



INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

"KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE"

Aplicação da Degradação Eletroquímica de Efluentes Composto por Misturas de Fenol - Formaldeído

A. L. T. Fornazari ^a, G. R. P. Malpass ^b, D. W. Miwa ^c, A. J. Motheo ^d

a. Universidade de São Paulo, São Carlos, ana.fornazari@yahoo.com

b. Universidade Federal do ABC, Santo André, geoffroy.malpass@ufabc.edu.br

c. Universidade de São Paulo, São Carlos, miwa@iqsc.usp.br

d. Universidade de São Paulo, São Carlos, artur@iqsc.usp.br

Resumo

A técnica de degradação eletroquímica tem obtido grande eficiência para o tratamento de efluentes líquidos, além de ser considerado um método limpo.

A indústria de resinas tem como efluente característico uma mistura de fenol e formaldeído. Devido a sua toxicidade, existem restrições em relação à concentração de fenol que pode ser descartada em recursos hídricos.

Neste trabalho apresenta-se o estudo da oxidação eletroquímica de soluções contendo misturas de fenol e formaldeído sobre um ânodo dimensionalmente estável (ADE), de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. Foi investigado durante a eletrólise galvanostática o efeito das diferentes concentrações dos componentes, pHs, densidades de corrente e eletrólitos suporte (Na_2SO_4 , $NaNO_3$ e $NaCl$). E seus produtos de degradação foram identificados e quantificados pelos métodos de cromatografia líquida de alta eficiência e carbono orgânico total.

Palavras-Chave: ânodo dimensionalmente estável, fenol, formaldeído.

1 Introdução

1.1. Poluição ambiental e a oxidação eletroquímica

A poluição ambiental pode ser definida como um acúmulo de uma determinada substância fora dos padrões naturais. Uma das maiores preocupações para entidades protetoras do meio ambiente é o destino de efluentes oriundos de processos industriais. A poluição dos recursos hídricos é causa grande preocupação, pois muitos centros populacionais são abastecidos por cursos ou corpos de águas que recebem quantidades consideráveis de efluentes industriais, tratados ou não.

Neste sentido, o desenvolvimento de métodos de tratamento para efluentes industriais se faz necessário (Savall, 1995).

Os efluentes industriais contendo poluentes orgânicos como os solventes clorados e aromáticos, resíduos de pesticidas e fenóis são os mais preocupantes. Esses efluentes devem ser tratados para permitir que a água utilizada no processo de produção possa ser incorporada novamente à fonte de onde foi retirada.

A exposição ao formaldeído pode causar em irritação de pele e, em alguns casos, dermatite alérgica de contato. Alguns estudos citados na literatura informam que o formaldeído provoca câncer em roedores, mas em seres humanos isto não é conclusivo. Dessa forma formaldeído é uma substância suspeita de causar câncer, portanto os devidos cuidados devem ser tomados no seu manuseio (Weinheim, 1972). O fenol possui um alto grau de insalubridade, não é classificado como carcinogênico para o homem. O fenol é prontamente absorvido pelas vias cutâneas, digestivas respiratórias, esta última na forma de vapores. Os vapores de fenol são irritantes das vias respiratórias e corrosivos para os tecidos.

As resinas fenólicas são produtos da policondensação de fenóis e aldeídos (principalmente o formaldeído). Estas resinas são utilizadas em vários produtos como; resinas para a madeira, fabricação de molduras, autopeças, tintas, adesivos, entre outros (Weinheim, 1972). As resinas fenólicas em si não apresentam risco à saúde ou ao meio ambiente. Por outro lado, o efluente característico deste tipo de indústria tem como principais componentes o fenol e o formaldeído, ambas em baixa concentração. Devido a sua toxicidade, existem restrições em relação à concentração de fenol que pode ser descartada em recursos hídricos (Rajeshwar, 1994). Pela literatura, as soluções de fenol são tradicionalmente tratadas por extração com solvente (por exemplo, o acetato de butila), seguido por tratamento biológico. Outros métodos são; a destilação adsorção e oxidação química com um agente como o peróxido de hidrogênio. Um dos métodos mais empregados no tratamento do formaldeído é pela degradação biológica onde o formaldeído faz a parte de um nutriente para uma espécie específica de bactéria. Outros métodos são; a reação entre H_2O_2 e NaOH, e o aquecimento do efluente em uma faixa de temperatura de 100 a 300°C sob uma pressão de 20 a 2500 psi (Murphy, 1989).

