



Desenvolvimento de Materiais Catalíticos para Degradação Fotoeletroquímica de Pesticidas

G. R. P. Malpass ^a, S. Aquino Neto ^b, A. R. de Andrade ^c, A. L. T. Fornazari ^d, D. W. Miwa ^e, A. J. Motheo ^f

a. Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba - MG, geoffroy.malpassuftm@gmail.com

b.c. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP, netoaquino@ig.com.br, andrade@ffclrp.usp.br

d.e.f. Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, anaforazari@gmail.com, miwa@iqsc.usp.br, artur@iqsc.usp.br

Resumo

A aplicação de métodos eletroquímicos é uma alternativa interessante e limpa para a redução de poluentes orgânicos. Este trabalho apresenta um estudo de sínteses de materiais para eletrodos de composição nominal $Ti/Pb_xTi_{1-x}O_2$ (onde $X = 0; 0.05; 0.10; 0.20$ e 0.30) e a sua aplicação na degradação de poluentes orgânicos utilizando duas técnicas: tratamento eletroquímico e tratamento eletroquímico foto-assistido.

Os resultados obtidos demonstram que os materiais produzidos são interessantes para a remoção de substâncias orgânicas. A aplicação simultânea de radiações UV com corrente eletroquímica foi capaz de remover uma grande quantidade de substância orgânica (cerca de 32% em menos de 1 hora), mostrando ser mais eficiente do que quando se aplica apenas um tratamento eletroquímico.

Palavras-chave: *degradação eletroquímica foto-assistida, formaldeído, controle de poluição*

1 Introdução

1.1 Aspectos Gerais

Nas últimas duas décadas o crescimento na área de tratamento de substâncias tóxicas por métodos eletroquímicos tem sido quase exponencial. A primeira revisão neste contexto foi a publicada por Rajeshwar em 1994 [Rajeshwar et al., 1994] e desde então várias revisões têm sido publicadas expondo os benefícios do tratamento eletroquímico, no geral [Juttner et al., 2000] e da degradação anódica de poluentes [Martinez-Huitle, Ferro, 2006; Martinez-Huitle, Brillas, 2009 e Panizza, Cerisola, 2009]. Processos catódicos, como recuperação de metais, são relativamente bem sucedidos, sendo implantados até em escala industrial. Isso se dá devido ao fato que a grande maioria dos metais podem ser depositada num grande espectro de materiais eletródicos e o valor agregado do metal é alto, sendo viável a sua recuperação. Por outro lado, em processos anódicos a degradação de muitas substâncias (especialmente orgânicas) é dificultada por mecanismos

complexos de degradação e fenômenos de envenenamento da superfície do eletrodo. Além disso, a ausência de uma vantagem financeira clara faz com que o fator principal na escolha de um sistema de tratamento seja o custo que este acarreta. Neste sentido existe um grande esforço para desenvolver materiais eletródicos com elevada eficiência frente à degradação de substâncias orgânicas.

Nos últimos anos muita atenção tem sido direcionada para os eletrodos compostos de óxidos catalíticos (p.ex. RuO_2 , SnO_2 , IrO_2 e PbO_2) com muita ênfase colocada em materiais que proporcionam a formação eletroquímica de agentes oxidantes fortes, tais como HO^\bullet , O_3 e H_2O_2 . De forma genérica estes materiais são denominados *ânodos dimensionalmente estáveis* (ADE), sendo este o nome originalmente aplicado para os eletrodos contendo RuO_2 que substituíram ânodos de grafite na indústria cloro alcali na década de 60.

1.2 Métodos combinados

Recentemente a comunidade científica tem reconhecido que a eletroquímica em si não é necessariamente suficiente para degradar substâncias orgânicas complexas ou efluentes concentrados. Neste sentido o tratamento eletroquímico é encarado como sendo mais bem aplicado como um pré-tratamento ou um pós-tratamento (*polishing*). Assim, existe um esforço em desenvolver tratamentos combinados como, por exemplo, tratamento eletroquímico seguido por biológico. Neste caso, o tratamento eletroquímico é utilizado para degradar moléculas resistentes a biodegradação, aumentando a eficiência e rapidez deste último.

