

ESTUDO MECANÍSTICO DAS REAÇÕES FENTON E CUPRO-FENTON POR ANÁLISE VOLTAMÉTRICA IN SITU

Leidi C. Friedrich^{a,b,*}, Carmem Lúcia P. S. Zanta^c, Amilcar Machulek Jr.^d e Frank H. Quina^b

^aDepartamento de Engenharias e Exatas, Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, 85950-000 Palotina – PR, Brasil

^bInstituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo – SP, Brasil

^cInstituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, campus A. C. Simões, 57072-970 Maceió – AL, Brasil

^dInstituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 79074-760 Campo Grande – MS, Brasil

Recebido em 21/12/2016; aceito em 12/04/2017; publicado na web em 13/06/2017

Artigo

MECHANISTIC STUDY OF THE FENTON AND CUPRO-FENTON REACTIONS BY VOLTAMMETRIC ANALYSIS *IN SITU*. Although the classical Fenton process exhibits a high initial rate of the organic compounds degradation, this process is not complete due to the formation of refractory compounds which resist the attack of the hydroxyl radicals. In the presence of Cu(II), the degradation is slower, but results in a greater reduction of TOC (total organic carbon) measurements of net mineralization at the end of the reaction (t=120min). The addition of Cu(II) ions to classical Fenton reaction conditions (Fe(II) plus H₂O₂ at pH 3) is shown to accelerate the degradation of organic compounds. This synergic effect causes an approximately 15% additional reduction of the TOC. Voltammetric studies confirm the catalytic role of catechol in the presence of Fe(III)/Fe(II) and Cu(II)/Cu(I). Addition of aliphatic acids to the reaction medium, did not interfere with the cupro-Fenton reaction, but had an inhibitory effect on the classical Fenton reaction, consistent with the following order of interaction with the ion Fe(III): Oxalic Acid (OA) >> Formic Acid (FA) ~ Acetic acid (AA).

Keywords: phenol; copper ions and Fenton reaction.

INTRODUÇÃO

As águas residuais de diferentes indústrias químicas, como a produção de resinas, agroquímicos e petroquímicos, a fabricação de papel e a fundição de ferro podem conter altas concentrações de fenol e seus derivados, que são tóxicos e muitas vezes refratários.¹⁻³ Várias abordagens estão sendo estudadas para minimizar o impacto do descarte desses efluentes. Entre as soluções propostas para este problema ambiental, os processos de oxidativos avançados (POAs), que se baseiam na geração do radical hidroxila como agente oxidante, são particularmente atrativos como alternativa aos tratamentos físico-químicos ou biológicos convencionais.⁴⁻⁹

A reação de Fenton é um POA que consiste numa reação redox, na qual o Fe(II) é oxidado a Fe(III) por peróxido de hidrogênio, H₂O₂, o qual é por sua vez reduzido ao íon hidroxila e ao radical hidroxila, de acordo com a Equação (1):¹⁰

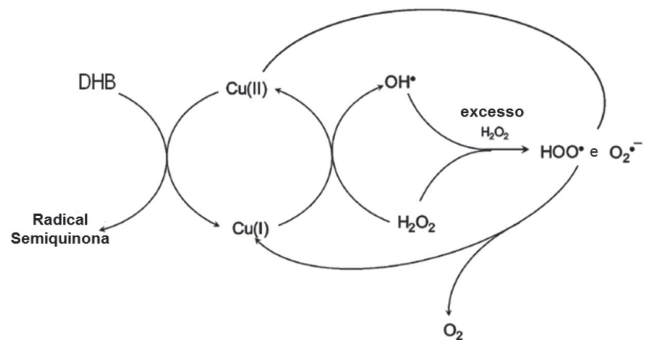


A eficiência da reação de Fenton é limitada à presença de compostos que reagem com o ferro, reduzindo a concentração dos catalisadores (íons de ferro livre) da solução, inibindo ou até mesmo parando completamente a reação de Fenton. Nesse caso a utilização de cobre como catalisador pode ser uma alternativa para o tratamento de efluentes que contenham capturadores de ferro.

