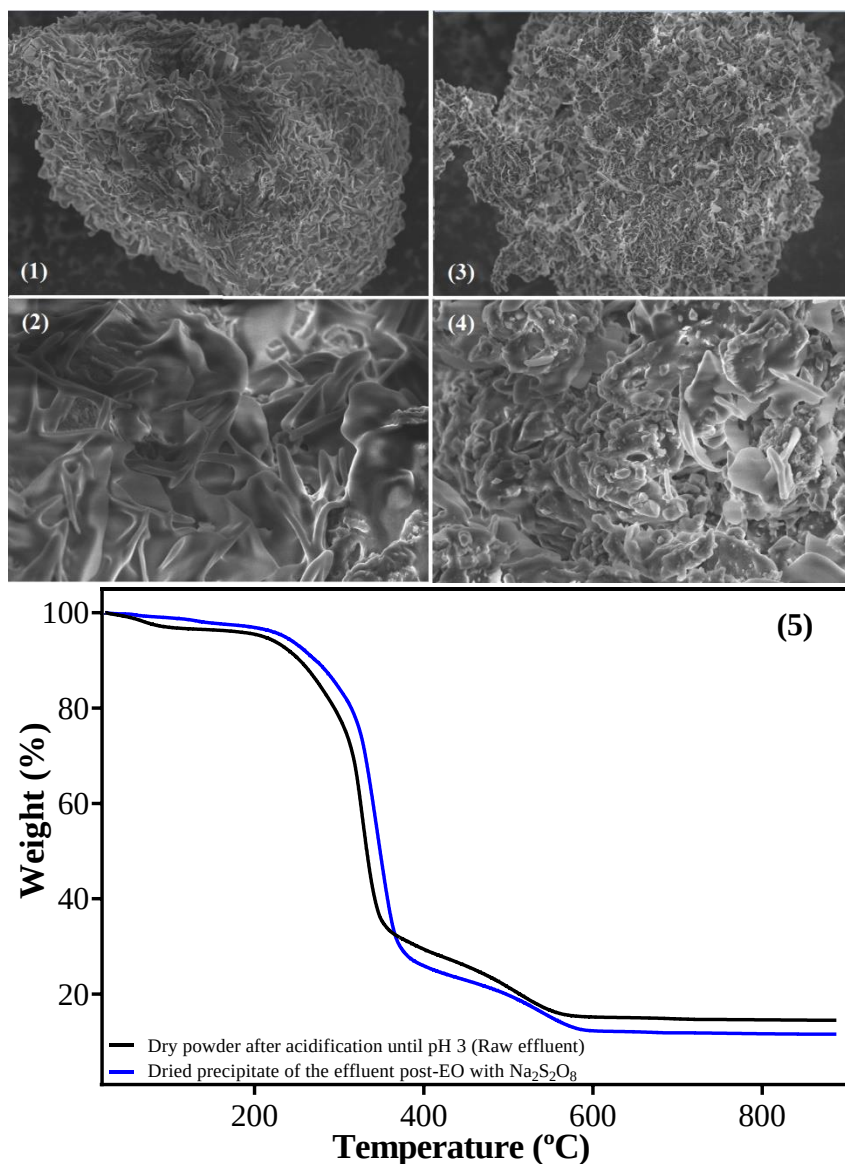


Fig. 5. SEM micrographs of the precipitates after pH correction to 3 (1 and 2), and also after treatment with Na₂S₂O₈ as supporting electrolyte (3 and 4); and thermogravimetric analysis of the powders (5). (Magnifications: 1 and 3 – 500x; 2 and 4 – 5000x).

However, the EDS analysis shows some differences in the composition of the powders (Table 2). The precipitate after treatment with Na₂S₂O₈ reveals the presence of some metals on the surface of the structure, which can be the reason for the few differences shown in the SEM images with the increased magnification of 5000x, and also in the TG lines decay. Few amounts of mercury, chromium, and copper appear in the precipitate only after treatment probably because they were dissolved in solution in very small amounts, inconspicuous by the previous metals analysis.

Table 2. Precipitates' analysis

Energy Dispersive Spectroscopy (normalized wt. %)		
Element	Precipitates from raw effluent (pH 3)	After treatment with Na₂S₂O₈ as an electrolyte
Carbon	66.59	44.17
Oxygen	18.78	26.97
Nitrogen	12.79	9.56
Silicon	6.37	1.71
Sulfur	0.18	5.81
Sodium	-	10.96
Phosphorus	-	0.04
Copper	-	0.36
Fluorine	0.09	0.17
Mercury	-	0.14
Chromium	-	0.01

The analysis of XRD patterns (Fig. 6) shows a highly noisy baseline possible throughout the incorporation of a lot of impurities during the precipitation, which can be the reason why the calculation does not converge and the difficulty to achieve a satisfactory Rietveld refinement with FullProf and Crystallography Open Database (COD). Some of these impurities in the precipitate after treatment with sodium persulphate, besides the metals already cited, are the considerable amount of sodium and the increment in oxygen and sulphur molecules, perceived by the EDS analysis, due to the addition of the Na₂S₂O₈ salt. However, based on the literature and the previous group's work [14], besides the SEM-EDS analysis, it is clear that the precipitates are formed basically of silicates with different phases' composition and crystal systems.

To the best of our knowledge, the presence of these high amounts of silicates in BS effluents is not investigated in the literature, and there is a lack of information regarding the harmful of these compounds in high concentrations in water and wastewater.

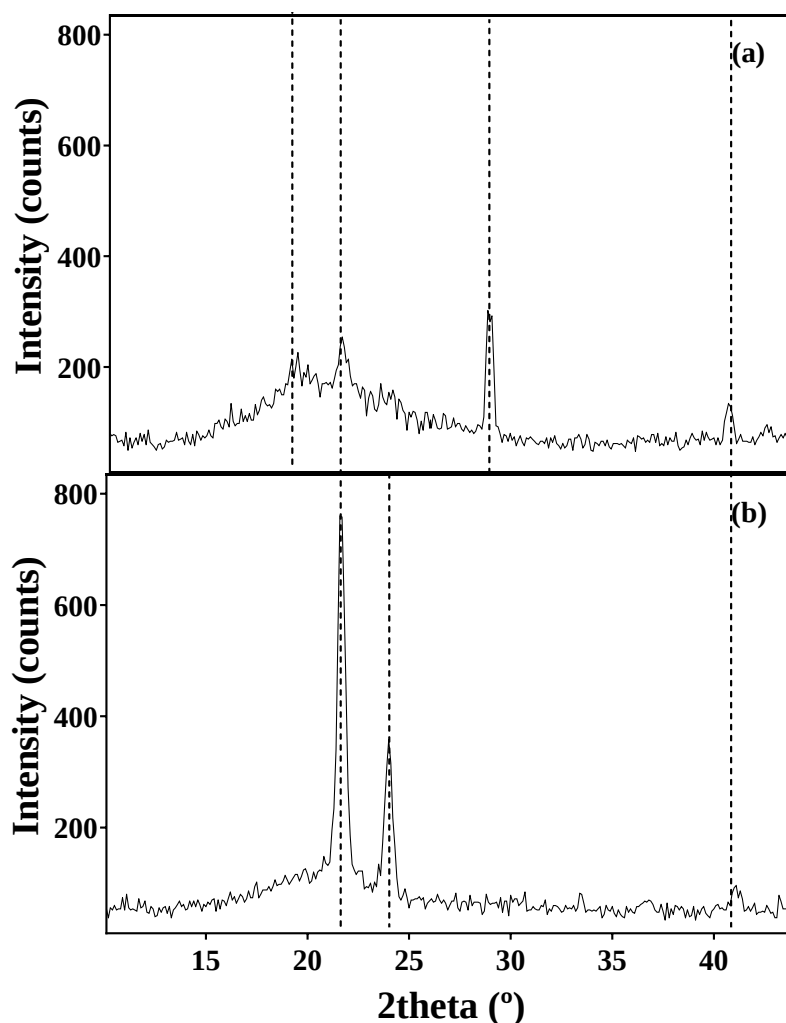


Figure 6. XRD patterns of the raw BS effluent precipitates after pH correction to 3 (a), and after treatment with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as supporting electrolyte (b), with the indication of the identified phases (Dashed lines: Silicates).

4. Conclusions

This work was focused on providing an efficient alternative to the effluent of BS through the use of sulphate-based electrochemical processes, before its disposal in the urban sewage system. By the study of some of these processes, using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as a supporting electrolyte shows to be unfeasible due to a decrease of pH to very acidic values (close to 2), and UVC irradiation shows no improvement in COD abatement. It probably is due to the use a real effluent that influence in the effect of matrix. Thus, Na_2SO_4 proved to be the best option to guarantee good efficiency in the removal of organics allied to lesser energy consumption. For this, 0.04 M of Na_2SO_4 with a j of 10 mA cm^{-2} was used, achieving 58% of COD removal, with a cost of 0.52

kWh m^{-3} , while the j of 30 mA cm^{-2} with the same amount of electrolytes attains 55%, a very close value, but with costs more than four times higher (2.26 kWh m^{-3}).

The characterization of the effluent also shows a high concentration of silicate species in suspension, due to the presence of silicon in the cosmetics industry. The treatment proposed by this work, however, guarantees wastewater discharge with much lesser turbidity, at a neutral pH, and at a cheap energy cost. Further investigation regarding the presence of the metals and other compounds in the effluent is recommended, besides a deeper understanding of the causes of low efficiency of UVC irradiation.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

Financial supports from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil) (306323/2018-4, 312595/2019-0, 439344/2018-2, 315879/2021-1, 409196/2022-3, 408110/2022-8), and from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Brazil), FAPESP 2014/50945-4 and 2019/13113-4, are gratefully acknowledged. I.S.B. acknowledges the posdoctoral fellowships awarded by CNPq ((bolsa Pós-Doutorado Júnior (PDJ) - 152760/2022-9).

5. REFERENCES

- [1] J. Wang, S. Wang, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review, *J Environ Manage.* 182 (2016) 620–640. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>.
- [2] A. Zakari-Jiya, C. Frazzoli, C.N. Obasi, B.B. Babatunde, K.C. Patrick-Iwuanyanwu, O.E. Orisakwe, Pharmaceutical and personal care products as emerging environmental contaminants in Nigeria: A systematic review, *Environ Toxicol Pharmacol.* 94 (2022) 103914. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.etap.2022.103914>.
- [3] E. Archer, B. Petrie, B. Kasprzyk-Hordern, G.M. Wolfaardt, The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters, *Chemosphere.* 174 (2017) 437–446. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.101>.
- [4] L.M. Madikizela, C. Rimayi, S. Khulu, S. Ncube, L. Chimuka, Chapter 10 - Pharmaceuticals and personal care products, in: T. Dalu, N.T. Tavengwa (Eds.), *Emerging Freshwater Pollutants*, Elsevier, 2022: pp. 171–190. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822850-0.00009-0>.
- [5] C.A. Martínez-Huitle, I. Sirés, M.A. Rodrigo, Editorial overview: Electrochemical technologies for wastewater treatment with a bright future in the forthcoming years to benefit of our society, *Curr Opin Electrochem.* 30 (2021) 100905. <https://doi.org/10.1016/J.COELEC.2021.100905>.
- [6] Y.-H. Choi, H.J. Kim, J.R. Sohn, J.H. Seo, Occupational exposure to VOCs and carbonyl compounds in beauty salons and health risks associated with it in South Korea, *Ecotoxicol Environ Saf.* 256 (2023) 114873. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114873>.
- [7] M. Evtyugina, E.D. Vicente, A.M. Vicente, T. Nunes, F. Lucarelli, G. Calzolari, S. Nava, C. Blanco-Alegre, A.I. Calvo, A. Castro, R. Fraile, F. Oduber, M. Cerqueira, C.A. Alves, Air quality and particulate matter speciation in a beauty salon and surrounding outdoor environment: Exploratory study, *Atmos Pollut Res.* 12 (2021) 101174. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101174>.
- [8] H. Arfaeinia, S. Dobaradaran, M. Mahmoodi, S. Farjadfard, M. Tahmasbizadeh, M. Fazlzadeh, Urinary profile of PAHs and related compounds in women working in beauty salons, *Science of The Total Environment.* 851 (2022) 158281. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158281>.
- [9] A.N. Baghani, R. Rostami, H. Arfaeinia, S. Hazrati, M. Fazlzadeh, M. Delikhoon, BTEX in indoor air of beauty salons: Risk assessment, levels and factors influencing their concentrations, *Ecotoxicol Environ Saf.* 159 (2018) 102–108. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.044>.
- [10] C. Kaikiti, M. Stylianou, A. Agapiou, TD-GC/MS analysis of indoor air pollutants (VOCs, PM) in hair salons, *Chemosphere.* 294 (2022) 133691. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133691>.
- [11] A. de Azevedo Gonçalves, D.B. de Matos, D.G. Galvão, Á.S. Lima, E.B. Cavalcanti, Treatment of beauty salon effluents using advanced oxidative electrochemical processes with boron-doped diamond anode, *J Environ Chem Eng.* 10 (2022) 108376. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108376>.
- [12] S. Maifadi, S.D. Mhlanga, E.N. Nxumalo, M.M. Motsa, A.T. Kuvarega, Carbon nanotube embedded ultrafiltration membranes for the treatment of rapid granular multimedia prefiltered beauty hair salon and municipal wastewater, *Sep Purif Technol.* 267 (2021) 118618. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.118618>.
- [13] M.A. Nkansah, F. Opoku, J.H. Ephraim, D.D. Wemegah, L.P.M. Tetteh, Characterization of Beauty Salon Wastewater from Kwame Nkrumah University of Science and Technology, Kumasi, Ghana, and Its Surrounding Communities, *Environ Health Insights.* 10 (2016) 1470–154. <https://doi.org/10.4137/EHI.S40360>.