Processos eletroquímicos vêm sendo estudados cada vez mais para o tratamento de efluentes aquosos. Algumas das vantagens do tratamento eletroquímico são: sua facilidade de operação e automação, utilização do elétron como reagente, uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais (De Angelis, 1998). Alguns trabalhos deste laboratório já foram publicados sobre o estudo de processos eletroquímico, alguns exemplos destes estudos são: o estudo sobre a descolorização de efluentes têxtil real (Malpass, 2008), a oxidação de algumas formas de aldeídos (Malpass 2006 b and Motheo, 2003), degradação do pesticida atrazina (Malpass et al., 2006 a; Malpass, 2007), entre outros.

1.2. *Âodos dimensionalmente estáveis*

A pesquisa sobre novos materiais eletroquímicos tem sido dirigida à procura de revestimentos relativamente finos e que apresentem: um alto poder catalítico, seletividade e tenha alta resistência mecânica.

Entre os vários tipos de eletrodos, os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE, patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A. em Genebra – Suíça com o nome de Dimensionally Stable Anodes, DSA[®]), têm apresentado resultados promissores, pois, são constituídos de um suporte metálico barato, freqüentemente titânio, sobre o qual é depositado, por decomposição térmica, misturas de óxidos (Trasatti, 2000). A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação, de uma camada de TiO_2 a partir do Ti metálico, durante

KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE

a calcinação da mistura precursora (Beer, 1972). Os óxidos industriais mais comuns são formados por RuO₂ e TiO₂ (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) onde o rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece a estabilidade mecânica.

No Brasil a companhia De Nora Do Brasil Ltda. comercializa eletrodos de duas composições, tradicionalmente, usadas na indústria cloro-álcali e na produção de gases especiais, 70TiO₂/30RuO₂ e 45IrO₂/55Ta₂O₅. Em estudo recente foi observado que fenol pode ser oxidado sobre estes dois materiais com custo aproximado de US\$ 6.00 por 10.000 L de efluente contendo 100 mg/dm³ C₆H₅OH. Isto ainda é distante da economia possível usando sistemas tradicionais de biodegradação, mas indica que a tecnologia eletroquímica e materiais disponíveis comercialmente podem ser usados para tratamento de substâncias como fenol, ou seja, estes resultados indicam que ainda é necessário buscar meios para aumentar a eficiência do processo.

1.3. Mecanismos de eletrooxidação de compostos orgânicos

O mecanismo aceito pela comunidade científica para a degradação de orgânico (Comninellis, 1991), ocorre com evolução simultânea de oxigênio sobre um ânodo de metal oxidado (MO_x). Nesta proposta, a água ou a hidroxila em meio básico é descarregada sobre o ânodo para produzir radicais hidroxilas adsorvidos de acordo com a equação 1.



Onde MO_x é o óxido em seu estado normal. Em seguida, o mecanismo depende da natureza do eletrodo. Os radicais hidroxilas adsorvidos podem interagir com vacâncias de oxigênio, presentes no ânodo oxidado, com possível transição do oxigênio do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico, formando um óxido superior (MO_{x+1}). Os eletrodos que possuem estados de oxidação superiores são chamados de *ativos* devido a sua interação do radical $\cdot\text{OH}$ com a superfície do eletrodo. Os ADEs de RuO₂ e IrO₂ são dois exemplos de eletrodos *ativos*.

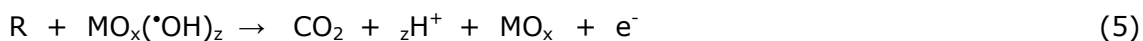


Na ausência de quaisquer orgânicos oxidáveis, os oxigênios ativos adsorvidos quimicamente, ou fisicamente produzem a geração de gás oxigênio (equações 3 e 4).