O cobre está envolvido em processos biológicos de transferência de elétrons. Além disso, é um micronutriente essencial para o crescimento de fungos e funciona como um ativador de metal em várias enzimas fúngicas (por exemplo, oxidases) e na síntese de pigmentos.¹¹ O cobre, como o ferro, pode sofrer reações de tipo Fenton com H₂O₂ para produzir radicais hidroxila. Esta reação de cupro-Fenton¹² tem sido usada para estudar a degradação de vários compostos de interesse tais

como antraquinonas sintéticas, azoquinonas¹³ e azocorantes.¹⁴ O cobre também pode desempenhar um papel na biodegradação da podridão-branca da ligno-celulose. Embora modelos tenham sido propostos usando ferro como o metal de transição modelo para fungos de podridão parda,¹⁵ o cobre pode trabalhar nestes mecanismos igualmente bem.

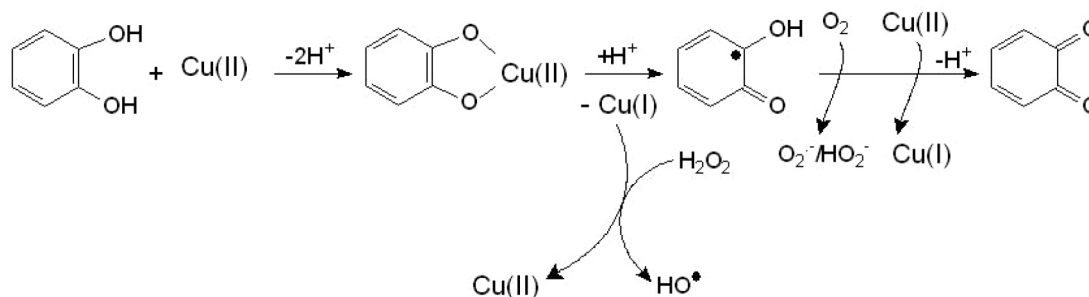
Segundo Xu e Goodell, a interação do ácido 2,3-dihidroxibenzoico (2,3-DHBA) com cobre, Cu(II), mostrou que Cu(II) pode oxidar o 2,3-DHBA em sua forma de semiquinona sob condições ácidas, semelhante à reação de oxidação pelo Fe(III).¹⁶ Um estudo voltamétrico cíclico do sistema Cu(II), 2,3-DHBA e H₂O₂ mostrou que Cu(II) também pode reagir com derivados de dihidroxibenzeno a baixo pH para gerar radicais HO•, como no mecanismo de ciclo redox proposto por Liu *et al.*,¹⁷ mostrado no Esquema 1.



Esquema 1. Sistema redox de Cu(II) + dihidroxibenzeno (DHB) + H₂O₂¹⁷

A atividade oxidante dos íons Fe(III) e Cu(II) foi avaliada para vários compostos fenólicos, principalmente derivados do catecol. O catecol é oxidado por Cu(II), gerando uma semiquinona que é subsequentemente oxidada para formar uma quinona. O oxigênio molecular (O₂) também pode atuar como aceitador de elétrons, sendo reduzido pelo radical semiquinona ao superóxido/hidroperóxido,

*e-mail: leidif@ufpr.br



Esquema 2. Oxidação do catecol por Cu(II) e a formação de HO•, como proposto por Aguiar *et al.*¹⁸

O₂/HO₂, que pode ser convertido em H₂O₂. O mecanismo proposto por Aguiar *et al.*¹⁸ para a redução de Fe(III) ou Cu(II) por catecol é mostrado no Esquema 2. Portanto, existem várias vias envolvendo compostos fenólicos e íons metálicos que potencialmente podem aumentar a eficiência da reação de Fenton.^{19,20}

Neste trabalho, relatamos uma investigação do mecanismo envolvido na degradação do fenol pelas reações de Fenton e cupro-Fenton, utilizando a análise eletroquímica *in situ*. A técnica utilizada é a voltametria cíclica que é uma ferramenta poderosa que contribui para a elucidação do mecanismo reacional envolvido durante o processo de degradação.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e métodos

Sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄·7H₂O, Synth), sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄·5H₂O, Synth), sulfato de sódio (Na₂SO₄, Vetec), peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%, Synth), ácido sulfúrico (H₂SO₄, Synth), hidróxido de sódio (NaOH, Merck), fenol (Aldrich), catecol (Acros), ácido acético (Merck), ácido fórmico (Aldrich), ácido oxálico (Aldrich) e acetonitrila (JT Baker).

