

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PbO2 DEPOSITADOS SOBRE ANODOS TRIDIMENSIONAIS PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

R. M. FARINOS^(1*), L. A. M. RUOTOLO⁽²⁾

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química ^{*}e-mail: rosimartines@hotmail.com

RESUMO

Neste trabalho foi estudado em uma primeira etapa a técnica de eletrodeposição do PbO₂ sobre o substrato de CVR com porosidade de 45 ppi, verificando o efeito da densidade de corrente e do tempo de eletrodeposição sobre a qualidade e uniformidade do depósito obtido. Em uma segunda etapa estudou-se a obtenção de um eletrodo com maior área superficial, variando-se a porosidade do substrato de CVR em 45, 60 e 80 ppi. Os eletrodos foram analisados quanto à sua capacidade de degradar o corante AR 19 em um reator de fluxo. Os filmes de PbO₂ formados aplicando-se as maiores densidades de corrente apresentaram um depósito mais espesso nas extremidades do eletrodo, porém no centro do eletrodo ainda haviam áreas em que era possível observar que não houve eletrodeposição. Observou-se que em densidades de correntes menores ocorreu um depósito mais uniforme e que a densidade de corrente a ser aplicada no processo de eletrodeposição do filme de PbO2 deve ser otimizada para cada substrato com diferentes porosidades. O eletrodo CVR/PbO₂ de 60 ppi preparado aplicando-se 3,5 mA cm⁻² apresentou os melhores resultados de recobrimento, área superficial eletroativa e atividade eletrocatalítica, sendo o escolhido como o eletrodo de trabalho para degradar compostos orgânicos poluentes.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existem diversas categorias poluentes orgânicos gerados pelas de atividades do homem moderno. Muitos desses são poluentes biodegradáveis, não necessitando de tratamentos físico-químicos para degradação completa a CO₂ e H₂O ou então para a sua conversão em compostos orgânicos que sejam biodegradáveis (Bolton et al.,1995). А tecnologia de oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos oferece uma alternativa versátil, uma vez que não envolve a utilização de produtos químicos, é de fácil manutenção e operação e o aumento de escala é bastante simples, além de ser ambientalmente compatível, uma vez que o principal reagente utilizado é o elétron. Dentre os eletrodos que fornecem excelentes resultados em termos de oxidação de moléculas orgânicas encontram-se aqueles que

possuem um elevado sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Aliada ao baixo custo, à facilidade, à rapidez da preparação, à boa estabilidade química em altos valores de potenciais aplicados em soluções de diferentes valores de pH e à grande área superficial, o PbO₂ mostra ser um dos melhores candidatos a material eletródico visando a eletrooxidação de orgânicos presentes em água residuárias (Panizza; Cerisolla, 2009:Andrade et al., 2008). No entanto, para uso efetivo da tecnologia eletroquímica para o tratamento de água residuárias, alguns obstáculos ainda devem ser superados, sendo o principal deles a restrição de transporte de massa decorrente da baixa concentração dos compostos nestes efluentes, o que afeta a eficiência de corrente (EC) levando a um consumo energético elevado (nE). Visando superar esta dificuldade e minimizar o ηE , estudou-se a formação de filmes de PbO₂ sobre substrato tridimensional de CVR para garantir uma maior área para reação de superfície e geração de turbulências (Britto-Costa, 2010).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de eletrodeposição do filme de PbO₂ sobre CVR foram realizados no sistema operacional esquematizado na Figura 1. O eletrólito foi preparado utilizando-se 0,1 mol L^{-1} Pb(NO3)₂, 0,1 mol L^{-1} de HNO₃, e como surfactante foi usado Lauril Sulfato de Sódio (LSS). Esses dados foram obtido da tese de Andrade et al., 2007. Todas soluções foram preparadas as utilizando-se água deionizada.

Figura 1 – Sistema da unidade experimental: Foto do aparato experimental: 1) Multímetro; 2) fonte de corrente; 3) bomba peristáltica; 4) reator Eletroquímico; 5) reservatório de eletrólito 6) termômetro; 7) agitador magnético; 8) banho termostático.