Na presença de orgânicos oxidáveis, acredita-se que os radicais hidroxilas poderiam causar uma combustão completa de orgânicos (equação 5) e os oxigênios adsorvidos quimicamente podem participam na formação de produtos de oxidação seletivos (equação 6).

Combustão completa:



Oxidação seletiva:



Os objetivos deste trabalho estão em investigar a eficiência do processo de oxidação eletroquímica na diminuição da toxicidade de soluções contendo misturas de fenol e formaldeído, frequentemente encontrados em águas residuais e/ou efluentes residuais. Pretende-se obter a otimização da metodologia de identificação e quantificação dos produtos formados e verificar a eficiência do ânodo dimensionalmente estável com composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em diferentes correntes anódicas, diferentes pHs e eletrólitos suporte.

2 Metodologia experimental

2.1. Cella eletroquímica e equipamentos

A **Fig. 1** mostra uma representação do arranjo experimental utilizado nos estudos de degradação eletroquímica das soluções contendo as misturas de fenol – formaldeído. A cela de compartimento único é de vidro e a tampa constituída de Teflon[®], com cinco orifícios. O eletrodo de trabalho é um ADE de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e área geométrica de 1,8 cm². O ADE foi doado pela De Nora do Brasil Ltda. Os dois contra eletrodos são de titânio com área geométrica de 4,0 cm². O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERS).

Todas as medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e eletrólises galvanostáticas) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato SPGSTAT30 acoplado a um *Booster* (amplificador), ambos AUTOLAB da Eco Chemie. A solução contendo o poluente orgânico foi mantida sob agitação constante.

2.2. Análises

A técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) foi utilizada para acompanhar o consumo do material de partida, identificar e monitorar os intermediários e subprodutos formados. As análises por CLAE foram realizadas em um equipamento da Shimadzu contendo um sistema controlador SCL-10A VP, bomba LC-10AT VP, forno CTO-10AS VP e dois detectores acoplados em série, detector UV SPD-10A VP e detector por índice de refração RID-10A. A concentração de fenol foi monitorada utilizando uma coluna de fase reversa (LC-18 Kromasil[®]), um detector de UV com $\lambda = 254$ e 270 nm e o eluente foi metanol/água (40:60, v/v). Para o monitoramento do formaldeído foi utilizado uma coluna HPX-87H (Bio-Rad[®]), detector de UV em 210 nm e detector por índice de refração e o eluente foi uma solução 0,003 mol dm⁻³ de H₂SO₄.

Análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas antes e depois de cada eletrólise com o intuito de avaliar a remoção total dos compostos orgânicos presentes. As análises por COT foram realizadas em um equipamento TOC - V_{C_{PN}} da Shimadzu.

2.3 Reagentes

Todos os sais utilizados neste estudo (Na₂SO₄, NaNO₃ e NaCl) e os compostos orgânicos (fenol, formaldeído, metanol) são provenientes da Mallinckrodt e foram

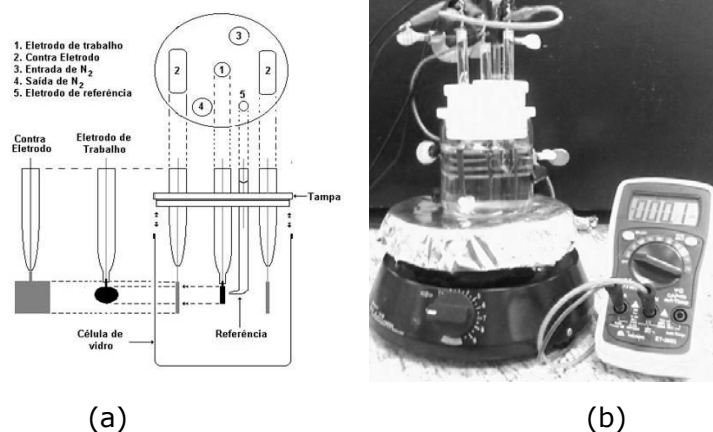


Fig. 1. (a) Representação esquemática e (b) foto do arranjo experimental utilizado nos estudos de degradação eletroquímica das soluções de fenol - formaldeído.

usados sem purificação prévia. As concentrações dos diferentes sais foram ajustadas de acordo com que a força iônica se mantivesse constante em todos os experimentos.