Procedimento geral para os experimentos de degradação

As soluções de fenol foram preparadas por dissolução direta da quantidade desejada de fenol em solução aquosa. O reator utilizado para a degradação do fenol foi um reator de bancada com um volume interno de 1,0 L, protegido da luz incidente de modo a minimizar o efeito das reações fotoquímicas.³ A temperatura da solução foi controlada a 30 °C, utilizando um banho termostático e com agitação magnética. Inicialmente, adicionou-se ao reator uma solução contendo 10 mmol L⁻¹ de fenol, 0,5 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 0,5 mmol L⁻¹ de Cu(II) em pH = 3,0. Adicionou-se lentamente peróxido de hidrogênio aquoso (3,33 mmol L⁻¹ min⁻¹), com a ajuda de uma bomba peristáltica, durante os primeiros 60 minutos de reação, para minimizar a formação do radical hidroperóxido. Em intervalos de tempo selecionados, foram coletados 5 mL de solução de amostra e adicionaram-se imediatamente 2 gotas de uma solução de 2,0 mol L⁻¹ de NaOH, aumentando o pH para ~ 12. O aumento de pH precipitou Fe(III), parando a reação. As amostras foram filtradas através de um cartucho (0,22 μm Millipore Durapore) para remover as espécies de ferro precipitadas. Após filtração, a amostra foi reacidificada até um pH de cerca de 3,0 para manter as mesmas condições que no reator e o carbono orgânico total (COT) foi analisado com um analisador Shimadzu Modelo TOC-5000A.²¹

Procedimento geral para a análise por Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC)

O fenol e os principais produtos de degradação (hidroxiaromáticos

e ácidos alifáticos) foram identificados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (para hidroxiaromáticos - Shimadzu 2010A LC-MS e para ácidos alifáticos - Shimadzu 20AD HPLC) utilizando compostos padrões para identificação e calibração.

Para a determinação de intermediários aromáticos, utilizou-se uma coluna de fase reversa C18 (5 μm, 4,6 x 150 mm) com detecção a 270 nm. A fase móvel consistiu numa solução aquosa contendo 0,2% de ácido acético (A) e acetonitrila contendo ácido acético a 0,2% (B). Durante três minutos, a fase móvel (fluxo de 0,7 mL min⁻¹) foi de 18% de B:82% de A, seguido de um gradiente de 18-58% de B ao longo de 10 minutos e completando a análise por reverter durante 1 minuto a 18% de B:82% de A. Para determinar os ácidos intermediários, utilizou-se uma coluna de troca iônica, marca Hamilton PRP-X300, com detecção a 220 nm. A fase móvel consistiu numa solução aquosa de H₂SO₄ (pH 2,00 ± 0,02), a um fluxo de 1 mL min⁻¹, mantendo-se a temperatura da coluna a 30 °C. Antes de serem injetadas na coluna de troca iônica, as amostras foram filtradas através de um cartucho, C18, previamente ativado com metanol. Este passo removeu os compostos aromáticos remanescentes, uma vez que estes compostos são fortemente retidos na coluna de troca iônica, resultando em bandas largas que impedem a análise e podem ser irreversivelmente retidos na coluna.²²

Procedimento geral para os experimentos eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando uma célula convencional de três eletrodos sem separação. Utilizou-se um eletrodo de carbono vítreo de 2 mm de diâmetro como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo Ag/AgCl/KCl (sat.) como referência. Os estudos foram conduzidos num meio aquoso contendo 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3,0, ajustado com H₂SO₄, utilizando um potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT20. Para auxiliar na compreensão do mecanismo envolvido na reação de Fenton, o comportamento voltamétrico do catecol foi examinado por voltametria cíclica, variando o meio reacional.²³ A degradação do catecol pelas reações cupro-Fenton, Fenton clássica e combinado Fenton clássica + cupro-Fenton foi monitorada utilizando voltamogramas registrados *in situ* no reator utilizado para conduzir a reação de Fenton.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Taxa e eficiência da degradação

A eficiência das reações de Fenton e cupro-Fenton para a mineralização (redução de COT) de fenol foi determinada em função do tempo e é mostrada na Figura 1. A reação cupro-Fenton resultou na degradação de apenas 8% do COT inicial. Na reação de Fenton com Fe(II), o sistema exibe uma rápida taxa de degradação no início da reação, atingindo uma degradação máxima de 45% a 30 minutos de

reação, e após esse valor o COT permanece constante. Por combinação das duas reações, Fenton e cupro-Fenton, no entanto, a degradação atinge 60% no final da reação (Figura 1).