- [14] G., França Vieira, I.D., Barbosa Segundo, J.E., Lima Santos, A.D., Gondim, E.V., dos Santos, C.A., Martínez-Huitle, Electro-oxidation of wastewater from a beauty salon: the influence of electrolyte type in the removal of organic load and energy consumption, *Process Safety and Environmental Protection*. in press (2023).
- [15] German Institute for Standardization, DIN EN ISO 7887:2012-04, Wasserbeschaffenheit - Untersuchung und Bestimmung der Färbung, (2012).
- [16] I. Abdulgani, F. Escalona-Durán, D.M. de Araújo, E. v. dos Santos, I.D. Barbosa Segundo, C.A. Martínez-Huitle, The role of saline-related species in the electrochemical treatment of produced water using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 910 (2022) 116163. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2022.116163>.
- [17] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water, *Appl Catal B*. 328 (2023) 122430. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2023.122430>.
- [18] X. Xia, F. Zhu, J. Li, H. Yang, L. Wei, Q. Li, J. Jiang, G. Zhang, Q. Zhao, A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism, *Front Chem*. 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.592056>.
- [19] K.C. Araújo, E. V. dos Santos, P. V. Nidheesh, C.A. Martínez-Huitle, Fundamentals and advances on the mechanisms of electrochemical generation of persulfate and sulfate radicals in aqueous medium, *Curr Opin Chem Eng*. 38 (2022) 100870. <https://doi.org/10.1016/J.COCHE.2022.100870>.
- [20] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr Pollut Rep*. 1 (2015) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- [21] I.D. Barbosa Segundo, F.C. Moreira, T.F.C.V. Silva, A.D. Weblar, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Development of a treatment train for the remediation of a hazardous industrial waste landfill leachate: A big challenge, *Science of The Total Environment*. 741 (2020) 140165. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.140165>.
- [22] I.D. Barbosa Segundo, R.J.E. Martins, R.A.R. Boaventura, T.F.C.V. Silva, F.C. Moreira, V.J.P. Vilar, Finding a suitable treatment solution for a leachate from a non-hazardous industrial solid waste landfill, *J Environ Chem Eng*. 9 (2021) 105168. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105168>.
- [23] D. Montanaro, R. Lavecchia, E. Petrucci, A. Zuorro, UV-assisted electrochemical degradation of coumarin on boron-doped diamond electrodes, *Chemical Engineering Journal*. 323 (2017) 512–519. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.129>.
- [24] J. Lee, U. von Gunten, J.-H. Kim, Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks, *Environ Sci Technol*. 54 (2020) 3064–3081. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07082>.
- [25] X. Ao, W. Liu, Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide, *Chemical Engineering Journal*. 313 (2017) 629–637. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.089>.
- [26] M. Panizza, G. Cerisola, Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chem Rev*. 109 (2009) 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>.
- [27] S.O. Ganiyu, E. Vieira dos Santos, E.C. Tossi de Araújo Costa, C.A. Martínez-Huitle, Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) as alternative treatment techniques for carwash wastewater reclamation, *Chemosphere*. 211 (2018) 998–1006. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.044>.
- [28] J.C.O. da Silva, A.M.S. Solano, I.D. Barbosa Segundo, E.V. dos Santos, C.A. Martínez-Huitle, D.R. da Silva, Achieving Sustainable Development Goal 6 Electrochemical-Based Solution for Treating Groundwater Polluted by Fuel Station, *Water (Switzerland)*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/w14182911>.

- [29] A. Gallego-Schmid, R.R.Z. Tarpani, Life cycle assessment of wastewater treatment in developing countries: A review, *Water Res.* 153 (2019) 63–79. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2019.01.010>.

7 CONCLUSÕES FINAIS

A caracterização e a estratégia de tratamento do efluente da BS neste trabalho podem ser um importante aliado dos governos públicos para proporcionar melhores políticas de saneamento da água. A carga orgânica presente neste tipo de efluente é comparável à dos efluentes industriais devido à presença de alto teor de matéria orgânica, e também à presença de oligoelementos como metais, além de alta cor e turbidez. Assim, o estudo de estratégias de tratamento desse tipo de efluente é necessário para promover o lançamento de águas menos poluídas na rede pública de esgoto.

A elevada presença de silício no efluente, demonstrada pela análise dos precipitados, comprova que este elemento é muito utilizado na indústria cosmética, mas poucos esforços em relação a este problema estão disponíveis na literatura.

O NaCl como eletrólito junto com uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} alcança melhor eficiência em termos de remoção de DQO (70%) e consumo de energia ($0,019 \text{ kWh m}^{-3}$), sem necessidade de ajuste de pH antes da descarga e apresentando um efluente com menos cor e turbidez que os tratados com Na_2SO_4 nas mesmas condições. Além disso, as necessidades energéticas poderiam ser diminuídas se a estratégia de descontaminação aqui proposta utilizasse energia renovável como painéis fotovoltaicos (Ganiyu et al., 2020, Ganiyu e Martínez-Huitile, 2020). Recomenda-se uma investigação mais aprofundada sobre a toxicidade e um estudo aprofundado da presença de metais e outros compostos no efluente.

No caso do nível doméstico, os lavatórios da BS são um dos equipamentos que mais consomem água. A quantidade típica de água utilizada no ciclo de lavagem do cabelo é de 6 L para cada pessoa. Na maioria das vezes, a composição do efluente da BS é semelhante à relatada na Tabela 1. Portanto, poderíamos pensar em usar água em circuito fechado, essas espécies nocivas devem ser retiradas da água e depois disso, a água de limpeza poderia ser reutilizada. Então, um dispositivo descentralizado de tratamento de água de pequena escala baseado na abordagem baseada em OE de diamante pode ser considerado uma “tecnologia de tratamento de ponto de uso” (como já proposto pelo nosso grupo para efluentes de máquinas de lavar (dos Santos et al., 2018)). Um diagrama tecnológico relacionado ao dispositivo eletroquímico descentralizado poderia ser planejado onde o OE deveria ser conduzido em meio neutro adicionando pequenas quantidades de NaCl, então, também deveriam ser necessárias unidades de acidificação e filtração (ver esquema de proposta na Fig. 10). Esses elementos podem ser considerados consumíveis que poderão ser facilmente substituídos pelos usuários. Porém, fatores como as concentrações de NaCl utilizadas como mediadores devem ser considerados para evitar a produção de compostos tóxicos. Possíveis alternativas poderiam ser exploradas para minimizar

estes problemas, promovendo o desenvolvimento de uma unidade de tratamento de água descentralizada de OE mais fácil dentro das estações de lavagem da BS, que é ligada/desligada durante os ciclos de lavagem dos cabelos.

Este trabalho teve como foco fornecer uma alternativa eficiente ao efluente de BS através da utilização de processos eletroquímicos à base de sulfato, antes de seu descarte na rede de esgoto urbano. Pelo estudo de alguns destes processos, a utilização de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como eletrólito de suporte mostra-se inviável devido à diminuição do pH para valores muito ácidos (próximos de 2), e a irradiação UVC não mostra nenhuma melhoria na redução da DQO. Provavelmente se deve ao uso de um efluente real que influencia no efeito da matriz. Assim, o Na_2SO_4 mostrou-se a melhor opção para garantir boa eficiência na remoção de orgânicos aliado ao menor consumo de energia. Para isso foi utilizado 0,04 M de Na_2SO_4 com j de 10 mA cm^{-2} , obtendo 58% de remoção de DQO, com custo de $0,52 \text{ kWh m}^{-3}$, enquanto o j de 30 mA cm^{-2} com a mesma quantidade de eletrólitos chega a 55%, valor muito próximo, mas com custos mais de quatro vezes superiores ($2,26 \text{ kWh m}^{-3}$).

A caracterização do efluente também mostra elevada concentração de espécies de silicatos em suspensão, devido à presença de silício na indústria cosmética. O tratamento proposto por este trabalho, porém, garante o lançamento de efluentes com muito menor turbidez, com pH neutro e com custo energético barato. Recomenda-se uma investigação mais aprofundada sobre a presença de metais e outros compostos no efluente, além de uma compreensão mais profunda das causas da baixa eficiência da irradiação UVC.

PERSPECTIVAS

Realização de análises específicas para quantificação de espécies cloradas que são formadas no decorrer das reações com o uso de cloreto de sódio como eletrólito, além de análises de toxicidade e da demanda biológica de oxigênio (DBO) das amostras dos efluentes de salão de beleza.

REFERÊNCIAS

A. ANGLADA, A. URTIAGA, I. ORTIZ, D. MANTZAVINOS, E. DIAMADOPOULOS, **Water Res.** 45 (2011) 828–838.

A. CHISVERT, P. MIRALLES, A. SALVADOR, Hair dyes in cosmetics: regulatory aspects and analytical methods, in: *Analysis of Cosmetic Products*, **Second Edition**, Elsevier B. V., 2018, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63508-2.00008-4>.

A. KOTRONAROU, M. R. HOFFMANN, Catalytic autoxidation of hydrogen sulfide in wastewater, **Environmental Science & Technology**, 25 (1991) 1153-1160.

A. SÁNCHEZ-CARRETERO, C. SÁEZ, P. CAÑIZARES, M.A. RODRIGO, Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses, **Chemical Engineering Journal**, 166 (2011) 710-714.

A. URTIAGA, A. SORIANO, J. CARRILLO-ABAD, BDD anodic treatment of 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA), Evaluation of operating variables and by-product formation, **Chemosphere**. 201 (2018) 571–577, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.027>.

A.D. WEBLER, F.C. MOREIRA, M.W.C. DEZOTTI, C.F. MAHLER, I.D.B. SEGUNDO, R.A.R. BOAVENTURA, V.J.P. VILAR, Development of an integrated treatment strategy for a leather tannery landfill leachate, **Waste Management**, 89 (2019) 114-128.

A.F. ISMAIL, K.C. KHULBE, T. MATSUURA, Chapter 8 - RO Membrane Fouling, in: A.F. Ismail, K.C. Khulbe, T. Matsuura (Eds.) *Reverse Osmosis*, Elsevier, 2019, pp. 189-220.

A.V. SANTOS, L.H.D. ANDRADE, M.C.S. AMARAL, L.C. LANGE, Integration of membrane separation and Fenton processes for sanitary landfill leachate treatment, **Environmental Technology**, 40 (2019) 2897-2905.

ABNT. Associação Brasileira de Normas técnicas, NBR ISO 14001. Sistema de gestão ambiental – Requisitos com orientações para uso. Rio de Janeiro. ABNT, 2015.
acidic solution, **Environmental Science & Technology**, 11 (1977) 61-66.

AKASH, S., SIVAPRAKASH, B., RAJAMOHAN, N., PANDIYAN, C.M., Vo, D.V.N., 2022b. Pesticide pollutants in the environment—A critical review on remediation techniques, mechanism and toxicological impact. **Chemosphere** 301, 134754. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134754>.