Fonte: Próprio autor (2013)

O sistema operacional consistia em se manter o banho termostático em uma temperatura constante de 65°C. A vazão também foi mantida constante em 25 mL min⁻¹. Para cada condição experimental, tomavase a precaução em se manter a corrente constante. O eletrólito circulava por todo o sistema através da bomba peristáltica e retornava ao reservatório de eletrólito. A Figura 2 mostra uma visão mais detalhada do reator de fluxo. O reator de fluxo era formado por placas retangulares de acrílico que eram justapostas, vedadas por meio de mantas de silicone e fixadas por meio de porcas e parafusos. À placa da direita da Figura 2 estava embutido o contato elétrico de ADE-Ti/ RuO₂ (De Nora do Brasil, Sorocaba-SP). O contra eletrodo era revestido por uma tela de polietileno recoberta com tecido de poliamida para evitar o curto circuito do sistema. À placa mais à esquerda da Figura 2 estava embutido o contra eletrodo, que se constituía de uma placa de aço inox AISI 316.

Figura 2 – (a) Eletrodo Tridimensional de CVR utilizado na síntese eletroquímica. (b) Reator Eletroquímico de fluxo: (1) contato elétrico; (2) CVR; (3) borrachas de silicone; (4) placa central; (5) distribuidor de fluxo; (6) contra eletrodo e (7) entrada e saída de eletrólito.



Fonte: Ruotolo (2012)

a)Eletrossíntese do filme de PbO₂ sobre o CVR 45 ppi

Os filmes produzidos sobre o CVR (Figura 2(a)) foram obtidos sob diferentes condições operacionais, com o objetivo de determinar a melhor condição para obter o recobrimento do CVR. A porosidade do CVR utilizado era de 45 ppi (poros por polegada) e suas dimensões de 0,5 cm (espessura) x 2,5 cm (largura) x 2,5 cm (comprimento). O



processo de eletrodeposição foi feito em fluxo, utilizando o reator e o sistema mostrado na Figura 1. O procedimento experimental consistia em se depositar o PbO₂ galvanostaticamente, seguindo as condições do planejamento experimental apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1-	- Condições	experimentais	utilizadas
I ubtiu I	Condições	experimentals	atilizadad

Tubelu I Condições experimentais atmizadas			
Eletrodo	$j (\mathrm{mA \ cm^{-2}}) / \mathrm{I}(\mathrm{mA})$	t (min)	
CVR/PbO2-1	0,7 / 62	20	
CVR/PbO2-2	0,7 / 62	30	
CVR/PbO2-3	0,9 / 80	15	
CVR/PbO2-4	0,9 / 80	15	
CVR/PbO2-5	1,1 / 98	20	
CVR/PbO2-6	1,1 / 98	30	

Fonte: Próprio autor (2013)

A densidade de corrente aplicada para cada eletrodo está representa por *j*, e as correntes elétricas aplicadas (I) foram calculadas com base na área do CVR fornecida pelo fabricante (Electrosynthesis Company – EUA) conforme mostra a Equação 1.

$$a_s (m^2 m^{-3}) = 0,674 \cdot \epsilon (ppi) - 1,823$$
 (1)

b) Eletrodeposição de filmes de PbO₂ sobre CVR com diferentes porosidades

Para a deposição de filmes de PbO_2 sobre CVR com diferentes porosidades foram utilizados os mesmos reagentes químicos descritos anteriormente. Foram feitos experimentos de recobrimento do filme de PbO_2 utilizando diferentes porosidades de CVR: 45 ppi; 60 ppi e 80 ppi, ilustrados na Figura 3. . A Tabela 2 mostra os valores de área superficial específica dos substratos de CVR com diferentes porosidades.

Figura 3 – Substratos de CVR: (a) 45 ppi; (b) 60 ppi e (c) 80 ppi.



Tabela 2 – Valores da área superficial específicadoCVRfornecidospelofabricante(Electrosynthesis Company – USA).

nenesis company corre-			
CVR	$a_{s} (m^{2} m^{-3})$		
45 ppi	28,507		
60 ppi	38,617		
80 ppi	52,097		
Fonte: Próprio autor (2013)			

O poder eletrocatalítico dos eletrodos foi avaliado através da descoloração do corante azul reativo 19 (AR 19). O procedimento experimental foi realizado no mesmo reator, porém, utilizando um eletrodo com uma dimensão menor. A vazão foi mantida constante em 30 mL min⁻¹. Estudou-se o efeito da densidade de corrente, sendo aplicados valores de 5, 10, 15 e 20 mA cm⁻². A montagem experimental era similar à utilizada para síntese, porém com o acoplamento do UV-Vis espectrofotômetro (Amersham Pharmacia). A Figura 4 mostra uma foto do sistema experimental utilizado para a descoloração.