Uma outra possibilidade é a combinação de eletroquímica e fotocatalise que, dependendo da área, é conhecida como *fotoeletrocatalise* ou *eletroquímica fotoassistida*. Em fotocatalise pura, um semicondutor pode atuar como um fotosensibilizador na fase heterogênea para a degradação oxidativa de substâncias orgânicas em soluções aquosas. Sob radiação ocorre a fotogeração de um "hole" positivo (h^+) e um elétron (e^-) na superfície do semicondutor. O h^+ pode oxidar uma substância orgânica enquanto o elétron é capturado por um receptor (normalmente O_2). Além disso, o elétron pode voltar a se combinar com h^+ , antes do mesmo interagir com uma molécula orgânica. Obviamente, tal recombinação resulta em uma perda de eficiência no processo oxidativo. A aplicação de um potencial anódico externo com a simultânea irradiação UV sobre um material semicondutor permite forçar a separação das espécies carregadas aumentando, assim, a eficiência do processo fotocatalítico [Vinodgopal, Kamat, 1996].

Recentemente, o trabalho do nosso grupo tem se concentrado nesta área, aplicando a técnica de degradação eletroquímica fotoassistida para remoção de diversas espécies orgânicas (corantes) [Catanho et al., 2006a; Catanho et al., 2006b], pesticidas [Malpass et al., 2010] e efluente real da indústria têxtil [Alves et al., 2010], empregando ADE comerciais (composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$). O intuito de empregar este material é a tentativa de acoplar a atividade electrocatalítica do RuO_2 com as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 . Contudo, o uso destes materiais em reatores grandes representa um avanço na área de *engenharia* e não à de química, sendo que os eletrodos empregados foram desenvolvidos (e otimizados) nas décadas de 60 e 70 e, assim, não demonstram nenhum avanço na área de materiais. Além disso, pode-se dizer que estes eletrodos não possuem a melhor possibilidade para degradação eletroquímica fotoassistida sendo que o RuO_2 tende a levar a degradação incompleta [Comninellis, Pulgarin, 1993] e, também, o TiO_2 se encontra na fase cristalina *rutilica* enquanto a melhor orientação para fins fotocatalíticos é *anatase*. Assim, é aparente que existe muito espaço para melhorar os materiais empregados em sistemas de degradação eletroquímica fotoassistida.

1.3 A utilização dos eletrodos de TiO_2 e PbO_2

Os chamados processos de oxidação avançados (POA) – ou *advanced oxidation processes* em inglês – representam um conjunto de processos cuja finalidade é efetuar a degradação total de substâncias químicas perigosas. Este campo de pesquisa, atualmente, é de intenso interesse, reunindo as mais diversas disciplinas na busca por métodos efetivos para o tratamento/degradação de substâncias danosas à saúde e ao meio ambiente. Tais técnicas podem ser usadas individualmente (p.ex. eletroquímico, fotocatalise) ou em conjunto com outros processos (p.ex. eletroquímico/biológico, fotoeletroquímico). O fator comum é o intuito de formar, *in situ*, espécies altamente oxidantes como, por exemplo, HO[•], O₃ e H₂O₂.

Em seus respectivos campos de pesquisa tanto o TiO₂ quanto o PbO₂ são fortes catalisadores. Eletroquimicamente, de acordo com a classificação de Comninellis [Comninellis, Pulgarin, 1993], o PbO₂ é um material eletródico do tipo *não-ativo*. O mecanismo de degradação envolve a formação de um radical hidroxila adsorvido através da descarga de H₂O (em meio ácido) ou HO⁻ (em meio básico)(ver Eq.1).



onde MO_x é o óxido em seu estado normal (por ex.: SnO₂). Em seguida o MO_x(·OH) pode reagir com espécies no meio reacional (ver Eq. 2):



Um eletrodo que tem esse tipo de comportamento é denominado *não ativo*, e exemplos típicos são os eletrodos de SnO₂ e PbO₂. A formação do radical é proposta como o motivo para a alta atividade observada frente à degradação de substâncias orgânicas [Comninellis, Pulgarin, 1993].