AL MAYYAH, A., AL-ASADI, H.A.A., 2018. Advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater

AL-TOHAMY, R., ALI, S.S., LI, F., OKASHA, K.M., MAHMOUD, Y.A.G., ELSAMAHY, T., JIAO, H., FU, Y., SUN, J., 2022. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** 231, 113160 <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.

AMMAR HB, BEN BRAHIM M, ABDELHÉDI R, SAMET Y: Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation. **Separ Purif Technol** 2016, 157:9–16, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.027>.

AMOR, C., RODRÍGUEZ-CHUECA, J., FERNANDES, J.L., DOMÍNGUEZ, J.R., LUCAS, M.S., PERES, J.A., 2019. Winery wastewater treatment by sulphate radical based advanced oxidation processes (SR-AOP): thermally vs UV-assisted persulphate activation. **Process Saf. Environ. Protect.** 122, 94e101.

B. PETRIE, R. BARDEN, B. KASPRZYK-HORDERN, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, **Water Res.** 72 (2014) 3–27, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>.

B.A. WOLS, C.H.M. HOFMAN-CARIS, D.J.H. HARMSSEN, E.F. BEERENDONK, Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂, **Water Res.** 47 (2013) 5876–5888.

BADMUS, K.O., TIJANI, J.O., MASSIMA, E., PETRIK, L., 2018. Treatment of persistent organic pollutants in wastewater using hydrodynamic cavitation in synergy with advanced oxidation process. **Environ. Sci. Pollut. Control Ser.** 25, 7299–7314. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1171-z>. Bagal, M.V., Gogate, P.R., 2014. Wastewater

BAGAL, M.V., GOGATE, P.R., 2014. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: a review. **Ultrason. Sonochem.** 21, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.009>.

BAGASTYO AY, HIDAYATI AS, HERUMURTI W, NURHAYATI E: Application of boron-doped diamond, Ti/IrO₂, and Ti/Pt anodes for the electrochemical oxidation of landfill leachate biologically pretreated by moving bed biofilm reactor. **Water Sci Technol** 2021, 83:1357–1368, <https://doi.org/10.2166/wst.2021.060>.

BALUCHOVÁ S, DA_NHEL A, DEJMKOVÁ H, OSTATNÁ V, FOJTA M, SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ K: Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – a review. **Anal Chim Acta** 2019, 1077:30–66, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.05.041>.

BAÑUELOS, J.A., GARCÍA-RODRÍGUEZ, O., EL-GHENYMY, A., RODRÍGUEZ-VALADEZ, F.J., GODÍNEZ, L.A., BRILLAS, E., 2016. Advanced oxidation treatment of malachite green dye using a low cost carbon-felt air-diffusion cathode. **J. Environ. Chem. Eng.** 4, 2066e2075.

BARTOLOMEU, M., NEVES, M.G.P.M.S., FAUSTINO, M.A.F., ALMEIDA, A., 2018. Wastewater chemical contaminants: remediation by advanced oxidation processes. **Photochem. Photobiol. Sci.** 17, 1573–1598. <https://doi.org/10.1039/C8PP00249E>.

BAYAT, M., JAVANBAKHT, V., ESMAILI, J., 2018. Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye. **Int. J. Biol. Macromol.** 116, 607–619 .

BELTRAN, F.J., REY, A., 2017. Solar or UVA-visible photocatalytic ozonation of water contaminants. **Molecules** 22, 1177. <https://doi.org/10.3390/molecules22071177>.

BILIŃSKA, L., GMUREK, M., LEDAKOWICZ, S., 2016. Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs–Biodegradability, toxicity and cost assessment. **Chem. Eng. J.** 306, 550–559. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.100>.

BOCZKAJ, G., FERNANDES, A., MAKÓ'S, P., 2017. Study of different advanced oxidation processes for wastewater treatment from petroleum bitumen production at basic pH. **Ind. Eng. Chem. Res.** 56, 8806–8814. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01507>.

BOCZKAJ, G., GAŁOŁ, M., KLEIN, M., PRZYJAZNY, A., 2018. Effective method of treatment of effluents from production of bitumens under basic pH conditions using hydrodynamic cavitation aided by external oxidants. **Ultrason. Sonochem.** 40, 969–979. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.04.010>.

BODHIPAKSHA, L.C., SHARPLESS, C.M., CHIN, Y.P., MACKAY, A.A., 2017. Role of effluent organic matter in the photochemical degradation of compounds of wastewater origin. **Water Res.** 110, 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.016>.

BRASIL, Resolução CONAMA - Resolução n.001, de 23 de janeiro de 1986; Resolução n.005, de 5 de agosto de 1993; Resolução n. 357, de 18 de março de 2005; Resolução n.128, de 24 de novembro de 2006. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 01 out. 2001, **Ministério do Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res01/res28301.html>>. Acesso em: 11 de nov. de 2012.

BRASIL, Resolução do CONSEMA n. 128/2006, **Secretaria da Saúde e Meio Ambiente/RS**. Disponível em: <<http://www.aquaflot.com.br/legislacao.html>>. Acesso em: 11 de nov. de 2012. Brasil. Lei nº 16383, de 22 de outubro de 2015. Salão de Beleza – Requisitos de boas práticas na prestação de serviços, Brasília, DF, 2015.

BRILLAS, E. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166 – 167, p. 603-643, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308003718>> Acesso em: 2 de março de 2016.

BRILLAS, E: Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. **J Clean Prod** 2021, 290:125841, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125841>.

BRITO CN, FERREIRA MB, DE MOURA SANTOS ECM, LÉON JLL, GANIYU SO, MARTÍNEZ-HUITLE CA: Electrochemical degradation of Azo-dye Acid Violet 7 using BDD anode: effect of flow reactor configuration on cell hydrodynamics and dye removal efficiency. **J Appl Electrochem** 2018, 48:1321–1330, <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1257-4>.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

BUTHIYAPPAN, A., AZIZ, A.R.A., DAUD, W.M.A.W., 2015. Degradation performance and cost implication of UV-integrated advanced oxidation processes for wastewater treatments. **Rev. Chem. Eng.** 31, 263–302. <https://doi.org/10.1515/revce-2014-0039>.

C. AMOR, E.D. TORRES-SOCÍAS, J.A. PERES, M.I. MALDONADO, I. OLLER, S. MALATO, M.S. LUCAS, Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation

combined with Fenton and solar photo-Fenton processes, **Journal of Hazardous Materials**, 286 (2015) 261-268.

C. BOLDUC, J. SHAPIRO, Hair care products: waving, straightening, conditioning, and coloring, Clin. **Dermatol.** 19 (4) (2001) 431–436.

C. BOXALL, G.H. KELSALL, Hypochlorite Electrogenation. 2. Thermodynamics and Kinetic-model of the Anode Reaction Layer, **Symposium on Electrochemical Engineering and the Environment**Institution of Chemical Engineers, Rugby, United Kingdom, 1992, pp. 59-70.

C. ESPINOZA-CISTERNAS, R. SALAZAR, Chapter 15 - Application of Electrochemical Processes for Treating Effluents From Landfill Leachate as Well as the Agro and Food Industries, in: C.A. MARTÍNEZ-HUITLE, M.A. RODRIGO, O. Scialdone (Eds.) **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**, **Butterworth-Heinemann**, 2018, pp. 393-419.

C.A. DAMALAS, I.G. ELEFTHEROHORINOS, Pesticide Exposure, Safety Issues, and Risk Assessment Indicators. **Int. J. Env. Res. Public Health** 8 (2011)1402–1419.

C.D.N. BRITO, D.M. DE ARAÚJO, C.A. MARTÍNEZ-HUITLE, M.A. RODRIGO, Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp³/sp² ratio, **Electrochem. Commun.** 55 (2015) 34–38, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.03.013>.

C.E. BARRERA-DÍAZ, P. BALDERAS-HERNÁNDEZ, B. BILYEU, Chapter 3 - Electrocoagulation: Fundamentals and Prospectives, in: C.A. MARTÍNEZ-HUITLE, M.A. RODRIGO, O. Scialdone (Eds.) **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**, **Butterworth-Heinemann**, 2018, pp. 61-76.

CAKO, E., GUNASEKARAN, K.D., SOLTANI, R.D.C., BOCZKAJ, G., 2020. Ultrafast degradation of brilliant cresyl blue under hydrodynamic cavitation based advanced oxidation processes (AOPs). **Water Resour. Indust.** 24, 100134 <https://doi.org/10.1016/j.wri.2020.100134>.

CANDIA-ONFRAY C, ESPINOZA N, SABINO DA SILVA EB, TOLEDO-NEIRA C, ESPINOZA LC, SANTANDER R, GARCÍA V, SALAZAR R: Treatment of winery wastewater by anodic oxidation using BDD electrode. **Chemosphere** 2018, 206:709–717, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.175>.

CARRERA-CEVALLOS JV, PRATO-GARCIA D, ESPINOZA-MONTERO PJ, VASQUEZ-MEDRANO R: Electro-oxidation of a commercial formulation of glyphosate on boron-doped diamond electrodes in a pre-pilot-scale single-compartment cell. **Water Air Soil Pollut** 2021, 232, <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04941-z>.

CAVALCANTI, R. E. *et al.* The effect of type of self-assembled system and pH on the efficiency of corrosion inhibition of carbon-steel surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 10, p. 1308–1315, out. 2013.

CESARO, A., NADDEO, V., BELGIORNO, V., 2013. Wastewater treatment by combination of advanced oxidation processes and conventional biological systems. **J. Biorem. Biodegrad.** 4, 1–8. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000208>.

CHAPLIN, B. P., 2014. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, 16(6), 1182–1203. <https://doi.org/10.1039/c3em00679d>

CHÁVEZ, A.M., GIMENO, O., REY, A., PLIEGO, G., OROPESA, A.L., _ALVAREZ, P.M., BELTRÁN, F.J., 2019. Treatment of highly polluted industrial wastewater by means of sequential aerobic biological oxidation-ozone based AOPs. **Chem. Eng. J.** 361, 89e98.

CHEN W, DONG J, ZHOU S, ZHANG C, FU D: Electrochemical mineralization of 1-naphthol and 2-naphthol using borondoped diamond anodes: factor analysis and mechanisms study. **J Electroanal Chem** 2019, 850:113399, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113399>.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**. v. 38, p. 11–41. 2004. Disponível em: <<http://repository.ust.hk/ir/Record/1783.1-21696>>Acesso em: 15 de fev. 2014

CHEN, M., REN, L., QI, K., LI, Q., LAI, M., LI, Y., LI, X., WANG, Z., 2020. Enhanced removal of pharmaceuticals and personal care products from real municipal wastewater using an electrochemical membrane bioreactor. **Bioresour. Technol.** 311, 123579 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123579>.

CHEN, X.-H., HUANG, Y.-H., LÜ, H., MO, C.-H., XIANG, L., FENG, N.-X., ZHAO, H.-M., LI, H., LI, Y.-W., CAI, Q.-Y., 2022. Plant-scale hyperthermophilic composting of sewage sludge shifts bacterial community and promotes the removal of organic pollutants. **Bioresour. Technol.** 347, 126702 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126702>.

CHERNICHARO, C. A. L. et al. Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte: **Projeto PROSAB**, 2001.

COMMINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**. v.25, pp. 23–28. 1995.

COMMINELLIS, C., KAPALKA, A., MALATO, S., PARSONS, S. A., POULIOS, I., & MANTZAVINOS, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 83(6), 769–776.

COMMINELLIS, CHRISTOS, & CHEN, G. (2010). ELECTROCHEMISTRY FOR THE ENVIRONMENT. NEW YORK: SPRINGER, 2015. Benito, A., Penadé, A., Lliberia, J. L., & Gonzalez-Olmos, R. (2017). Degradation pathways of aniline in aqueous solutions during electro-oxidation with BDD electrodes and UV/H₂O₂ treatment. **Chemosphere**, 166, 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.105>

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho **CONAMA**.

D. BHAGAWAN, S. POODARI, N. CHAITANYA, S. RAVI, Y.M. RANI, V. HIMABINDU, S. VIDYAVATHI, Industrial solid waste landfill leachate treatment using electrocoagulation and biological methods, **Desalination and Water Treatment**, 68 (2017) 6.

D. KANAKARAJU, B.D. GLASS, M. OELGEMÖLLER, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, **Journal of Environmental Management**, 219 (2018) 189–207.

D. KUROUSKI, R.P. VAN DUYNE, In situ detection and identification of hair dyes using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), **Anal. Chem.** 87 (2015) 2901–2906.