Figura 4 – Foto do sistema experimental usado para descoloração do corante: 1) Computador; 2) espectrofotômetro UV; 3) bomba peristáltica; 4) reservatório de eletrólito; 5) reator eletroquímico; 6) fonte de corrente; 7) multímetro.





Fonte: Próprio autor (2013)

O procedimento experimental consistia em se circular o eletrólito contendo o corante pelo reator eletroquímico e aplicar-se uma corrente constante. A absorbância da solução era medida on line no espectrofotômetro em um comprimento de onda de 600 nm e seus valores registrados a cada 30 segundos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a síntese dos eletrodos, os mesmos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens obtidas aplicando-se as correntes de 0,7 e 0,9 mA cm⁻² são mostradas na Figura 5 .Observase que a morfologia do depósito obtido quando se aplica as densidades de correntes de 0,7 mA cm^{-2} e 0,9 mA cm^{-2} , é típica do β -PbO₂ e que o recobrimento depende da corrente e do tempo de síntese. Na Figura 6 é mostrado esquematicamente o recobrimento do eletrodo nas condições mostradas na Figura 5. As linhas claras representam que houve pouco ou nenhum recobrimento do eletrodo e as bordas escuras indicam que o filme de PbO₂ foi mais espesso. Analisando o CVR/PbO₂-1, observa -se que houve um recobrimento preferencial nas bordas do eletrodo (faces externas do eletrodo) em uma pequena faixa, enquanto a região central não houve formação do filme de PbO₂ Ouando se manteve a densidade de corrente constante e o tempo de deposição foi aumentado, notou-se que o recobrimento do eletrodo foi total (CVR/PbO₂-2) e que a espessura do filme de PbO₂ aumentou de 3,8 µm à 8,1 µm, formando um filme mais espesso nas bordas. Quando se aplicou 0,9 mA

 cm^{-2} , o efeito do aumento da espessura foi intensificado, porém o tempo de deposição não foi suficiente para garantir o recobrimento total do eletrodo (CVR/PbO₂-3).

Figura 5 – Imagens MEV dos filmes de PbO₂ produzidos por eletrodeposição sobre CVR de 45 ppi: (a) e (b) CVR/PbO₂-1: j = 0,7 mA cm⁻² e t = 20 mim; (c) e (d) CVR/PbO₂-2: j = 0,7 mA cm⁻² e t = 30 mim; (e) e (f) CVR/PbO₂-3: j = 0,9 mA cm⁻² e t = 25 mim.



Figura 6 – Representação esquemática dos eletrodos de CVR recobertos com filme de PbO₂ nas condições experimentais da Figura 5.





A análise de DRX para o eletrodo CVR/PbO_2 -2 revelou a presença somente da fase β -PbO₂ (Figura 7).

Figura 7 – Difratograma de raios X para o eletrodo CVR/PbO₂-2.



Observa-se na Figura 8 (a e b) que quando se aplica uma densidade de corrente de 1,1 mA cm⁻² (CVR/PbO₂-5) ocorre a formação de um filme de PbO₂ com espessura de \sim 7,7 µm nas extremidades do substrato de CVR, porém uma grande parte do substrato ainda se apresentava sem recobrimento, o que poderia ser atribuído ao tempo curto de deposição. No entanto, mesmo aumentando-se o tempo de eletrodeposição de 20 para 30 minutos, o que se observou foi uma deposição ainda mais intensa de PbO₂ nas extremidades do substrato (Figura 8 c e d), com filme de espessura de ~24 µm, enquanto que na região central ainda era possível verificar a superfície do CVR sem recobrimento. Em suma, o aumento da densidade de corrente intensificou o efeito do aumento da espessura do filme nas extremidades do substrato, porém não garantiu o recobrimento total e uniforme do eletrodo.