Por outro lado, o TiO₂ tem sido empregado extensivamente na área de fotocatalise, na forma de um pó em suspensão em solução ou imobilizado sobre um substrato inerte (p.ex. Si ou C). A literatura mostra diversos processos de oxidação de compostos orgânicos sobre materiais semicondutores como, por exemplo, corantes da indústria têxtil, poluentes na fase gasosa e até na remoção simultânea de substâncias orgânicas e íons metálicos dissolvidos em meio aquoso.

Assim, a preparação de misturas de óxidos de Pb e Ti visa aproveitar as propriedades dos dois materiais: O poder electrocatalítico de PbO₂ e fotocatalítico de TiO₂. O trabalho de Krishna et al. [Krishna, 1992] e colaboradores nos anos 90 mostrou a possibilidade de produzir misturas de PbO₂ e TiO₂ a partir de diferentes métodos. Krishna et al. [Krishna, 1992] produziram misturas de β-PbO₂ e TiO₂ através de uma reação no estado sólido e obtiveram diferentes espécies dependendo das razões dos óxidos usadas na síntese. No caso de usar TiO₂ na parte majoritária, a espécie Pb_xTi_{1-x}O₂ foi observada. Usando o método sol gel, obtiveram TiO₂ dopado com Pb (5 e 10%) que resultou também na formação de Pb_xTi_{1-x}O₂. Foi observado que o TiO₂ com incorporação de 0; 5 e 10 % de Pb resultou em *band gaps* de 3.14, 3.05 e 2.74 eV, respectivamente, reduzindo assim a energia (comprimento de onda) necessária para ativar o catalisador.

Entre os possíveis métodos de tratamento encontra-se o eletroquímico fotoassistido, que tem se mostrado eficiente na remoção de várias substâncias orgânicas, porém, na visão deste pesquisador, existe uma carência no melhoramento no material eletródico usado.

Sendo assim, o que se propõe nesse projeto é estudar a oxidação eletroquímica e fotoeletroquímica do piretróide cipermetrina usando eletrodos de Ti/Ti_xPb_{1-x}O₂, visando o desenvolvimento de sistemas de tratamento de efluentes industriais.

2 Metodologia Experimental

2.1 Preparação dos eletrodos

Eletrodos com composição nominal de $Ti/Pb_xTi_{1-x}O_2$ foram preparados, onde $X = 0; 0,05; 0,10; 0,20$ ou $0,30$. Todos os eletrodos foram preparados pela técnica de decomposição térmica de cloretos dos respectivos metais sobre um suporte de titânio metálico. O procedimento adotado constou basicamente de duas etapas:

1. Pré-tratamento do suporte de titânio ($\phi = 1$ cm): Desengorduramento com isopropanol, e ataque químico em solução 10% de ácido oxálico em ebulição (5 min).¹ O titânio metálico apresenta, superficialmente, uma camada de óxido de titânio (TiO_2) que é um isolante e essa camada de óxido necessita ser removida.

2. Deposição da camada ativa: Soluções precursoras ($TiCl_4$ e $Pb(NO_3)_2$, ambos $0,20$ mol dm^{-3}) em HCl (1:1 v/v), foram aplicadas por pincelamento ao suporte de Ti. O eletrodo foi então transferido para uma mufla e submetido a uma temperatura de $500^\circ C$, por 10 minutos, sob um fluxo de oxigênio (5 cm^3 min^{-1}). Depois do resfriamento, o eletrodo foi pesado para saber a massa do óxido depositado. O processo foi repetido até que a espessura de camada desejada fosse atingida, a qual, neste trabalho, foi estabelecida em $2\mu m$.