D. PATEL, S. NARAYANA, B. KRISHNASWAMY, Trends in use of hair dye: a cross-sectional study, **Int. J. Trichol.** 5 (2013) 140–143.

D.A. ARMSTRONG, R.E. HUIE, W.H. KOPPENOL, S.V. LYMAR, G. MERÉNYI, P. NETA, B. RUSCIC, D.M. STANBURY, S. STEENKEN, P. WARDMAN, Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals (IUPAC Technical Report), **Pure Appl. Chem.**, 87 (2015) 1139–1150.

D.B. MIKLOS, R. HARTL, P. MICHEL, K.G. LINDEN, J.E. DREWES, U. HÜBNER, UV/H₂O₂ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents, **Water Res.** 136 (2018) 169–179.

D.B. MIKLOS, W.-L. WANG, K.G. LINDEN, J.E. DREWES, U. HÜBNER, Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOrC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation. **Chemical Engineering Journal** 362 (2019) 537–547 545

D.C. HARRIS, Exploring Chemical Analysis, 4rd edition, **W. H. Freeman and Company**, New York, 2009.

D.R. LIDE, handbook of chemistry and physics, 84th edition, CRC PRESS, **BOCA RATON**, 2004.

DA SILVA, S.W., KLAUCK, C.R., SIQUEIRA, M.A., BERNARDES, A.M., 2015. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. **J. Hazard Mater.** 282, 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.014>.

DAVIS, J., BAYGENTS, J.C., FARRELL, J., 2014. Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes. **Electrochim. Acta** 150, 68e74.

DEGHLES, A., KURT, U., 2016. Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. **Chem. Eng. Process.** 104, 43–50 .

DENG, Y., ZHAO, R., 2015. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. Current Pollut. Reports 1, 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>. **Desalination and Water Treatment**, 68 (2017) 6.

DEVI, P., DAS, U., DALAI, A.K., 2016. In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Sci. Total Environ.** 571, 643–657. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.032>.

DEWIL, R., MANTZAVINOS, D., POULIOS, I., RODRIGO, M.A., 2017. New perspectives for advanced oxidation processes. **J. Environ. Manag.** 195, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>.

DEZOTTI, M. Curso de “Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos” oferecido pelo Programa de Engenharia Química da **COPPE/UFRJ**, de 4 de maio a 30 de setembro de 1998.

DHAKA, S., KUMAR, R., LEE, S., KURADE, M.B., JEON, B.-H., 2018. Degradation of ethyl paraben in aqueous medium using advanced oxidation processes: efficiency evaluation of UVC supported oxidants. **J. Clean. Prod.** 180, 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.197>.

DHARUPANEEDI, S.P., NATARAJ, S.K., NADAGOUDA, M., REDDY, K.R., SHUKLA, S.S., AMINABHAVI, T.M., 2019. Membrane-based separation of potential emerging pollutants. **Separ. Purif. Technol.** 210, 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.003>.

DIVYAPRIYA G, NIDHEESH PV: Electrochemically generated sulfate radicals by boron doped diamond and its environmental applications. **Curr Opin Solid State Mater Sci** 2021, 25:100921, <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100921>.

DOMINGUEZ CM, OTURAN N, ROMERO A, SANTOS A, OTURAN MA: Lindane degradation by electrooxidation process: effect of electrode materials on oxidation and mineralization kinetics. **Water Res** 2018, 135:220–230, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.037>.

DOS SANTOS EV, SENA SFM, DA SILVA DR, FERRO S, DE BATTISTI A, MARTÍNEZ-HUITLE CA: Scale-up of electrochemical oxidation system for treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Environ Sci Pollut Res** 2014, 21:8466–8475, <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2779-x>.

DU X, OTURAN MA, ZHOU M, BELKESSA N, SU P, CAI J, TRELLU C, MOUSSET E: Nanostructured electrodes for electrocatalytic advanced oxidation processes: from materials preparation to mechanisms understanding and wastewater treatment applications. **Appl Catal B Environ** 2021, 296, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120332>.

DURÁN FE, DE ARAÚJO DM, DO NASCIMENTO BRITO C, SANTOS EV, GANIYU SO, MARTÍNEZ-HUITLE CA: Electrochemical technology for the treatment of real washing machine effluent at pre-pilot plant scale by using active and non-active anodes. **J Electroanal Chem** 2018, 818:216–222, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.029>.

E. FILLOUX, W. GERNJAK, H. GALLARD, J.P. CROUE, E.M. CUERDA-CORREA, M. ALEXANDRE-FRANCO, G. FERNÁNDEZ, Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview, **Water**, 12 (2019) 102.

ENNOURI, R., LAVECCHIA, R., ZUORRO, A., ELAOUD, S., PETRUCCI, E., 2020. Degradation of chloramphenicol in water by oxidation on a boron-doped diamond electrode under UV irradiation. **J. Water Process Eng.** 41, 101995.

ESPINOZA LC, HENRÍQUEZ A, CONTRERAS D, SALAZAR R: Evidence for the production of hydroxyl radicals at boron-doped diamond electrodes with different sp³/sp² ratios and its relationship with the anodic oxidation of aniline. **Electrochem Commun** 2018, 90:30–33, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.03.007>.

F. BOWERS, Characterizing Beauty Salon Wastewater for the Purpose of Regulating Onsite Disposal Systems, **New Jersey Department of Environmental Protection Division of Water Quality**, 2002.

F. HABER, J. WEISS, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, **Mathematical and Physical Sciences**, 147 (1934) 332-351.

F.C. MOREIRA, R.A.R. BOAVENTURA, E. BRILLAS, V.J.P. VILAR, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202 (2017) 217-261.

F.J. BELTRAN, Ozone–UV radiation–hydrogen peroxide oxidation technologies, in: M.A. Tarr (Ed.) *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, pp. 1-77.

F.L. SOUZA, M. ZOUGAGH, C. S'AEZ, P. CAÑIZARES, A. RÍOS, M.A. RODRIGO, Electrochemically-based hybrid oxidative technologies for the treatment of micropollutants in drinking water, *Chem. Eng. J.* 414 (2021) 128531, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128531>.

FARHAT, A., KELLER, J., TAIT, S., RADJENOVIC, J., 2015. Removal of persistent organic contaminants by electrochemically activated sulfate. *Environ. Sci. Technol.* 49, 14326e14333.

FEDOROV, K., DINESH, K., SUN, X., SOLTANI, R.D.C., WANG, Z., SONAWANE, S., BOCZKAJ, G., 2021. Synergistic effects of hybrid advanced oxidation processes (AOPs) based on hydrodynamic cavitation phenomenon—a review. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134191>, 134191.

FERNANDES, A., MAKÓ'S, P., WANG, Z., BOCZKAJ, G., 2020. Synergistic effect of TiO₂ photocatalytic advanced oxidation processes in the treatment of refinery effluents. *Chem. Eng. J.* 391, 123488 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123488>.

FIA, F. R. L.; MATOS, A. T.; BORGES, A.C.; MOREIRA, D. A.; FIA R.; JÚNIOR, V. E. Remoção de compostos fenólicos em reatores anaeróbios de leito fixo com diferentes materiais suporte. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 30, n. 6, p. 1079-1086, 2010.

FLORES N, CABOT PL, CENTELLAS F, GARRIDO JA, RODRÍGUEZ RM, BRILLAS E, SIRÉS I: 4-Hydroxyphenylacetic acid oxidation in sulfate and real olive oil mill wastewater by electrochemical advanced processes with a boron-doped diamond anode. *J Hazard Mater* 2017, 321:566–575, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.057>.

FREIRE, R. S. F.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quím. Nova*, v. 23, n. 4, 2012.

FRONTISTIS Z, ANTONOPOULOU M, VENIERI D, KONSTANTINOI I, MANTZAVINOS D: Boron-doped diamond oxidation of amoxicillin pharmaceutical formulation: statistical evaluation of operating parameters, reaction pathways and antibacterial activity. *J Environ Manag* 2017, 195:100–109, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.035>.

FRONTISTIS Z, MANTZAVINOS D, MERIÇ S: Degradation of antibiotic ampicillin on boron-doped diamond anode using the combined electrochemical oxidation - sodium persulfate process. **J Environ Manag** 2018, 223:878–887, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.099>.

G. DEL MORO, A. MANCINI, G. MASCOLO, C. DI IACONI, Comparison of UV/H₂O₂ based AOP as an end treatment or integrated with biological degradation for treating landfill leachates, **Chemical Engineering Journal**, 218 (2013) 133-137.

G. SHARMA, A. KUMAR, S. SHARMA, M. NAUSHAD, R. PRAKASH DWIVEDI, Z.A. ALOTHMAN, G.T. MOLA, Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review, **Journal of King Saud University - Science**, 31 (2019) 257-269.

G.G. BESSEGATO, J.C. DE SOUZA, J.C. CARDOSO, M.V.B. ZANONI, Assessment of several advanced oxidation processes applied in the treatment of environmental concern constituents from a real hair dye wastewater, **J. Environ. Chem. Eng.** 6 (2018) 2794–2802, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.041>.

G.M. BROWN, B. GU, The Chemistry of Perchlorate in the Environment, in: B. Gu, J.B. Coates (Eds.) Perchlorate. Environmental Occurrence, **Interactions and Treatment**, Chapter 2, Springer, New York, United States, 2006, pp. 17-47.

GAĞOL, M., PRZYJAZNY, A., BOCZKAJ, G., 2018. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation—a review. **Chem. Eng. J.** 338, 599–627. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>.

GAĞOL, M., SOLTANI, R.D.C., PRZYJAZNY, A., BOCZKAJ, G., 2019. Effective degradation of sulfide ions and organic sulfides in cavitation-based advanced oxidation processes (AOPs). **Ultrason. Sonochem.** 58, 104610 <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.027>.

GANIYU SO, MARTÍNEZ-HUITLE CA, OTURAN MA: Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. **Curr. Opin. Electrochem.** 2021, 27:100678, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678>.

GANIYU SO, MARTÍNEZ-HUITLE CA: Nature, mechanisms and reactivity of electrogenerated reactive species at thin-film boron-doped diamond (BDD) electrodes during electrochemical wastewater treatment. **Chem Electro Chem** 2019, 6: 2379–2392, <https://doi.org/10.1002/celc.201900159>.

GANIYU, S.O., DOS SANTOS, E.V., DE ARAÚJO COSTA, E.C.T., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., 2018. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) as alternative treatment techniques for carwash wastewater reclamation. **Chemosphere** 211, 998–1006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.044>.

GAO X, LI W, MEI R, ZHU C, ZHOU B, MA L, WEI Q, LIU T: Effect of the B₂H₆/CH₄/H₂ ratios on the structure and electrochemical properties of boron-doped diamond electrode in the electrochemical oxidation process of azo dye. **J Electroanal Chem** 2019, 832:247–253, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.11.009>.

GARCIA-SEGURA S, KELLER J, BRILLAS E, RADJENOVIC J: Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode

as tertiary treatment. **J Hazard Mater** 2015, 283:551–557, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.003>.

GARCIA-SEGURA S, OCON JD, CHONG MN: Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — a review. **Process Saf Environ Protect** 2018, 113:48–67, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>.

GARCIA-SEGURA, S., BRILLAS, E., 2017. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 31, 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>.

GARRIDO-CARDENAS, J.A., ESTEBAN-GARCÍA, B., AGÜERA, A., S´ANCHEZ-P´EREZ, J.A., MANZANO- AGUGLIARO, F., 2019. Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends. **Int. J. Environ. Res. Publ. Health** 17, 170. <https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>.

GEORGE, J.S., RAMOS, A., SHIPLEY, H.J., 2015. Tanning facility wastewater treatment: analysis of physicochemical and reverse osmosis methods. **J. Environ. Chem. Eng.** 3, 969e976.

GHANBARI, F., HASSANI, A., WACŁAWEK, S., WANG, Z., MATYSZCZAK, G., LIN, K.Y.A., DOLATABADI, M., 2021. Insights into paracetamol degradation in aqueous solutions by ultrasound-assisted heterogeneous electro-Fenton process: key operating parameters, mineralization and toxicity assessment. **Separ. Purif. Technol.** 266, 118533 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118533>.

GIORDANO, G. **Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa pra controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de efluentes.** Niterói – RJ, 1999. 137 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais, Universidade Federal Fluminense 1999. Disponível em: <http://www.uff.br/cienciaambiental/disertacoes.htm>. Acesso em: 29 set 2009.