Figura 8 – Imagens MEV dos filmes de PbO₂ produzidos por eletrodeposição sobre CVR de 45 ppi. (a) e (b) CVR/PbO₂-5: j = 1,1 mA cm⁻² e t = 20 mim; (c) e (d) CVR/PbO₂-6: j = 1,1 mA cm⁻² e t = 30 mim.



Os eletrodos obtidos foram utilizados para análise de descoloração do corante AR 19. Na Figura 9 são mostrados alguns resultados típicos de descoloração, em que pode-se observar que a cinética é de 1^a ordem, com decaimento exponencial da absorbância em função do tempo. Através desta curvas foram determinadas as constantes cinética de descoloração (k_d) para cada eletrodo. Os resultados são mostrados na Figura 10.

Figura 9 – Absorbância em função do tempoparaoeletrodoCVR/PbO2-2.





Figura 10 – Constante cinética de descoloração para os diferentes eletrodos e densidades de corrente.



O aumento de *i*, como esperado, causou um aumento de k_d , uma vez que mais carga foi fornecida ao processo. Outra observação importante foi que para todos os eletrodos não houve diferença na cinética de descoloração estando o substrato pouco ou totalmente recoberto, esse fato se deve a reação eletroquímica estar ocorrendo na região próxima ao contra eletrodo.

Influência da densidade de corrente no recobrimento do substrato

Com objetivo de verificar qual densidade de corrente seria ideal para a formação de um filme uniforme de PbO₂ sobre os substratos de CVR com diferentes porosidades, realizou-se um estudo sistemático. aplicando-se diferentes densidades. O tempo de eletrossíntese foi mantido constante em 30 minutos, e aplicouse a densidade de corrente de $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$, que foi o melhor condição de eletrodeposição determinado para o eletrodo de 45 ppi. Na Figura 11 (a), (b) e (c) são mostradas as micrografias MEV dos eletrodos obtidos após a deposição do filme de PbO₂ sobre os substratos com porosidades de 45, 60 e 80 ppi, respectivamente. A micrografia para o eletrodo de PbO₂ sobre substrato de 45 ppi é mostrada novamente para fins de comparação.

Constatou-se que a aplicação da densidade de corrente de 0,7 mA cm⁻² não foi suficiente para o recobrimento completo dos substratos de 60 e 80 ppi, tendo sido este recobrimento menos eficiente para o eletrodo de 80 ppi. Observou-se também que houve uma mudança da morfologia do filme quando se utilizou os eletrodos de menor porosidade.

Figura 11 – Imagens MEV do filme de PbO₂ eletrodepositado sobre substratos de CVR de 45 ppi (a), 60 ppi (b) e 80 ppi (c) . $t = 30 \text{ min}; j = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$.



Uma vez que não houve o recobrimento dos substratos de 60 e 80 ppi com o filme de PbO₂, decidiu-se então aumentar a densidade de corrente aplicada para 3,5 mA cm⁻². Na Figura 12 (a), são mostradas as imagens MEV em que houve uma deposição do filme com maior espessura nas extremidades do eletrodo com porosidade de 45 ppi, porém sem o recobrimento completo do substrato na região central. Por outro lado, a aplicação de 3.5 mA cm⁻² foi suficiente para o recobrimento completo do substrato de 60 ppi (Figura 12(b)), porém para o substrato de 80 ppi praticamente não houve a (Figura 12(c)), formação do filme de PbO2, podendo ser observados somente alguns núcleos de deposição centro do eletrodo no e



aglomerados nas regiões próximas ao contraeletrodo, de maneira semelhante ao ocorrido quando na aplicação das densidades de corrente de 0,7 mA cm⁻².

Figura 12– Imagens MEV do filme de PbO₂ eletrodepositado sobre substratos de CVR de 45 ppi (a), 60 ppi (b) e 80 ppi (c). t = 30 min; j= 3,5 mA cm⁻².