2.2 Eletrólise galvanostática e voltametria cíclica

Todas as medidas de voltametria cíclica e as eletrólises galvanostáticas foram feitas em uma célula eletroquímica de um só compartimento (Figura 1). O eletrodo de trabalho utilizado foi um disco ($\phi = 1$ cm) de um ânodo dimensionalmente estável (ADE) com ambas as superfícies eletródicas expostas à solução. Os contras eletrodos foram duas chapas de Pt (20×20 mm) cada uma posicionada paralelamente ao lado do eletrodo de trabalho. Os potenciais apresentados são relativos ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Uma lâmpada de UV (9 W) de baixa pressão foi inserida na célula nos experimentos onde o efeito de irradiação simultânea foi investigado.

2.3 Instrumentação

As medidas de voltametria cíclica (VC) e potencial (durante eletrólise potencioestática) foram realizadas em um potenciostato (AUTOLAB SPGSTAT30).

As análises dos produtos de reação foram feitas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Os produtos foram identificados pela comparação de seus tempos de retenção com os de padrões comerciais puros. As concentrações foram calculadas pelas curvas de calibração, com os mesmos padrões. Foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu LC-10AD VP com detectores de UV (SPD-10A) a 210 nm para ácido fórmico e de índice de refração (RID-10A) para metanol e formaldeído, ligados em série, e uma coluna HPX-87H (BIORAD). O eluente usado foi ácido sulfúrico ($3,33$ mmol dm^{-3}) em um fluxo de $0,6$ ml min^{-1} .

As análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas em um equipamento Shimadzu (TOC-CPH – Total Organic Analyser).

2.4 Reagentes e Soluções

Os seguintes reagentes (Mallinckrodt) foram usados sem purificação prévia: formaldeído (solução 37% H_2CO com metanol 12,51% H_3COH), ácido fórmico (94,3% $HCOOH$), ácido sulfúrico (97,5% H_2SO_4), e sulfato de sódio (99,9% Na_2SO_4).

Todas as soluções foram preparadas com água proveniente de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, resistência nominal 18 m Ω).

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos eletrodos

Os eletrodos PbO/TiO₂ foram preparados utilizando o método de decomposição térmica de soluções precursoras. Foram obtidos cinco eletrodos com composição nominal de Ti/Pb_xTi_{1-x}O₂ (onde X = 0; 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30). Estes eletrodos foram caracterizados pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDX).

3.2 Análise ex-situ

A **Fig. 1** apresenta as imagens de MEV dos cinco eletrodos obtidos. Pode ser observado que no caso do eletrodo contendo somente TiO₂ (**Fig. 1a**), a aparência observada é típica deste tipo de material, apresentando a chamada morfologia de "barro rachado" [Trassatti, 1994]. Ao adicionar chumbo na mistura precursora, observa-se que a morfologia ainda apresenta o mesmo formato, mas que há um fechamento sucessivo da estrutura para os materiais de 0,05; 0,10 e 0,20 de PbO₂.