GOGATE, P.R., PATIL, P.N., 2015. Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes. **Ultrason. Sonochem.** 25, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.016>.

GOMEZ-RUIZ B, GÓMEZ-LAVÍN S, DIBAN N, BOITEUX V, COLIN A, DAUCHY X, URTIAGA A: Efficient electrochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant. **Chem Eng J** 2017, 322:196–204, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.040>.

GONDI, R., KAVITHA, S., YUKESH KANNAH, R., PARTHIBA KARTHIKEYAN, O., KUMAR, G., KUMAR TYAGI, V., RAJESH BANU, J., 2022. Algal-based system for removal of emerging pollutants from wastewater: **A review. Bioresour. Technol.** 344, 126245 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126245>.

GONZAGA IMD, MORATALLA A, EGUILUZ KIB, SALAZAR-BANDA GR, CAÑIZARES P, RODRIGO MA, SAEZ C: Influence of the doping level of boron-doped diamond anodes on the removal of penicillin G from urine matrixes. **Sci Total Environ** 2020, 736, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139536>.

GRASSI, MARCO TADEU. As águas do planeta Terra, **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição Especial, p. 31-40, 2001.

GUERRA-RODRÍGUEZ, S., RODRÍGUEZ, E., SINGH, D., RODRÍGUEZ-CHUECA, J., 2018. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: **a review**. **Water** **10**, 1828. <https://doi.org/10.1016/0.3390/w10121828>.

H. TOMIYASU, H. FUKUTOMI, G. GORDON, Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, **Inorganic Chemistry**, 24 (1985) 2962-2966.

H. WANG, M. PARK, H. LIANG, S. WU, I.J. LOPEZ, W. JI, G. LI, S.A. SNYDER, Reducing ultrafiltration membrane fouling during potable water reuse using pre-ozonation, **Water Research**, Volume 125, 15 November 2017, Pages 42-51

H. -Y. SHU, H. -J. FAN, M. -C. CHANG, W.-P. Hsieh, Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps, **Journal of Hazardous Materials**, 129 (2006) 73-79.

H. ZOLLINGER, Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments, 3rd revised ed., VCH and Wiley-VCH, Zurich, Switzerland/Weinheim, **Germany**, 2003.

HAMADA, T., MIYAZAKI, Y., 2004. Reuse of carwash water with a cellulose acetate ultrafiltration membrane aided by flocculation and activated carbon treatments. **Desalination** 169, 257e267.

HANSON, N.W. Part 1. Standardized methods of Analysis. In: Official, standardized and recommended methods of analysis. 2.ed. London: **Society for Analytical Chemistry**, 1973. p. 323-327, 383-389.

HE Y, HUANG W, CHEN R, ZHANG W, LIN H, LI H: Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: mechanism, kinetics and utilization rate. **Separ Purif Technol** 2015, 156:124–131, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.036>.

HE Y, LIN H, GUO Z, ZHANG W, LI H, HUANG W: Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. **Separ Purif Technol** 2019, 212:802–821, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.056>.

HEIM C, RAJAB M, GRECO G, GROSSE S, DREWES JE, LETZEL T, HELMREICH B: Fate of diclofenac and its transformation and inorganic by-products in different water matrices during electrochemical advanced oxidation process using a borondoped diamond electrode. **Water** 2020;12, <https://doi.org/10.3390/W12061686>.

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes. **Wat. Sci. Tech.**, v.33, p.67-73, 1996.

HOANG NT, NGUYEN XC, LE PC, JUZSAKOVA T, CHANG SW, NGUYEN DD: Electrochemical degradation of pesticide Padan 95SP by boron-doped diamond electrodes: the role of operating parameters. **J. Environ. Chem. Eng.** 2021, 9, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105205>.

HUDAIB, B., AL-SHAWABKEH, A.F., OMAR, W., AL-ZOUBI, H., ABU-ZURAYK, R., 2021. Removal of high-concentration sulfate ions from industrial wastewater using low-cost modified Jordanian kaolin. **J. Chem.** 27503, 1–8. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27503>.

I. SÁNCHEZ-MONTES, J.F. PÉREZ, C. SÁEZ, M.A. RODRIGO, P. CÁNIZARES, J.M. AQUINO, Assessing the performance of electrochemical oxidation using DSA® and BDD anodes in the presence of UVC light, **Chemosphere** 238 (2020) 124575, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124575>.

I. SIRÉS, E. BRILLAS, M.A. OTURAN, M.A. RODRIGO, M. PANIZZA, Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. **A review, Environ. Sci. Pollut. Res.** 21 (14) (2014) 8336–8367, <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>.

I. SIRÉS, J.A. GARRIDO, R.M. RODRÍGUEZ, E. BRILLAS, N. OTURAN, M.A. OTURAN, Catalytic behavior of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007) 382–394.

I. TAMURA, K. KAGOTA, Y. YASUDA, S. YONEDA, J. MORITA, N. NAKADA, Y. KAMEDA, K. KIMURA, N. TATARAZAKO, H. YAMAMOTO, Ecotoxicity and screening level ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents: triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and p-thymol, **J. Appl. Toxicol.** 33 (2013) 1222–1229, <https://doi.org/10.1002/jat.2771>.

I.A. IKE, K.G. LINDEN, J.D. ORBELL, M. DUKE, Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes, **Chem. Eng. J.** (2018).

IGHALO, J.O., KURNIAWAN, S.B., IWUOZOR, K.O., ANIAGOR, C.O., AJALA, J.O., OBA, S.N., IWUCHUKWU, F.U., AHMADI, S., IGWEGBE, C.A., 2022a. A review of treatment technologies for the mitigation of the toxic environmental effects of acid mine drainage (AMD). **Process Saf. Environ. Prot.** 157, 35–38 .

IGWEGBE, C.A., ONUKWULI, O.D., IGHALO, J.O., UMEMBAMALU, C.J., ADENIYI, A.G., 2021. Comparative analysis on the electrochemical reduction of colour, COD and turbidity from municipal solid waste leachate using aluminium, iron and hybrid electrodes. **Sustain. Water Resour. Manag.** 7 (3), 39 .

INCE, N.H., 2018. Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination. **Ultrason. Sonochem.** 40, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.009>.

ISMAIL, G.A., SAKAI, H., 2021. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere** 291, 132906. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132906>.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd ed. ISCO-2. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, **In Situ Chemical Oxidation Team**, 2005.

IWUOZOR, K.O., IGHALO, J.O., OGUNFOWORA, L.A., ADENIYI, A.G., IGWEGBE, C.A., 2021c. An empirical literature analysis of adsorbent performance for methylene blue uptake from aqueous media. **J. Environ. Chem. Eng.** 9 (4), 105658 .

J. HOIGNÉ, H. BADER, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II: Dissociating organic compounds, **Water Res.**, 17 (1983) 185-194.

J. PILLAI, Flocculants and Coagulants: The Keys to Water and Waste Management in Aggregate Production, **Estadísticas de la Industria Química**, 12-04.

J. WANG, R. ZHUAN, Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview, **Science of The Total Environment**, 701 (2020) 135023.

J. YANG, Hair care cosmetics, in: Cosmetic Science and Technology: **Theoretical Principles and Applications** 601–615, 2017, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00036-7>.

J.A. KHAN, X. HE, N.S. SHAH, H.M. KHAN, E. HAPESHI, D. FATTA-KASSINOS, D.D. DIONYSIOU, Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and HSO_5^- , **Chem. Eng. J.** 252 (2014) 393–403.

J.C. ESPÍNDOLA, V.J.P. VILAR, Innovative light-driven chemical/catalytic reactors towards contaminants of emerging concern mitigation: A review, **Chemical Engineering Journal**, 394 (2020) 124865.

J.H. BAXENDALE, J.A. WILSON, The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, **Transactions of the Faraday Society**, 53 (1957) 344-356.

J. -J. AARON, M. OTURAN, New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media. Environmental applications, **Turkish Journal of Chemistry**, 25 (2001) 509-520.

J.M. BRAUSCH, G.M. RAND, A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity, **Chemosphere** 82 (11) (2011) 1518–1532, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.018>.

JAYAKUMAR, V., GOVINDARADJANE, S., RAJAMOCHAN, N., RAJASIMMAN, M., 2022. Biosorption potential of brown algae, *Sargassum polycystum*, for the removal of toxic metals, cadmium and zinc. **Environ. Sci. Pollut. Control Ser.** 29 (28), 41909–41922. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15185-7>.

JUTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2575-2594, 2000. Disponível em: <<http://www.ecaa.ntu.edu.tw/weifang/ebook/electrolysis/waste%20treatment/electrochemical%20approaches%20to%20environmental%20problems%20in%20the%20process%20industry.pdf>> Acesso em: 09 de fevereiro de 2015.

K. FEDOROV, K. DINESH, K. SUN, R.D.C. SOLTANI, Z. WANG, S. SONAWANE, G. BOCZKAJ, Synergistic effects of hybrid advanced oxidation processes (AOPs) based on hydrodynamic cavitation phenomenon – a review, **Chem. Eng. J.** 432 (2022), 134191, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134191>.

K. KÜMMERER, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges - a review, **J. Environ. Manage.** 90 (2009) 2354–2366.

K. SCOTT, WATER PURIFICATION, in: K. Scott (Ed.) Handbook of Industrial Membranes, Elsevier Science, **Amsterdam**, 1995, pp. 521-572.

K. G. LINDEN, C.M. SHARPLESS, S. ANDREWS, K. ATASI, V. KORATEGERE, M. STEFAN, I.M. Suffet, Innovative UV technologies to oxidize organic and organoleptic chemicals, **Water Environ. Res. Found.** (2005).

K. -H. KIM, E. KABIR, S.A. JAHAN, The use of personal hair dye and its implications for human health, **Environ. Int.** 89 (2016) 222–227.

K.P. SHARMA, S. SHARMA, SUBHASINI SHARMA, P.K. SINGH, S. KUMAR, R. GROVER, P.K.SHARMA, A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests, **Chemosphere** 69 (2007) 48–54.

KAPALKA, A.; FÓT,I G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry.** v. 38, p. 7–16. 2008. Disponível em: http://download.springer.com/static/pdf/222/art%253A10.1007%252Fs10800-007-93656.pdf?auth66=1423587916_ee6a2258a77dcc52da9f3661851e90f5&ext=.pdf Acesso em: 4 de dez. 2014.

KOHL, C. A. ; SILVA, C. S. S. . Classificaçãodos resíduos gerados por salões de beleza. In: 9º Fórum Internacional de resíduos sólidos, 2018, Porto Alegre. **Anais do 9º Fórum Internacional de resíduos sólidos**, 2018. v. Anais.

KOKKINOS, P., VENIERI, D., MANTZAVINOS, D., 2021. Advanced oxidation processes for water and wastewater viral disinfection. A systematic review. **Food Environ. Virology** 13, 283–302. <https://doi.org/10.1007/s12560-021-09481-1>.

KRÝSA, J., MANTZAVINOS, D., PICHAT, P., POULIOS, I., 2018. Advanced oxidation processes for water/wastewater treatment. **Environ. Sci. Pollut. Control Ser.** 25, 34799–34800. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3411-2>.

KUMAR VAIDYANATHAN, V., VENKATARAMAN, S., SENTHIL KUMAR, P., SRI RAJENDRAN, D., SAIKIA, K., KARANAM RATHANKUMAR, A., CABANA, H., VARJANI, S., 2022. Mycoremediation of lignocellulosic biorefinery sludge: A reinvigorating approach for organic contaminants remediation with simultaneous production of lignocellulolytic enzyme cocktail. **Bioresour. Technol.** 351, 127012 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127012>.

KUMAR, M., NGASEPAM, J., DHANGAR, K., MAHLKNECHT, J., MANNA, S., 2022b. Critical review on negative emerging contaminant removal efficiency of wastewater treatment systems: Concept, consistency and consequences. **Bioresour. Technol.** 352, 127054 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127054>.

KUMAR, M.S., SONAWANE, S.H., BHANVASE, B.A., BETHI, B., 2018. Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). **J. Water Proc. Eng.** 23, 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.04.004>.

KUMAR, R., KIM, T.H., BASAK, B., PATIL, S.M., KIM, H.H., AHN, Y., YADAV, K.K., CABRAL- PINTO, M.M.S., JEON, B.-H., 2022c. Emerging approaches in lignocellulosic biomass pretreatment and anaerobic bioprocesses for sustainable biofuels production. **J. Clean. Prod.** 333, 130180.