Estes resultados mostram que, apesar dos apresentado filmes de PbO₂ terem morfologias semelhantes, a densidade de corrente a ser aplicada no processo de eletrodeposição do filme deve ser otimizada cada substrato com diferentes para fim porosidades a de se obter um recobrimento completo, compacto e mais homogêneo de sua superfície. Mais uma vez observou-se também um recobrimento não uniforme com relação à espessura do filme ao longo do campo elétrico aplicado, o que é explicado pelo efeito de penetração do campo que leva a uma distribuição não uniforme de corrente e potencial no eletrodo. Com o de obter-se condição objetivo uma experimental para a formação do filme de PbO₂ sobre o substrato de 80 ppi, aumentouse a densidade de corrente. Ao final da eletrodeposição aplicando-se 5,0 mA cm⁻ ²,observou-se, como pode ser constatado nas fotos mostradas na Figura 13 (a), que para o eletrodo CVR/PbO2 60 ppi houve a formação

de uma pequena quantidade de um depósito semelhante ao observado para os eletrodos CVR/PbO₂ 45 ppi obtidos aplicando-se 1,1 e 3.5 mAcm⁻². Esse resultado indica novamente que a existência de sobrepontenciais muito positivos decorrentes das elevadas densidades de corrente aplicadas e da distribuição irregular de corrente no eletrodo poroso leva à formação de outros compostos de chumbo não desejados. A formação deste tipo de eletrodepósito amarelado ocorreu ainda com mais intensidade quando se utilizou o substrato de 80 ppi. A formação de uma nova fase fica evidenciada pela mudança de morfologia que pode ser observada na micrografia da Figura 13(b) para o substrato de 80 ppi, além de não ter havido o recobrimento completo da superfície do substrato, houve também a deterioração do substrato de CVR, em que é possível observar rachaduras na superfície do substrato.





Após a deposição do filme de PbO_2 sobre os substratos de CVR com diferentes porosidades, pode-se observar nas Figuras 14 (a), (b) e (c) que, para todos os casos de *j* aplicados, houve um aumento da corrente e um deslocamento do potencial da RDO, o que pode ser considerada uma medida indireta a eficiência do recobrimento do eletrodo e de sua atividade eletrocatalítica. Constata-se também que os resultados dos experimentos voltamétricos estão em total concordância com os resultados de recobrimento mostrados nas imagens MEV. Assim, para o caso dos



eletrodos produzidos aplicando-se 0,7 mA cm^{-2} , observou-se que o eletrodo CVR/PbO₂ de 45 ppi apresentava valores de i muito superiores àqueles obtidos utilizando os eletrodos de CVR/PbO2 de 60 e 80 ppi, em que o recobrimento com o filme eletroativo era muito menor (Figura 14(a)). Quando se aumentou o valor de *j* aplicado para 3,5 mA cm⁻², Figuras 14 (b), houve uma redução da corrente para o eletrodo CVR/PbO2 de 45 ppi que pode ser atribuída à diminuição do recobrimento do substrato e à formação de PbO. Neste caso, como houve um melhor recobrimento do substrato 60 ppi, observou-se na Figura 14(b) que um aumento dos valores de *i* para este eletrodo, que são um pouco menores que os valores observados para o eletrodo de 80 ppi, que apesar de ter um recobrimento incompleto, apresenta uma área superficial maior. Finalmente, quando se aplicou 5,0 mA cm⁻², Figura 14 (c), observouse que houve uma queda drástica da atividade eletrocatalítica dos eletrodos de 60 e 80 ppi, o que pode ser atribuído principalmente pela formação de PbO e à perda da estabilidade observadas nas Figuras 13(a) e 13(b).

Figura 14– Voltamogramas dos eletrodos de CVR/PbO₂ produzidos aplicando-se diferentes densidades de corrente: (a) 0,7 mA cm⁻²; (b) 3,5 mA cm⁻² e (c) 5,0 mA cm⁻². Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, v = 50 mV s⁻¹.





Após as sínteses do filme de PbO₂ sobre os substratos com diferentes porosidades, os melhores eletrodos obtidos em termos de recobrimento foram utilizados em experimentos de descoloração do corante AR 19 a fim de comparar suas atividades eletrocatalíticas. Esses resultados são mostrados na Figura 15, em que é possível que em todos os casos o observar recobrimento com o filme de PbO₂ levou a um aumento expressivo da cinética da reação quando comparados com o CVR apenas. A cinética da reação foi de primeira ordem para todos os casos, portanto, as constantes cinéticas foram determinadas através de uma regressão exponencial e os valores de k_d para todos os eletrodos são mostrados na Figura 16.