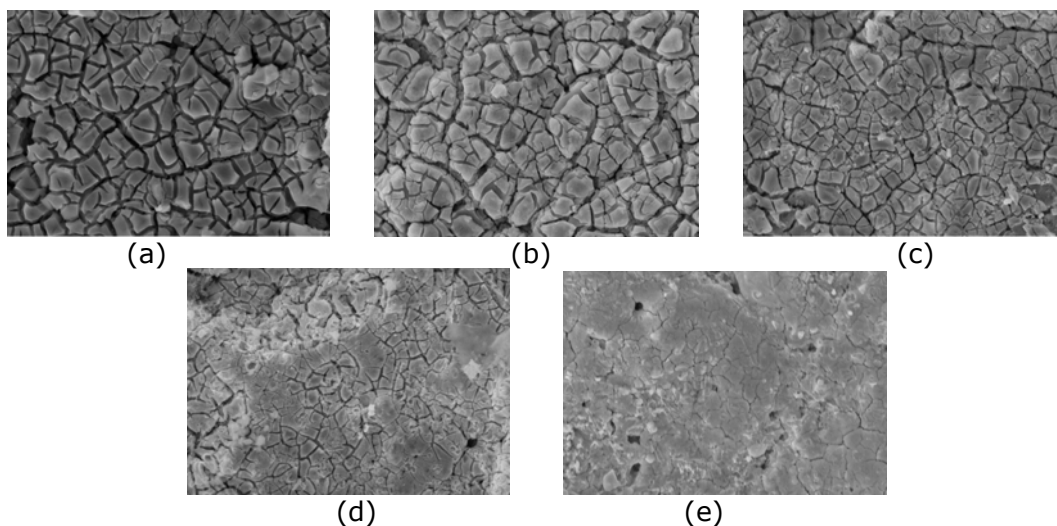


Fig. 1: Imagens de MEV dos eletrodos de composição nominal Ti/Pb_xTi_{1-x}O₂. Mag: 5000 x. Razão teórica de PbO₂ (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 20 e (e) 30 %.

Nas análises de EDX são observados picos correspondentes ao Ti e, onde foi incorporado, Pb. Observa-se oxigênio em todos os espectros e também pode ser constatada a presença de pequenas quantidades de Cl devido à sua presença na mistura precursora (TiCl₂). Adicionalmente pode-se observar, que as razões de Ti:Pb se alteram conforme suas razões nos precursores. Quantitativamente, é constatado que estes materiais apresentam um enriquecimento de Pb e isto é apresentado na **Fig. 2**.

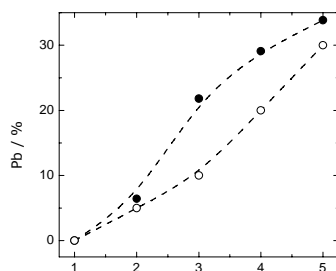


Fig. 2: Razão de PbO₂ na mistura do óxido: (●) experimental; (○) teórica.

3.3 Caracterização *in-situ*: Ausência de orgânicos

A caracterização *in-situ* foi feita através da técnica de Voltametria Cíclica (VC) nas regiões de potencial entre as reações de desprendimento eletroquímico de gases (H₂ e O₂) – neste caso na região de 0,40 a 1,60 V *vs.* ERH. A **Fig. 3** apresenta uma amostra dos eletrodos nesta faixa de potencial e observa-se que o eletrodo de 5% PbO₂ apresenta a maior carga ($Q / C \text{ cm}^{-2}$) e isso pode ser visto quantitativamente na **Fig. 3**. Provavelmente esta carga maior se deve à maior área superficial indicada pela análise de MEV (**Fig. 1b**). Evidentemente, pela análise de MEV o eletrodo de TiO₂ (sem PbO₂ – **Fig. 1a**) também apresenta uma área grande, mas este material é, na verdade, menos condutor que o TiO₂ “dopado” com pequenas quantidades de PbO₂.

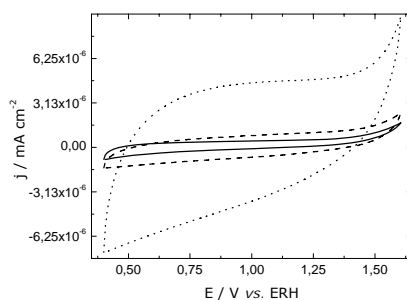


Fig. 3: Voltamogramas cíclicos de (-) Ti/TiO₂; (····)Ti/Pb_{0,05}Ti_{0,95}O₂ e (---) Ti/Pb_{0,10}Ti_{0,90}O₂. Eletrólito suporte: 0,10 mol dm⁻³ Na₂SO₄; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Quando a voltametria cíclica é efetuada com a irradiação simultânea de luz UV, para todos os materiais há um efeito palpável cuja extensão varia para cada material (**Fig. 3**). No caso de Ti/TiO₂ (sem PbO₂) há um salto na corrente comparado com o mesmo experimento sem irradiação (**Fig. 4a**), indicando a natureza fotoativa de TiO₂ semiconductor. Ao aumentar a quantidade de PbO₂ presente na mistura precursora, o deslocamento na corrente diminui (**Fig. 4b**), indicando uma redução na foto-atividade do material – provavelmente devido às mudanças na estrutura da rede cristalina do TiO₂.