KUMAR, V., BANSAL, V., MADHAVAN, A., KUMAR, M., SINDHU, R., AWASTHI, M.K., BINOD, P., SARAN, S., 2022a. Active pharmaceutical ingredient (API) chemicals: a critical review of current biotechnological approaches. **Bioengineering** 13 (2), 4309–4327. <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2031412>.

KWON G, BHATNAGAR A, WANG H, KWON EE, SONG H. A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar. **J Hazard Mater** 2020;April:123242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123242>.

L. MALAEB, G.M. AYOUB, Reverse osmosis technology for water treatment: **State of the art review, Desalination**, 267 (2011) 1-8.

L. VARANASI, E. COSCARELLI, M. KHAKSARI, L.R. MAZZOLENI, D. MINAKATA, Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, Hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes, **Water Res.** 135 (2018) 22–30.

L.-C. CHIANG, J.-E. CHANG, T.-C. WEN, Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, **Water Research**, 29 (1995) 671-678.

L.H. CLARKE, A. KOROTCHENKO, Shades of grey: to dye or not to dye one's hair in later life, **Ageing Soc.** 30 (2010) 1011–1026.

LAMSAL, R., WALSH, M.E., GAGNON, G.A., 2011. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. **Water Res.** 45, 3263–3269. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.038>.

LAN Y, COETSIER C, CAUSSERAND C, GROENEN SERRANO K: On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode. **Electrochim Acta** 2017, 231:309–318, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.160>.

LATA, S., SIDDHARTH, 2021. Sustainable and eco-friendly approach for controlling industrial wastewater quality imparting succour in water-energy nexus system. **Energy Nexus** 3, 100020. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2021.100020>.

LEE CH, LEE ES, LIM YK, PARK KH, PARK HD, LIM DS: Enhanced electrochemical oxidation of phenol by boron-doped diamond nanowire electrode. **RSC Adv** 2017, 7:6229–6235, <https://doi.org/10.1039/c6ra26287b>.

LI X, LI H, LI M, LI C, SUN D, LEI Y, YANG B: Preparation of a porous boron-doped diamond/Ta electrode for the electrocatalytic degradation of organic pollutants. **Carbon N. Y.** 2018, 129:543–551, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.052>.

LI, H., SHANG, H., YANG, Z., SHEN, W., AI, Z., ZHANG, L., 2017. Oxygen vacancy associated surface fenton chemistry: surface structure dependent hydroxyl radicals generation and substrate dependent reactivity. **Environ. Sci. Technol.** 51, 5685–5694.

LI, H., ZHU, X., & NI, J. (2011). Comparison of electrochemical method with ozonation, chlorination and monochloramination in drinking water disinfection. **Electrochimica Acta**, 56(27), 9789–9796.

LIU M, DONG J, SHEN Y, ZHANG C, FU D: Electrochemical mineralization of uric acid with boron-doped diamond electrode: factor analysis and degradation mechanism. **Chemosphere** 2019, 236:124358, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124358>.

LIU, C.S.; SHIH, K.; SUN, C. X.; WANG, F., Oxidative degradation of Propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 507–512, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711014094>> Acesso em: 10 de janeiro de 2015.

LIU, J., SONG, Y., TANG, M., LU, Q., ZHONG, G., 2020. Enhanced dissipation of xenobiotic agrochemicals harnessing soil microbiome in the tillage-reduced rice-dominated agroecosystem. **J. Hazard. Mater.** 398, 122954 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122954>.

LODDO, V., BELLARDITA, M., RODA, G.C., PALMISANO, L., PARRINO, F., 2020. Water depollution by advanced oxidation technologies. In: **Sustainable Green Chemical Processes and Their Allied Applications**, pp. 501–537. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3>.

LOOS G, SCHEERS T, VAN EYCK K, VAN SCHEPDAEL A, ADAMS E, VAN DER BRUGGEN B, CABOOTER D, DEWIL R: Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode. **Separ Purif Technol** 2018, 195:184–191, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.009>.

LUTZE, H.V., KERLIN, N., SCHMIDT, T.C., 2015. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate. **Water Res.** 72, 349e360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.006>.

M. A. P, MA H, SABATINO S, GALIA A, SCIALDONE O: Electrochemical treatment of real wastewater. Part 1: effluents with low conductivity. **Chem Eng J** 2018, 336:133–140, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.046>.

M. LLOMPART, M. CELEIRO, T. DAGNAC, Microwave-assisted extraction of pharmaceuticals, personal care products and industrial contaminants in the environment, **TrAC Trends Anal. Chem.** 116 (2019) 136–150, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.029>.

M. MALAKOOTIAN, A. SHAHESMAEILI, M. FARAJI, H. AMIRI, S. SILVA MARTINEZ, Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices: **A systematic review and meta-analysis**, **Process Safety and Environmental Protection**, 134 (2020) 292-307.

M. NIHEMAITI, D.B. MIKLOS, U. HÜBNER, K.G. LINDEN, J.E. DREWES, J.-P. CROUÉ, Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/H₂O₂ and UV/PDS, **Water Res.** 145 (2018) 487–497.

M. P. RAYAROTH, C.T. ARAVINDAKUMAR, N.S. SHAH, G. BOCZKAJ, Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a

serious environmental issue: a review, **Chem. Eng. J.** 430 (2022), 133002, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133002>.

M. PANIZZA, C.A. MARTINEZ-HUITLE, Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode, **Chemosphere**, 90 (2013) 1455-1460.

M. PANIZZA, G. CERISOLA, Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, **Chemical Reviews**, 109 (2009) 6541-6569.

M. SILLANPÄÄ, M. SHESTAKOVA, Chapter 2 - Electrochemical Water Treatment Methods, in: M. Sillanpää, M. Shestakova (Eds.) *Electrochemical Water Treatment Methods*, **Butterworth-Heinemann** 2017, pp. 47-130.

M. VEPSÄLÄINEN, M. SILLANPÄÄ, Chapter 1 - Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters, in: M. Sillanpää (Ed.) *Advanced Water Treatment*, **Elsevier**, 2020, pp. 1-78.

M.A. NKANSAH, F. OPOKU, J.H. EPHRAIM, D.D. WEMEGAH, L.P.M. TETTEH, Characterization of beauty salon wastewater from Kwame Nkrumah University of Science and Technology, Kumasi, Ghana, and its surrounding communities, **Environ. Health Insights** 10 (2016) 147–154.

M.J. WATTS, K.G. LINDEN, Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water, **Water Res.** 41 (2007) 2871–2878.

M.R. HOFFMANN, Kinetics and mechanism of oxidation of hydrogen sulfide by hydrogen peroxide in acidic solution, **Environmental Science & Technology**, 11 (1977) 61-66.

MAHY, J.G., WOLFS, C., VREULS, C., DROT, S., DIRCKS, S., BOERGERS, A., TUERK, J., HERMANS, S., LAMBERT, S.D., 2021. Advanced oxidation processes for waste water treatment: from laboratory-scale model water to on-site real waste water. **Environ. Technol.** 42, 3974–3986. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1797894>.

MAIFADI, SEBABATSO; MHLANGA, SABELO DALTON; NXUMALO, EDWARD NDUMISO; MOTSA, MACHAWE MXOLISI; KUVAREGA, ALEX TAWANDA. Analysis and pretreatment of beauty hair salon wastewater using a rapid granular multimedia filtration system. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 33, 18 nov. 2019.

MANSOURI, L., JELLALI, S., AKROUT, H., 2019. Recent advances on advanced oxidation process for sustainable water management. **Environ. Sci. Pollut. Control Ser.** 26, 18939–18941. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05210-1>.

MANTZAVINOS, D., POULIOS, I., PINTAR, A., 2017. Advances and trends in advanced oxidation processes. **Environ. Sci. Pollut. Control Ser.** 24, 1061–1062. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8021-2>.

MAO, X. H.; WEI, L.; HONG, S.; ZHU, H.; LIN, A.; GAN, F. X. Enhanced electrochemical oxidation of phenol by introducing ferric ions and UV radiation. **Journal of Environmental Sciences**. v. 20, pp. 1386–1391, 2008.

MARKANDEYA, MOHAN, D., SHUKLA, S.P., 2022. Hazardous consequences of textile mill effluents on soil and their remediation approaches. **Clean. Eng. Technol.** 7, 100434.

MARTÍN DE VIDALES MJ, MILLÁN M, SÁEZ C, CAÑIZARES P, RODRIGO MA: Irradiated-assisted electrochemical processes for the removal of persistent pollutants from real wastewater. **Separ Purif Technol** 2017, 175:428–434, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.014>.

MARTINEZ EJ, ROSAS JG, GONZALEZ R, GARCIA D, GOMEZ X: Treatment of vinasse by electrochemical oxidation: evaluating the performance of boron-doped diamond (BDD)-based and dimensionally stable anodes (DSAs). **Int J Environ Sci Technol** 2018, 15:1159–1168, <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1487-8>.

MARTÍNEZ-HUITLE CA, BRILLAS E: A critical review over the electrochemical disinfection of bacteria in synthetic and real wastewaters using a boron-doped diamond anode. **Curr Opin Solid State Mater Sci** 2021, 25:100926, <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100926>.

MARTÍNEZ-HUITLE CA, PANIZZA M: Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Curr Opin Electrochem** 2018, 11:62–71, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.010>.

MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – TROPEN, Universidade Federal do Piauí, 2011.

MASOOD, Z., IKHLAQ, A., AKRAM, A., QAZI, U.Y., RIZVI, O.S., JAVAID, R., ALAZMI, A., MADKOUR, M., QI, F., 2022. Application of nanocatalysts in advanced oxidation processes for wastewater purification: challenges and future prospects. **Catalysts** 12 (7), 741. <https://doi.org/10.3390/catal12070741>.

MCBEATH ST, WILKINSON DP, GRAHAM NJD: Application of borondoped diamond electrodes for the anodic oxidation of pesticide micropollutants in a water treatment process: a critical review. **Environ. Sci. Water Res. Technol.** 2019, 5:2090–2107, <https://doi.org/10.1039/c9ew00589g>.

MEI R, WEI Q, ZHU C, YE W, ZHOU B, MA L, YU Z, ZHOU K: 3D macroporous boron-doped diamond electrode with interconnected liquid flow channels: a high-efficiency electrochemical degradation of RB-19 dye wastewater under low current. **Appl Catal B Environ** 2019, 245:420–427, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.074>.

MENA, E., REY, A., RODRÍGUEZ, E.M., BELTRÁN, F.J., 2017. Nanostructured CeO₂ as catalysts for different AOPs based in the application of ozone and simulated solar radiation. **Catal. Today** 280, 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.034>.

MIAO D, LIU T, YU Y, LI S, LIU G, CHEN Y, WEI Q, ZHOU K, YU Z, MA L: Study on degradation performance and stability of high temperature etching boron-doped diamond electrode. **Appl Surf Sci** 2020, 514, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146091>.

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

MIKLOS, D.B., WANG, W.L., LINDEN, K.G., DREWES, J.E., HÜBNER, U., 2019. Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOrC removal from

municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation. **Chem. Eng. J.** 362, 537e547.

MONTANARO D, LAVECCHIA R, PETRUCCI E, ZUORRO A: UV-assisted electrochemical degradation of coumarin on boron-doped diamond electrodes. **Chem Eng J** 2017, 323:512–519, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.129>.

MONTANARO, D., LAVECCHIA, R., PETRUCCI, E., ZUORRO, A., 2017. UV-assisted electrochemical degradation of coumarin on boron-doped diamond electrodes. **Chem. Eng. J.** 323, 512–519.

MORADI M, VASSEGHIAN Y, KHATAEE A, KOBYA M, ARABZADE H, DRAGOI EN: Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: **a comprehensive review. J Ind Eng Chem** 2020, 87:18–39, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.038>.

MORALES, U., ESCUDERO, C.J., RIVERO, M.J., ORTIZ, I., ROCHA, J.M., PERALTA-HERNANDEZ, J.M., 2018. Coupling of the electrochemical oxidation (EO-BDD)/photocatalysis (TiO₂-Fe-N) processes for degradation of acid blue. BR dye. **J. Electroanal. Chem.** 808, 180e188.

MORDA_CÍKOVÁ E, VOJS M, GRABICOVÁ K, MARTON M, MICHNIAK P, _REHÁ_CEK V, BO_RÍK A, GRABIC R, BRUNCKO J, MACKU_LAK T, VOJS STA_NOVÁ A: Influence of boron doped diamond electrodes properties on the elimination of selected pharmaceuticals from wastewater. **J Electroanal Chem** 2020, 862, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114007>.