Figura 15 – Absorbância normalizada em função do tempo para a descoloração do AR 19 utilizando os eletrodos de CVR e de CVR/PbO₂ obtidos nas melhores condições de *j*. Corrente aplicada na descoloração: $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$.



Como desejado, eletrodo 0 tridimensional de CVR/PbO2 apresentou um desempenho muito superior ao eletrodo plano, demonstrando mais uma vez que a matriz tridimensional, além de proporcionar maior área superficial específica, também estaria promovendo um aumento da transferência de massa devido ao aumento da turbulência hidrodinâmica. Conforme esperado, 0 aumento do número de poros do eletrodo de 45 para 60 ppi (ou seja, a diminuição da porosidade), proporcionou um aumento significativo da cinética (~ 70%), o que pode ser atribuído ao aumento da área superficial e também à diminuição da camada limite hidrodinâmica proporcionada pela maior turbulência e maior velocidade intersticial decorrente do estreitamento dos poros no eletrodo de 60 ppi. No entanto, comparandose os eletrodos CVR/PbO2 de 60 e 80 ppi observa-se que houve uma diminuição do valor de k_d, o que se deve ao recobrimento irregular e não uniforme do substrado de CVR de 80 ppi, que proporciona uma área superfical eletroativa menor que a do eletrodo de CVR/PbO₂ 60 ppi, porém ainda superior à do eletrodo CVR/PbO₂ de 45 ppi.

Figura 16 – Constante cinética de descoloração para os eletrodos de CV e CVR com e sem recobrimento com filme de PbO₂. $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$



CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos e levando-se em consideração os valores dos parâmetros estudados neste trabalho, a seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- O aumento da densidade de corrente modificou a morfologia do filme;
- O aumento da espessura do filme não causa uma melhoria da descoloração do corante;
- A descoloração ocorre preferencialmente na região do eletrodo próximo ao contra eletrodo.
- Comparando o eletrodo plano e o tridimensional, fica evidente que a descoloração do corante AR-19 ocorre mais rapidamente no CVR/PbO₂ devido à área superficial ativa ser maior, além da geração de turbulência.



- A densidade de corrente a ser aplicada no processo de eletrodeposição do filme de PbO₂ deve ser otimizada para cada substrato com diferentes porosidades;
- O aumento do número de ppi favorece os potenciais anódicos na extremidade do eletrodo próximo ao contra eletrodo;
- A diminuição da porosidade favorece a cinética de descoloração do corante;
- O eletrodo CVR/PbO₂ de 60 ppi preparado aplicando-se 3,5 mA cm⁻² apresentou os melhores resultados de recobrimento, área superficial eletroativa e atividade eletrocatalítica, sendo o escolhido para ser. utilizado nos estudos de eletroxidação de compostos orgânicos poluentes.

NOMENCLATURA

- EC Eficiência de corrente (%);
- ηE Consumo energético (kWh m⁻³);
- ADE Anodos Dimensionalmente Estáveis
- AR 19 Corante Azul Reativo 19
- CV Carbono Vítreo
- CVR Carbono Vítreo Reticulado
- DRX Difração de Raios-X

REFERÊNCIAS

ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J. GÁRCIA-GÁRCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the blue reactive 19 dye in simulated textile wastewater. Chemosphere v.66, 2035-2043, 2008.

BOLTON, J.R; BIRCHER, K.G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C.A. Figures-of merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. J. Adv. Oxid. Technol., v.1, n.1, p.13-17, 1995.

BRITTO-COSTA, P. H .Transferência de massa em Reator Eletroquímico de Carbono Vítreo Reticulado. Dissertação Mestrado-Universidade Federal de São de São Carlos, 2010.

PANIZZA, M., CERISOLA, G., Electrocatalytic materials for the electro chemical oxidation of synthetic dyes, Appl. Catal., B,75; 95, 2007.

PANIZZA, M., KAPALKA, A., COMNINELLIS, C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta*, p.53,2289-2295, 2008.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de doutorado (processo n°. 140757/2012-0) e à FAPESP pelo auxílio financeiro (processo n° 2012/04168-0).