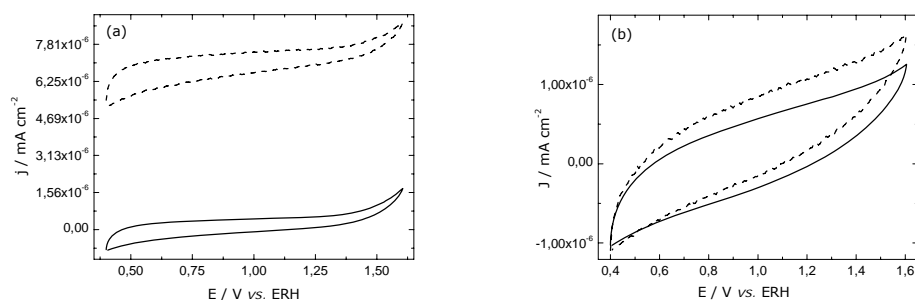


Fig. 4: Voltamogramas cíclicas de (a) Ti/TiO₂ e (b) Ti/Pb_{0,10}Ti_{0,90}O₂. Ambos os casos – Eletrólito suporte: 0,10 mol dm⁻³ Na₂SO₄; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; (–) sem irradiação e (---) com irradiação

3.4 Caracterização *in-situ*: Presença de orgânico

A **Fig. 5** apresenta o efeito da presença de formaldeído (0,10 mol dm⁻³) no voltamograma cíclico do eletrodo de Ti/TiO₂ (sem PbO₂). Observa-se que há uma diminuição considerável na corrente anódica, provavelmente devido à adsorção de formaldeído na superfície do eletrodo. Foi observado que, ao remover o eletrodo da solução contendo formaldeído e recolocar em uma solução de eletrólito suporte (0,10 mol dm⁻³ Na₂SO₄), o perfil voltamétrico retorna ao normal. Tais observações foram feitas para todas as composições, mas a diminuição da corrente anódica é menor quando se aumenta a concentração de PbO₂ na mistura do óxido.

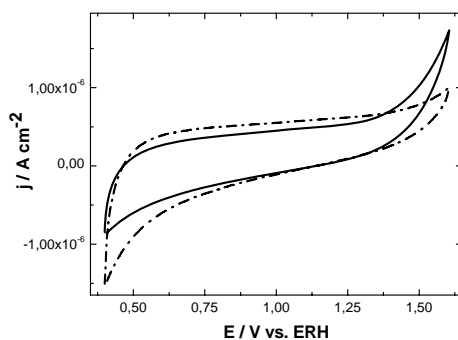


Fig.5: Voltamogramas cíclicas de Ti/TiO₂ em (–) 0,10 mol dm⁻³ Na₂SO₄ e (---) 0,10 mol dm⁻³ Na₂SO₄ + 0,10 mol dm⁻³ H₂CO. Ambos os casos: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ao irradiar a superfície do eletrodo com luz UV ocorre um salto na corrente de forma análoga com a observada para irradiação na ausência do eletrólito suporte (**Fig. 6**). Novamente a extensão deste salto é dependente da composição do eletrodo e do teor de PbO₂ na mistura do óxido. Esta observação é exemplificada na Figura 6 e estes resultados indicam que há uma grande possibilidade que os materiais estudados apresentarão atividade catalítica elevada frente à degradação de substâncias orgânicas e esta possibilidade será estudada na próxima seção.