MOSCOW, S., KAVINKUMAR, V., SRIRAMKUMAR, M., JOTHIVENKATACHALAM, K., SARAVANAN, P., RAJAMOHAN, N., VASSEGHIAN, Y., RAJASIMMAN, M., 2022. Impact of Erbium (Er) and Yttrium (Y) doping on BiVO₄ crystal structure towards the enhancement of photoelectrochemical water splitting and photocatalytic performance. **Chemosphere** 299, 134343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134343>.

MOUSSET E, WANG Z, OLVERA-VARGAS H, LEFEBVRE O: Advanced electrocatalytic pre-treatment to improve the biodegradability of real wastewater from the electronics industry — a detailed investigation study. **J Hazard Mater** 2018, 360:552–559, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.023>.

MUDDMANN T, HAUPT D, ENGELKE M, SIEVERS M, FISCHER A, KIEFER C, FILIP K, ZIELINSKI O, HICKMANN T, KUNZ U: Combination of magnetically actuated flexible graphite–polymer composite cathode and boron-doped diamond anode for electrochemical water softening or wastewater treatment. **Electrochim Acta** 2020, 354:136729, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136729>.

MURGOLO, S., DE CEGLIE, C., DI IACONI, C., MASCOLO, G., 2021. Novel TiO₂-based catalysts employed in photocatalysis and photoelectrocatalysis for effective degradation of pharmaceuticals (PhACs) in water: a short review. **Curr. Opin. Green Sustain. Chem.** 30, 100473 <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100473>.

MURUGANANDHAM, M., SURI, R.P.S., JAFARI, S., SILLANPÄÄ, M., LEE, G.J., WU, J.J., SWAMINATHAN, M., 2014. Recent developments in homogeneous advanced oxidation

processes for water and wastewater treatment. **Int. J. Photoenergy**. <https://doi.org/10.1155/2014/821674>, 2014.

MUZYKA K, SUN J, FERREIRA TH, LAN Y, ZHANG W, XU G: Borondoped diamond: current progress and challenges in view of electroanalytical applications. **Anal Methods** 2019, 11: 397–414, <https://doi.org/10.1039/c8ay02197j>.

N. AHMAD, S. MAITRA, B.K. DUTTA, F. AHMAD, Remediation of sulfidic wastewater by catalytic oxidation with hydrogen peroxide, **Journal of Environmental Sciences**, 21 (2009) 1735-1740.

N. BOLONG, A.F. ISMAIL, M.R. SALIM, T. MATSUURA, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, **Desalination** 239 (2009) 229–246, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>.

NATIONAL ENVIRONMENTAL COUNCIL, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, **Brazil**, 2011.

NIDHEESH PV, DIVYAPRIYA G, OTURAN N, TRELLU C, OTURAN MA: Environmental applications of boron-doped diamond electrodes: 1. Applications in water and wastewater treatment. **ChemElectroChem** 2019, 6:2124–2142, <https://doi.org/10.1002/celec.201801876>.

NIDHEESH PV, ZHOU M, OTURAN MA: An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere** 2018, 197:210–227, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69-72, 1998.

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

NOOR, S., ASHAR, A., TAJ, M.B., BHUTTA, Z.A., 2022. Advanced oxidation processes for remediation of persistent organic pollutants. In: *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*. **CRC Press**, pp. 203–212. <https://doi.org/10.1201/9781003165958>.

O. HORVÁTH, K.L. STEVENSON, Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds, **VCH**, New York, 1992.

OMUKU, P., ODIDIKA, C., OZUKWE, A., IWUOZOR, K., 2022. A comparative evaluation of rain water obtained from corrugated roofing sheets within Awka Metropolis, Anambra state. Iranian (Iranica) **J. Energy & Environ.** 13 (2), 134–140 .

ONU – **Organização das Nações Unidas**. Plataforma AGENDA 2030. <<http://www.agenda2030.org.br/ods/6/>> (accessed 22 March 2021).

ORTIZ, I., RIVERO, M.J., MARGALLO, M., 2019. Advanced oxidative and catalytic processes. In: *Sustainable Water and Wastewater Processing*. **Elsevier**, pp. 161–201. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816170-8.00006-5>.

OTURAN MA: Outstanding performances of the BDD film anode in electro-Fenton process: applications and comparative performance. **Curr Opin Solid State Mater Sci** 2021, 25:100925, <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100925>.

OTURAN, M.A., AARON, J.J., 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.

ÖZBAY _I, POLAT N: Electro-oxidation of woodworking wastewater by using boron-doped diamond electrode. **Int J Environ Anal Chem** 2020, <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1836173>.

P. BANERJEE, T. KUMAR DEY, S. SARKAR, S. SWARNAKAR, A. MUKHOPADHYAY, S. GHOSH, Treatment of cosmetic effluent in different configurations of ceramic UF membrane based bioreactor: Toxicity evaluation of the untreated and treated wastewater using catfish (*Heteropneustes fossilis*), *Chemosphere* 146 (2016) 133–144, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.004>.

P. NETA, R.E. HUIE, A.B. ROSS, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, **J. Phys. Chem. Ref. Data** 17 (1988) 1027. Fig. 5. Linear correlations between the photolysis indicator iopromide and UVA during UV/H₂O₂ and UV/PDS at different radical promoter doses (0.075–0.45 mM) (a), slope of correlation curves over oxidant dose for photolysis and radical indicators (slow reactivity with sulfate radicals: benzotriazole; fast reactivity with sulfate radicals: venlafaxine) (b).

P.C. FOLLER, R.T. BOMBARD, Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen, **Journal of Applied Electrochemistry**, 25 (1995) 613-627.

P.F. TEE, M.O. ABDULLAH, I.A.W. TAN, N.K.A. RASHID, M.A.M. AMIN, C. NOLASCO-HIPOLITO, K. BUJANG, Review on hybrid energy systems for wastewater treatment and bio-energy production, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 54 (2016) 235–246, <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.011>.

P.V. NIDHEESH, J. SCARIA, D.S. BABU, M.S. KUMAR, An overview on combined electrocoagulation-degradation processes for the effective treatment of water and wastewater, **Chemosphere**, 263 (2021) 127907.

PANDIAN, A.M.K., GOPALAKRISHNAN, B., RAJASIMMAN, M., RAJAMOCHAN, N., KARTHIKEYAN, C., 2021. Green synthesis of bio-functionalized nano-particles for the application of copper removal–characterization and modeling studies. **Environ. Res.** 197, 111140 <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111140>.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6541-6569, 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr9001319>> Acesso em: 5 de dezembro de 2014.

PATIL, P.N., GOGATE, P.R., 2015. Degradation of dichlorvos using hybrid advanced oxidation processes based on ultrasound. **J. Water Proc. Eng.** 8, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.10.012>.

PENG, J., ZHANG, S., HAN, Y., BATE, B., KE, H., CHEN, Y., 2022. Soil heavy metal pollution of industrial legacies in China and health risk assessment. **Sci. Total Environ.** 816, 151632 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151632>.

PEREIRA LA, COUTO AB, ALMEIDA DAL, FERREIRA NG: Singular properties of boron-doped diamond/carbon fiber composite as anode in Brilliant Green dye electrochemical degradation. **Diam Relat Mater** 2020, 103:107708, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107708>.

PÉREZ JF, LLANOS J, SÁEZ C, LÓPEZ C, CAÑIZARES P, RODRIGO MA: Treatment of real effluents from the pharmaceutical industry: a comparison between Fenton oxidation and conductive-diamond electro-oxidation. **J Environ Manag** 2017, 195:216–223, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.009>.

PIGNATELLO, J., OLIVEROS, E., MACKAY, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.** 36, 1–84.

PIRES, M. A. F.; COTRIM, M. E. B.; MARQUES, M. N.; BOHERE-MOREL, M. B. C.; MARTINS, E. A. J.; **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento.** 2001, 3, 127.

PRAVEEN, S., GOKULAN, R., PUSHPA, T.B., JEGAN, J., 2021. Techno-economic feasibility of biochar as biosorbent for basic dye sequestration. **J. Indian Chem. Soc.** 98 (8), 100107 .

PRIYADARSHINI, M., DAS, I., GHANGREKAR, M.M., BLANEY, L., 2022. Advanced oxidation processes: performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **J. Environ. Manag.** 316, 115295 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>.

R. SARAVANAN, F. GRACIA, A. STEPHEN, Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis, **Springer**, 2017, pp. 19–40.

R.S. DHODAPKAR, K.N. GANDHI, Pharmaceuticals and personal care products in aquatic environment: chemicals of emerging concern?, in: Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants, **Elsevier Inc.**, 2019 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00003-2>.

RADJENOVIC, J., FLEXER, V., DONOSE, B.C., SEDLAK, D.L., KELLER, J., 2013. Removal of the X-ray contrast media diatrizoate by electrochemical reduction and oxidation. **Environ. Sci. Technol.** 47, 13686e13694.

RADJENOVIC, J., PETROVIC, M., 2017. Removal of sulfamethoxazole by electrochemically activated sulfate: implications of chloride addition. **J. Hazard Mater.** 333, 242e249.

RAJESHWAR, K., IBANEZ, J.G. Applications of Ion Exchange Membranes: Electrodialysis. **Environmental Electrochemistry**, p.361-497, 1997.

RAJORIYA, S., CARPENTER, J., SAHARAN, V.K., PANDIT, A.B., 2016. Hydrodynamic cavitation: an advanced oxidation process for the degradation of bio-refractory pollutants. **Rev. Chem. Eng.** 32, 379–411. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0075>.

RAMTEKE, L.P., GOGATE, P.R., 2015. Treatment of toluene, benzene, naphthalene and xylene (BTNXs) containing wastewater using improved biological oxidation with pretreatment

using Fenton/ultrasound based processes. **J. Ind. Eng. Chem.** 28, 247–260. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.022>.

RASTOGI, A., AL-ABED, S.R., DIONYSIOU, D.D., 2009. Sulfate radical-based ferrouseperoxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. **Appl. Catal.**, B 85, 171e179.

REY, A., GARCÍA-MUÑOZ, P., HERNÁNDEZ-ALONSO, M.D., MENA, E., GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., BELTRÁN, F.J., 2014. WO₃-TiO₂ based catalysts for the simulated solar radiation assisted photocatalytic ozonation of emerging contaminants in a municipal wastewater treatment plant effluent. **Appl. Catal. B Environ.** 154, 274–284. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.035>.

RIBEIRO, A.R.L., MOREIRA, N.F., PUMA, G.L., SILVA, A.M., 2019. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. **Chem. Eng. J.** 363, 155–173. <https://doi.org/10.3390/membranes10120428>.

ROCHA, J.C., BARBIÉRI, R.S., CARDOSO, A.A., GRANER C.A.F. Agilização do processo de rotina analítica para a determinação da DQO (demanda química de oxigênio). **Química Nova**, v.13, p.200-201, 1990.

ROKESH, K., MOHAN, S.C., KARUPPUCHAMY, S., JOTHIVENKATACHALAM, K., 2018. Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO–Ag nanocomposite materials. **J. Environ. Chem. Eng.** 6, 3610–3620. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.023>.

ROUT PR, ZHANG TC, BHUNIA P, SURAMPALLI RY. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: a review. **Sci Total Environ** 2021; 753:141990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>.

RUIZ, E.J., ARIAS, C., BRILLAS, E., HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A., PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M., 2011. Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. **Chemosphere** 82, 495e501.

S. BOUAFIA-CHERGUI, N. OTURAN, H. KHALAF, M.A. OTURAN, Parametric study on the effect of the ratios [H₂O₂]/[Fe³⁺] and [H₂O₂]/[substrate] on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41, *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 45 (2010) 622-629.

S. GARCIA-SEGURA, J. KELLER, E. BRILLAS, J. RADJENOVIC, Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment, **J. Hazard. Mater.** 283 (2015) 551–557, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.003>.

S. GARCIA-SEGURA, J.D. OCON, M.N. CHONG, Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — **A review**, **Process Saf. Environ. Prot.** 113 (2018) 48–67, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>.

S. LIU, M. LIM, K. CHIANG, R. AMAL, R. FABRIS, C. CHOW, M. DRIKAS, A study on the removal of humic acid using advanced oxidation processes, **Separation Science and Technology**, 42 (2007) 1391-1404.