3 Resultados e discussões

3.1. Voltametria cíclica

Para ambas as soluções orgânicas, os voltamogramas cíclicos exibem picos pouco definidos, atribuídos às transições redox no estado sólido dos pares Ru(II) / Ru(III) e Ru(III) / Ru(IV). A largura desses picos deve-se a grande heterogeneidade nos sítios superficiais (Trasatti, 2000), como pode ser observada na **Fig.2**.

3.2. Eletrólises galvanostáticas

As primeiras eletrólises galvanostática das misturas de fenol – formaldeído foram realizadas com as seguintes concentrações: $4,25 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} de fenol e $6,7 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} de formaldeído. Foram empregadas quatro densidades de correntes (10, 20, 40 e 50 mA cm^{-2}), com tempo de eletrólise de 2 horas e utilizando $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 como eletrólito suporte.

A literatura mostra um mecanismo o qual o fenol é oxidado a um radical podendo ser, posteriormente, oxidados a quinonas, ou podendo reagir para formar um dímero. Essas unidades de fenóis acopladas possuem um potencial de oxidação menor do que a do fenol isolado, assim, os produtos diméricos são prontamente oxidados a novos radicais. Os radicais fenólicos também podem se oxidar a compostos orgânicos aromáticos, como a benzoquinona e a hidroquinona (Gattrell, 1993).

Na oxidação eletroquímica do formaldeído pode-se observar que formação de CO_2 não necessita passar pelo produto principal de degradação (ácido fórmico). Isto se deve as características *ativas / não ativas* do eletrodo. Quando há a formação direta de CO_2 , significa que o mecanismo foi *não ativo*, enquanto os produtos de

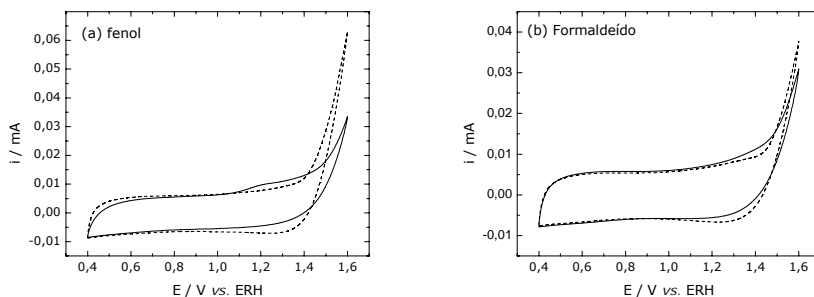


Fig. 2 Resposta voltamétrica do ADE (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) com 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄. Efeito da variação da concentração de: (a) (--) ausência de orgânicos e (-) na presença de 3x10⁻² mol dm⁻³ de fenol, e (b) (--) ausência de orgânicos e (-) na presença de 6,7x10⁻² mol dm⁻³ de formaldeído ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$).

degradação seriam formados por um mecanismo *ativo* (Motheo, 2000).

3.3. Efeitos das densidades de corrente

Nesta parte da pesquisa foi estudado a degradação de soluções mistas de fenol e formaldeído. Para todas as densidades de corrente aplicadas à remoção tanto de formaldeído quanto de fenol obedece a cinética de pseudo 1^a ordem. Observa-se na **Fig. 3** que ao aumentar a densidade de corrente de 10 para 40 mA cm⁻² a concentração de fenol inicial de 4,25x10⁻⁴ mol dm⁻³ vai para 1,07x10⁻⁴ e 9,85x10⁻⁶ mol dm⁻³, respectivamente. E para o formaldeído, com concentração inicial de 6,70x10⁻² mol dm⁻³ decai, aplicando uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², para 3,35x10⁻² mol dm⁻³, e com 40 mA cm⁻², para 3,00x10⁻³. As correntes maiores que 40 mA cm⁻² ocorre uma maior reação de despreendimento de oxigênio (RDO), não tendo uma aumento considerável do consumo das substâncias orgânicas, além do custo ser menor na corrente de 40 mA cm⁻² e ter uma boa eficiência no processo de oxidação eletroquímica (Malpass et al. , 2006b).