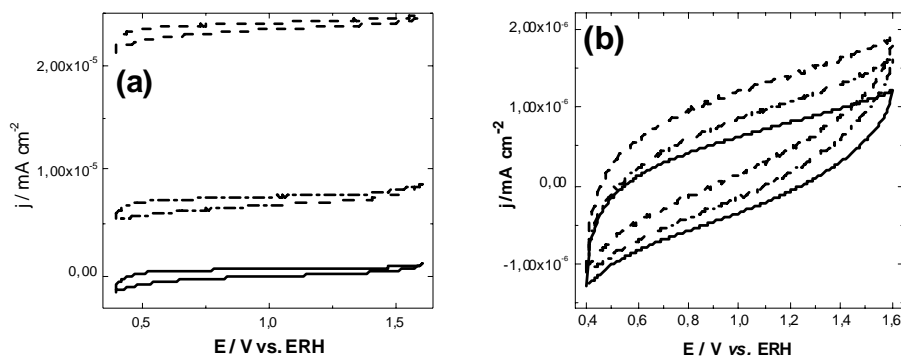


Fig. 6: Voltamogramas cíclicos de (a) Ti/TiO₂ e (b) Ti/Pb_{0,10}Ti_{0,90}O₂ em (–) 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ + 0,10 mol dm⁻³ H₂CO *sem luz*; (–.–) 0,10 mol dm⁻³ Na₂SO₄ *com luz* e (–.–) 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ + 0,10 mol dm⁻³ H₂CO *com luz*, com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.5 Degradação de formaldeído

Nesta parte do trabalho foi investigada a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida de soluções de formaldeído-metanol sobre os eletrodos de Ti/Pb_xTi_{1-x}O₂. Foi utilizado um potencial de 2.0 V vs. ERH por 60 min. De forma geral a remoção das espécies inicialmente presentes (formaldeído e metanol) por via eletroquímica obedece a uma cinética de 1^a ordem, conforme observações feitas na literatura (Malpass, Motheo 2001; Malpass, Motheo, 2003). Ao aplicar o método foto-assistido, foi observado que há uma melhora na taxa de degradação. Para ambos as técnicas o principal produto e degradação é ácido fórmico. A **Fig. 7** mostra o perfil concentração-tempo para a remoção de formaldeído e metanol.

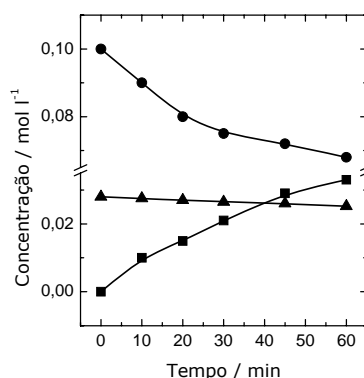


Fig. 7: Perfil concentração-tempo para uma degradação de soluções de formaldeído-metanol em 2.0 V vs. ERH. Sendo que: (●) formaldeído, (▲) metanol e (■) ácido fórmico.

A **Fig. 9a e 9b** mostra a extensão de remoção de formaldeído e Carbono Orgânico Total, respectivamente, em função da composição do eletrodo. Observa-se que a maior taxa de remoção é quando se usa o eletrodo sem PbO₂ na sua composição. De fato, a maior extensão de remoção de metanol/formaldeído é sempre para o eletrodo de Ti/TiO₂ (0% PbO₂) empregando o tratamento foto-assistido. Os resultados indicam que há uma maior conversão dos reagentes para CO₂ quando o método foto-assistido é empregado. Os possíveis caminhos de formação de CO₂ estão apresentados na **Fig. 8**.

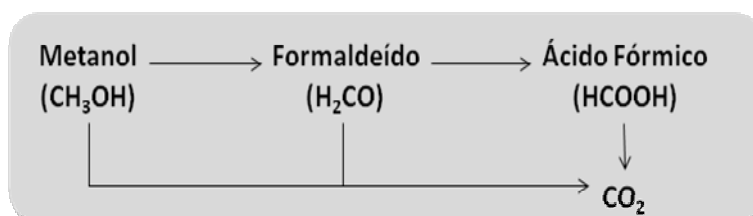


Fig. 8: Possíveis rotas para a formação de CO₂ através da degradação de soluções de formaldeído-metanol.