S. SAMSAMI, M. MOHAMADI, M.-H. SARRAFZADEH, E.R. RENE, M. FIROOZBAHR, Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, **Process Safety and Environmental Protection**, 143 (2020) 138-163.

S. WACŁAWEK, H.V. LUTZE, K. GRÜBEL, V.V.T. PADIL, M. ČERNÍK, D.D. DIONYSIOU, Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: **a review**, **Chem. Eng. J.** 330 (2017) 44–62.

S.A. DA FRANÇA, M.F. DARIO, V.B. ESTEVES, A.R. BABY, M.V.R. VELASCO, Types of hair dye and their mechanisms of action, **Cosmetics** 2 (2015) 110–126.

S.C. AMETA, Chapter 1 - Introduction, in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.) Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, **Academic Press**, 2018, pp. 1-12.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photo-degradation of organic pollutants in contaminated water. **Wat. Res.**, v.31, p.787-798, 1997.

SAHARAN, V.K., PINJARI, D.V., GOGATE, P.R., PANDIT, A.B., 2014. Advanced oxidation technologies for wastewater treatment: an overview. *Indust. Wastewater Treat. Recycl. Reuse* 141–191. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105306>.

SÁNCHEZ-MONTES, I., P´EREZ, F., S´AEZ, C., RODRIGO, A., CAÑIZARES, P., AQUINO, M., 2020. Assessing the performance of electrochemical oxidation using DSA® and BDD anodes in the presence of UVC light. **Chemosphere** 238, 124575. **Separ. Purif. Technol.**, 170 (2016), pp. 109-115

SERRANO, K. G. (2018). Indirect Electrochemical Oxidation Using Hydroxyl Radical, Active Chlorine, and Peroxodisulfate. **In Electrochemical Water and Wastewater Treatment** (pp. 133–164).

SERRANO, K., MICHAUD, P.A., COMNINELLIS, C., SAVALL, A., 2002. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. **Electrochim. Acta** 48, 431e436.

SGROI, M., SNYDER, S.A., ROCCARO, P., 2020. Comparison of AOPs at pilot scale: energy costs for micro-pollutants oxidation, disinfection by-products formation and pathogens inactivation. **Chemosphere** 128527.

SHARMA, J., MISHRA, I.M., KUMAR, V., 2015. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/ S₂O₈²⁻ oxidation systems. **J. Environ. Manag.** 156, 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.048>.

SHARMA, N.K., PHILIP, L., 2016. Combined biological and photocatalytic treatment of real coke oven wastewater. **Chem. Eng. J.** 295, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.031>.

SHI L, XU F, GAO J, YUEN M, SUN S, XU J, JIA K, ZUO D: Nanostructured boron-doped diamond electrode for degradation of the simulation wastewater of phenol. **Diam Relat Mater** 2020, 109, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108098>.

SHU, Z., BOLTON, J.R., BELOSEVIC, M., EL DIN, M.G., 2013. Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Water Res.** 30, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.045>.

SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – **Instituto de Química, USP**, 2007.

SINGH, A., UMMALYMA, S.B., SAHOO, D., 2020. Bioremediation and biomass production of microalgae cultivation in river water contaminated with pharmaceutical effluent. **Bioresour. Technol.** 307, 123233 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123233>.

SIRÉS, I. e BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: **A review Environment International Elsevier Ltd**, , 2012.

SIRÉS, I., BRILLAS, E., 2012. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: **a review. Environ. Int.** 40, 212 e 229.

SOLANO, A. M. S.; ARAÚJO C. K. C.; MELO, J. V.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. “Decontaminação of real textile industrial effluente by Strong oxidant espécies eletrogenerated on Diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology.” **Applied Catalysis B: Environmental**, 130-131, p. 112-120, 2013.

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.

SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, v.4, n.7, p.59-67, 2010.

SWAMINATHAN, M., MURUGANANDHAM, M., SILLANPAA, M., 2013. Advanced oxidation processes for wastewater treatment. **Int. J. Photoenergy**. <https://doi.org/10.1155/2013/683682>, 2013.

T. J. MAYS, A new classification of pore sizes, in: P.L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, N. Seaton (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, **Elsevier**, 2007, pp. 57-62.

T. T. TENG, S. SAN WONG, L. WEI LOW, Chapter 10 - Coagulation–Flocculation Method for the Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater, in: M. Fanun (Ed.) *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*, **Elsevier, Amsterdam**, 2014, pp. 239-259.

THAKUR, R.S., CHAUDHARY, R., SINGH, C., 2010. Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: **a review. J. Renew. Sustain. Energy** 2, 042701. <https://doi.org/10.1063/1.3467511>.

THIAM A, SALAZAR R: Fenton-based electrochemical degradation of metolachlor in aqueous solution by means of BDD and Pt electrodes: influencing factors and reaction pathways. **Environ Sci Pollut Res** 2019, 26:2580–2591, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3768-2>.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P. contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v.27, n.3, p.441-446, 2004.

TOMASONI, M.A.; PINTO, J.E.S.; SILVA, H.P. A questão dos recursos hídricos e as perspectivas para o Brasil. **GeoTextos**, v.5, n. 2, p.107-127, 2009.

TRELLU C, OLVERA VARGAS H, MOUSSET E, OTURAN N, OTURAN MA: Electrochemical technologies for the treatment of pesticides. **Curr. Opin. Electrochem.** 2021, 26:100677, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100677>.

V. GREGORIO, N. CHÈVRE, Assessing the risks posed by mixtures of chemicals in freshwater environments: case study of Lake Geneva, Switzerland, Wiley Interdiscip. Rev.: Water 1 (2014) 229–247, <https://doi.org/10.1002/wat2.1018>.

V. ORESCANIN, R. KOLLAR, K. NAD, I.L. MIKELIC, S.F. GUSTEK, **J. Environ. Sci. HealthPt. A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.** 48 (2013) 1543–1547.

VILAR, V.J., AMORIM, C.C., BRILLAS, E., PUMA, G.L., MALATO, S., DIONYSIOU, D.D., 2017. AOPs: recent advances to overcome barriers in the treatment of water, wastewater and air. **Environ. Sci. Pollut. Control Ser.** 24, 5987–5990. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8425-7>.

VILAR, V.J., PILLAI, S.C., POULIOS, I., MANTZAVINOS, D., PINTAR, A., 2020. Advanced oxidation processes: recent achievements and perspectives. **Environ. Sci. Pollut. Control Ser.** 27, 22141–22143. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08929-4>.

VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P.V., Ultrasonic mineralization of reactive textile azo dye, Remazol Black B. **Water Research**, v.32, p.3646-3650, 1998.

VON GUNTEN, U., 2018. Oxidation processes in water treatment: are we on track? **Environ. Sci. Technol.** 52, 5062–5075. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00586>.

WACŁAWEK, S., LUTZE, H.V., GRÜBEL, K., PADIL, V.V.T., _CERNÍK, M., DIONYSIOU, D.D., 2017. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: **a review. Chem. Eng. J.** 330, 44e62.

WANG, J., WANG, S., 2021. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants. **Chem. Eng. J.**, 128392 .

WANG, J.,WANG, S., 2018. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chem. Eng. J.** 334, 1502e1517.

WANG, L., JIANG, J., MA, J., PANG, S., ZHANG, T., 2022. A review on advanced oxidation processes homogeneously initiated by copper (II). **Chem. Eng. J.** 427, 131721 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131721>.

WANG, Y., RODDICK, F.A., FAN, L., 2017. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. **Chemosphere** 185, 297–308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.122>.

WEI, Y., LIU, C., LUO, S., MA, J., ZHANG, Y., FENG, H., YIN, K., HE, Q., 2018. Deep oxidation and removal of arsenite in groundwater by rationally positioning oxidation and adsorption sites in binary Fe-Cu oxide/TiO₂. **Chem. Eng. J.** 354, 825–834. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.1>.

WEI, Y., LIU, C., LUO, S., MA, J., ZHANG, Y., FENG, H., YIN, K., HE, Q., 2018. Deep oxidation and removal of arsenite in groundwater by rationally positioning oxidation and adsorption sites in binary Fe-Cu oxide/TiO₂. **Chem. Eng. J.** 354, 825–834. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.1>.

WU, Q.Y., ZHOU, T.H., DU, Y., YE, B., WANG, W.L., HU, H.Y., 2020. Characterizing the molecular weight distribution of dissolved organic matter by measuring the contents of electron-donating moieties, UV absorbance, and fluorescence intensity. **Environ. Int.** 137, 105570 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105570>.

XIA, J., ZHANG, Y., XIONG, L., HE, S., WANG, L., YU, Z., 2017. Opportunities and challenges of the Sponge City construction related to urban water issues in China. **Sci. China Earth Sci.** 60, 652–658. <https://doi.org/10.1007/s11430-016-0111-8>.

XU, X. R.; LI, X. Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 105-111, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586610000249>> Acesso em: 10 de dezembro de 2015.

Y. AHN, D. LEE, M. KWON, I.-H. CHOI, S.-N. NAM, J.-W. KANG, Characteristics and fate of natural organic matter during UV oxidation processes, **Chemosphere** 184 (2017) 960–968.

Y. SUN, J.J. PIGNATELLO, Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV, **Environmental Science & Technology**, 27 (1993) 304-310.

Y. XIAO, L. ZHANG, W. ZHANG, K.-Y. LIM, R.D. WEBSTER, T.-T. Lim, Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes, **Water Res.** 102 (2016) 629–639.

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

Y. YOON, M.C. DODD, Y. LEE, Elimination of transforming activity and gene degradation during UV and UV/H₂O₂ treatment of plasmid-encoded antibiotic resistance genes, **Environ. Sci. Water Res. Technol.** 8 (2018) 251.

YADAV, A., YADAV, P., KUMAR SINGH, A., KUMAR, V., CHINTAMAN SONAWANE, V., MARKANDEYA, NARESH BHARAGAVA, R., RAJ, A., 2021. Decolourisation of textile dye by laccase: Process evaluation and assessment of its degradation bioproducts. **Bioresour. Technol.** 340, 125591.

YAHYA, M.S., OTURAN, N., KACEMI, K. EL, KARBANE, M., ARAVINDAKUMAR, EL C.T., OTURAN, M. A., 2014. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electroFenton process: kinetics and oxidation products. **Chemosphere** 117, 447–454. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.016>.

YANG, Z., ZOU, L., XIA, J., QIAO, Y., BAI, F., WANG, Q., CAI, D., 2022. Spatiotemporal variation characteristics and source identification of water pollution: insights from urban water system. **Ecol. Indic.** 139, 108892 <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.108892>.

Z. YOUCAI, Chapter 5 - Leachate Treatment Engineering Processes, in: Z. Youcai (Ed.) Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste, **Butterworth-Heinemann**, 2018, pp. 361-522.

ZAWADZKI, P., 2022. Evaluation of TiO₂/UV; O₃/UV, and PDS/Vis for improving chlorfenvinphos removal from real municipal treated wastewater effluent. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** 1, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04370-x>.

ZHANG, B., WANG, X., FANG, Z., WANG, S., SHAN, C., WEI, S., PAN, B., 2021. Unravelling molecular transformation of dissolved effluent organic matter in UV/H₂O₂, UV/persulfate, and UV/chlorine processes based on FT-ICR-MS analysis. **Water Res.** 199, 117158 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117158>.

ZHANG, B.-T., ZHANG, Y., TENG, Y., FAN, M., 2014A. Sulfate radical and its application in decontamination technologies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 1756e1800.

ZHANG, C. *et al.* The Peculiar Roles of Sulfate Electrolytes in BDD Anode Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 162, n. 8, p. E85–E89, 1 jan. 2015.

ZHANG, T., CHEN, Y., WANG, Y., LE ROUX, J., YANG, Y., CROUE, J.P., 2014b. Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation. **Environ. Sci. Technol.** 48, 5868e5875.

ZHANG, T., LIU, Y., ZHONG, S., ZHANG, L., 2020C. AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: efficiency, influencing factors and environmental impacts. **Chemosphere** 246, 125726.

ZHOU, L., HU, Z., ZHANG, C., BI, Z., JIN, T., ZHOU, M., 2013. Electrogenation of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. **Separ. Purif. Technol.** 111, 131–136.

ZOU J, PENG X, LI M, XIONG Y, WANG B, DONG F, WANG B: Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: kinetic study and energy consumption. **Chemosphere** 2017, 171:332–338, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.065>.