A Tabela 1 mostra valores das análises feita por COT, potencial, constantes cinéticas e energia por ordem (E_{EO}).

Um importante fator no tratamento eletroquímico na remoção de substâncias orgânicas é a energia necessária para remover a substância orgânica.

O parâmetro mais utilizado para determinar a eficiência da remoção de fenol e formaldeído das soluções estudadas é a E_{EO} .

A E_{EO} pode ser determinada segundo a equação 7.

$$\text{Consumo de energia} = \frac{38,4P_{el}}{Vk'_{1}} \quad (7)$$

Onde P_{el} é a força elétrica (kW), V é o volume da cela eletroquímica (m³) e k'_{1} é a constante da reação de pseudo 1^a ordem (Malpass et al. , 2006a).

A linearidade dos dados comprova que a oxidação eletroquímica da solução fenol – formaldeído segue uma cinética de pseudo 1^a ordem, como pode se observar na **Fig. 4**.

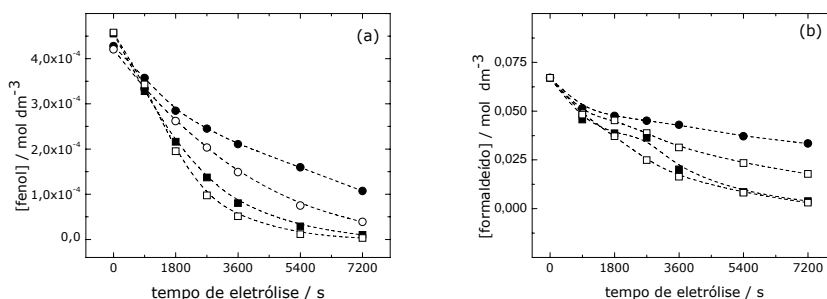


Fig. 3. Variação da concentração de (a) fenol e (b) formaldeído na solução $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol com $6,7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de correntes anódicas: (●) 10, (○) 20, (■) 40 e (□) 50 mA cm^{-2} ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $A = 1,8 \text{ cm}^2$, $[\text{fenol}]_i = 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{formaldeído}]_i = 6,7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Para condições analíticas vide metodologia experimental.

Tabela 1: Dados obtidos durante as eletrólises galvanostáticas da solução de $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ fenol com $6,70 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ formaldeído (FA) em diferentes densidades de correntes anódicas.

j (mA cm^2)	E_{cel} (V)	k fenol (10^{-4} s^{-1})	k FA (s^{-1})	E_{EO} fenol ($\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$)	E_{EO} FA ($\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$)	COT removido (%)
10	4,62	1,67	$8,90 \times 10^{-5}$	31,40	56,60	20
20	7,01	3,13	$8,56 \times 10^{-5}$	55,53	123,8	35
40	10,85	5,50	$1,84 \times 10^{-4}$	107,8	154,20	60

O aumento das constantes cinéticas com o aumento da densidade de corrente significa que é possível promover uma maior velocidade de degradação da solução de fenol - formaldeído mesmo sendo a RDO uma reação paralela.

Ocorre também o aumento da quantidade de COT removido com o aumento da densidade de corrente, mesmo com correntes mais altas não é possível a mineralização total das substâncias orgânicas devido à formação de subprodutos de difícil degradação (Pelegriano, 2002).

3.4. Efeito do pH

A solução utilizada possui o pH próximo de 5, então nesta etapa do trabalho foi estudada a influência do pH na degradação eletroquímica das substâncias orgânicas. As eletrólises foram realizadas em pH 3, 7, 9 e 12 com a melhor densidade de corrente, 40 mA cm^{-2} .

Em pHs mais baixos, verificou-se um maior valor de remoção de COT, apesar de ter um consumo energético maior do que os pHs mais altos, como pode-se observar na Fig.5 e com a Tabela 2.

3.5. Efeito dos eletrólitos suporte

Variou-se também o eletrólito suporte para observar a sua influência durante a eletrólise. Foram utilizados NaCl e NaNO_3 , mantendo a mesma força iônica.