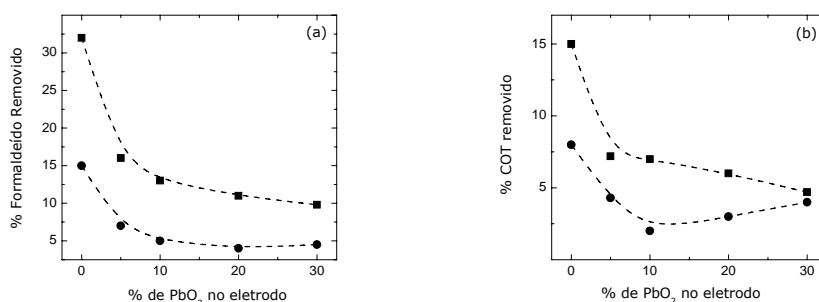


Fig. 9: (a) Extensão da remoção de formaldeído e (b) Extensão da remoção de COT, ambos em função da composição do eletrodo. Potencial de eletrólise 2,0 V vs. ERH, onde, (■) degradação foto-assistida e (●) degradação eletroquímica.

4. Conclusão

Os resultados obtidos neste estudo mostram que os materiais produzidos são interessantes do ponto de vista de degradação de substâncias orgânicas. A aplicação simultânea de irradiação UV resultou em um aumento considerável na remoção do conteúdo orgânico do sistema. Em estudos de voltametria cíclica mostram que os materiais apresentam uma boa estabilidade, sem perda do perfil, mesmo em condições drásticas de uso.

5 Referências

Alves, P.A., Malpass, G.R.P., Johansen, H.D., Azevedo, E.B., Gomes, L.M., Vilela, W.F.D., Motheo, A.J., 2010. Photo-assisted electrochemical degradation of real textile wastewater. *Water Science and Technology*, 61, 491-498.

Catanho, M., Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., 2006a. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA[®] electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 62, 193-200.

Catanho, M., Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., 2006b. Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes. *Química Nova*. 29, 983-989.

Comninellis, Ch., Pulgarin, C., 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 23, 108-112.

Juttner, K., Galla, U., Schmieder, H., 2000. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*. 45, 2575-2594.

Krishna, K.M., Sharon, M., Mishra, M. K., 1992. Theoretical investigation of optimal mixing ratio for PbO₂ and TiO₂ to produce a low-band-gap non-corrosive photoelectrode. *Chemical Physics*. 162 (2-3), 401-412.

Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., 2001. The galvanostatic oxidation of formaldehyde-methanol solutions on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. *Journal of Applied Electrochemistry*. 31, 1351-1357.

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., Miwa, D.W., Miwa, A.C.P., Machado, S.A.S., Motheo, A.J., 2007. Photoassisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru_{0.3} Ti_{0.7} O₂ DSA[®] electrode. *Environmental Science & Technology*. 41, 7120-7125.

Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Gomes, L., Azevedo, E.B., Vilela, W.F.D., Fukunaga, M.T., Guimarães, J.R., Bertazzoli, R., Machado, S.A.S., Motheo, A.J., 2010. Photo-assisted electrochemical degradation of the commercial herbicide atrazine. *Water Science and Technology*. 62, 2729-2736.

Martinez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 87, 105-145.

Martinez-Huitle, C.A., Ferro, S., 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*. 12, 1324-1340.

Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*. 109, 6541-6569.

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

Trasatti, S. 1994. Transition Metal Oxides: Versatile Materials for Electrocatalysis., In: Lipkowsky, J., Ross, P.N., (Eds.), *Electrochemistry of Novel Materials*, *Frontiers of Electrochemistry*, 5. VCH, Weinheim, 769-791.

Vinodgopal, K., Kamat, P.V., 1996. Combine electrochemistry with photocatalysis. *Chemtech April*. 26 (4), 18-22.