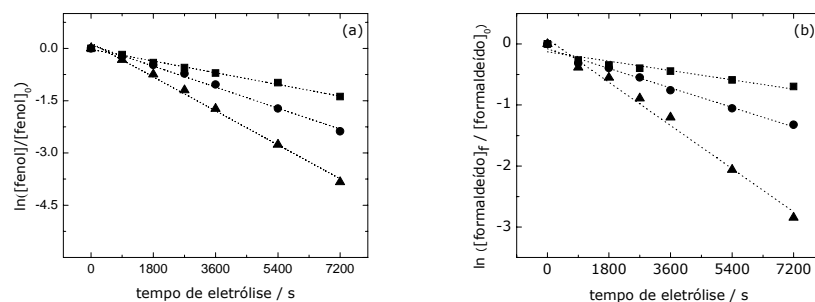


Fig. 4 Determinação da constante de velocidade de degradação da solução $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ fenol com $6,7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ formaldeído em diferentes densidades de correntes, (a) em relação ao fenol e (b) formaldeído : (■) 10, (●) 20 e (▲) 40 mA cm^{-2} (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, A = 1,8 cm^2).

Tabela 2: Dados obtidos durante as eletrólises galvanostáticas da solução de $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ fenol com $6,70 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ formaldeído (FA) em diferentes pHs.

pH	E_{cel} (V)	k fenol (10^{-4} s^{-1})	k FA (s^{-1})	E_{EO} fenol (kW h m^{-3} 3 ^o ordem ⁻¹)	E_{EO} FA (kW h m^{-3} ordem ⁻¹)
3	11,15	4,85	$9,30 \times 10^{-5}$	136,9	63,50
7	10,37	2,72	$8,27 \times 10^{-5}$	129,3	133,63
9	11,40	3,78	$2,63 \times 10^{-4}$	148,6	159,89
12	12,75	3,26	$9,30 \times 10^{-5}$	116,9	50,89

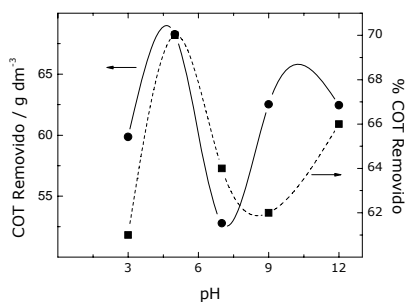
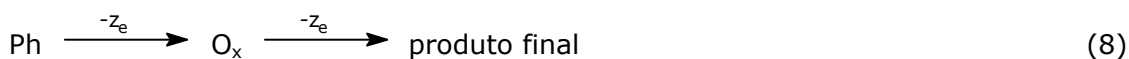


Fig. 5 Variação da remoção de COT das substâncias orgânicas em função dos diferentes pHs das soluções contendo $4,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de fenol com $6,7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ de formaldeído.

Com a presença de NaCl na solução ocorre a formação de hipoclorito, o que contribuiu para uma melhor eficiência na degradação das substâncias orgânicas (Cominellis, 1995). As principais reações que ocorrem em meio alcalino, na presença de NaCl são a oxidação direta do fenol (Ph) e/ou a oxidação do produto de degradação (O_x) (equação 8).



Em seguida ocorre a formação do hipoclorito (equação 9).



A partir da formação do hipoclorito, pode ocorrer a formação de clorato (ClO_3^-) ou a oxidação indireta do fenol e/ou do seu produto de degradação (Comninellis, 1995).

Na oxidação eletroquímica do fenol com NaCl, os fenóis clorados não foram detectados. Isto ocorre porque a reação entre o fenol e o hipoclorito ocorre perto da superfície do ânodo, e os fenóis clorados são oxidados para ácidos alifáticos (Comninellis, 1995). E após 15 minutos de eletrólise não se pode identificar, por CLAE, o principal produto de degradação do formaldeído (ácido fórmico).

Comparando os três eletrólitos suporte utilizados (NaNO_3 , NaCl e Na_2SO_4), observa-se uma maior remoção de COT na degradação com NaNO_3 , porém um valor maior de carbono inorgânico.

3.6. Caracterização da superfície do ADE

O ADE foi caracterizado pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDX). A **Fig. 6** mostra micrografias representativas dos ADEs em três diferentes momentos da sua utilização, antes e depois do CD e depois de todas as eletrólises realizadas. As micrografias apresentam uma morfologia aparentemente compacta com microrachaduras discretas e inúmeros grãos, que caracterizam regiões de maior densidade de metais. Os resultados de EDX mostram uma boa concordância com esses três diferentes momentos, o que significa que a composição do ânodo não foi alterada.

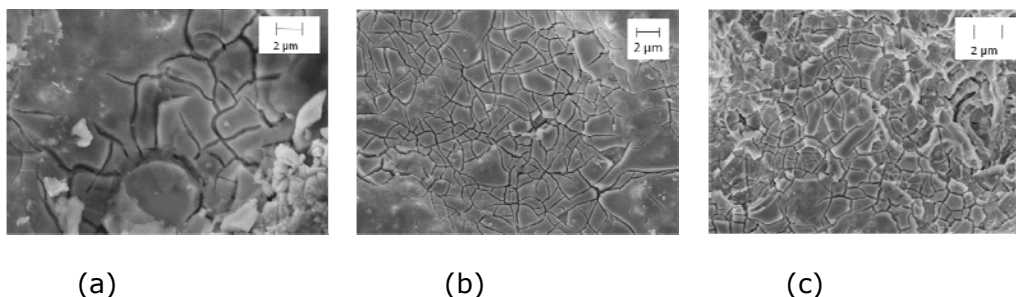


Fig. 6. Micrografia dos ADEs com ampliação de 5000 vezes; (a) Antes de ser utilizado, (b) após o condicionamento drástico e (c) após as eletrólises.

4 Conclusões

A degradação eletroquímica representa uma boa alternativa para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos.

Os resultados mostraram que a remoção eletroquímica das substâncias orgânicas ocorre melhor em 40 mA cm^{-2} .

5 Referências

Beer HB. 1972. US Patent 3.

Comninellis Ch., Nerine, A., 1995. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry. 25, 23-28.

Comninellis Ch., Pulgarin, C., 1991. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. Journal of Applied Electrochemistry. 21, 703-708.

De Angelis D. F., Bidoia, C.R., Moraes, P.B., Domingos, R., Rocha-Filho, R.C., 1998. Eletrólise de resíduos poluidores. I - Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. *Química Nova*. 21,20-24.

Gattrell, M., Kirk, D.W., 1993. A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*. 140, 1534-1540.

Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Olivi P., Motheo A.J., 2006 a. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA (R) electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 137, 565-572.

Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., 2003. The galvanostatic oxidation of aldehydes to acids on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 14, 65-70.

Malpass, G.R.P., Neves, R.S., Motheo, A.J., 2006 b. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA[®] electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterisation and organic oxidation activity. *Electrochimica Acta*. 52, 936-944.

Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Motheo, A.J., 2007. Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA electrode. *Environmental Science and Technology*. 41, 7120-7125.

Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Motheo, A.J., 2008. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. *Journal of Hazardous Materials*. 156, 170-177.

Motheo, A.J., Gonzales, E.R., Tremiliosi-Filho, G., Olivi, P., Andrade, A.R., Kokoh, B., Léger, J.M., Belgsir, E.M., Lamy, C., 2000. The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 11, 16-21.

Murphy, P.A., Boegall, W.J., Price, M.K., Moody, C.D., 1989. A Fentonlike reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environmental Science and Technology*. 23, 166-173.

Pelegrino, R.L., Di Iglia, R.A., Sanches, C.G., Avaca, L.A., Bertazzoli, R., 2002. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 13, 60-65.

Rajeshwar, K., Ibanez, J.G., Swain, G.M., 1994. Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*. 24, 1077-1091.

Savall, A. 1995. Electrochemical treatment of industrial organic effluents. *Chimia*. 49, 23-27.

Trasatti, S. 2000. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. *Electrochimica Acta*. 45, 2377-2385.

Weinheim. 1972. Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. VHC A 37:370-375.