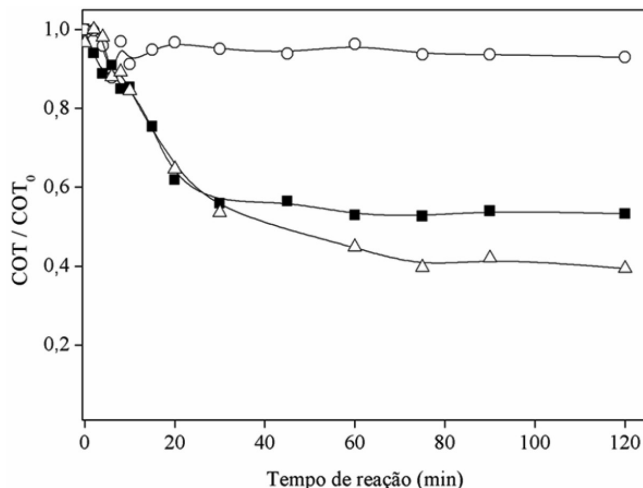


Figura 1. Efeito da adição de íons Fe(II) e Cu(II) na degradação de fenol durante reação de Fenton. Condições experimentais: $[fenol]_{inicial} = 800ppm$ de carbono; $[H_2O_2] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH_{inicial} = 3,0$; (■) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Fe(II); (○) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Cu(II); (△) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Cu(II) + $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Fe(II)

Em todas estas condições, a degradação não foi total devido à formação de intermediários que interferem na reação de Fenton. Alguns compostos catalisam a reação e outros inibem o processo. A análise dos intermediários por cromatografia mostrou a formação inicial de catecol, que pode atuar como catalisador para as reações clássicas de Fenton²³ e cupro-Fenton¹¹ devido à regeneração de Fe(II) e Cu(I) (Eq. 1). No entanto, na presença de Cu(II) sozinho, a quantidade de catecol produzido foi muito menor, justificando a menor extensão da degradação catalítica do fenol.

A análise dos compostos orgânicos presentes no final da reação indicou a formação de ácido oxálico (AO) (Figura 2A) e ácido fórmico (AF) (Figura 2B).

O ácido oxálico é um agente inibidor da reação de Fenton, pois ele não é degradado no escuro na presença de ferro, Figura 2A, devido à formação do complexo de oxalato férrico, que remove o ferro livre da solução, diminuindo a eficiência da reação de Fenton. Na reação de cupro-Fenton a complexação do cobre não ocorre e, portanto, nas reações de Fenton + cupro-Fenton, a oxidação de ácidos alifáticos não é totalmente inibida, resultando num valor COT final inferior,

como mostrado na Figura 1. Embora o aumento da eficiência da reação de cupro-Fenton para a redução de COT tenha sido apenas 15% em comparação com a reação de Fenton clássica, a compreensão do mecanismo envolvido pode contribuir para outros estudos nos quais a abstração de ferro do meio é mais significativa.

Estudos eletroquímicos

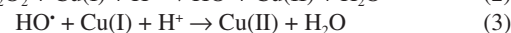
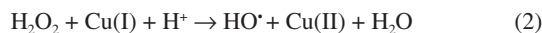
O comportamento voltamétrico do catecol apresentou um par de picos quase reversíveis correspondentes à transferência de dois elétrons, refletindo a transformação do catecol em o-benzoquinona.²³ A adição de Fe(II) provoca um aumento nas correntes anódica e catódica do catecol, indicando um efeito catalítico (Figura 3).²⁴

Na presença de Cu(II), há um pico anódico intenso em torno de $-0,05 \text{ V}$ (pico 1), atribuído à oxidação de Cu(I) a Cu(II). Um segundo pico (pico 2) é atribuído à redução de Cu(II) a Cu(I) e um terceiro pico (pico 3) é atribuído à redução de Cu(I) a Cu(0) (Figura 4).¹⁶

Os voltamogramas cíclicos foram registrados *in situ* no reator durante a degradação de catecol. A concentração inicial de catecol foi de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de catecol na presença de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Fe(II) e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Cu(II). A concentração final de H_2O_2 foi 25 mmol L^{-1} , sendo que o peróxido foi adicionado nos primeiros 20 minutos à mesma taxa ($3,33 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) como no reator de bancada utilizado na degradação do fenol. O comportamento voltamétrico do catecol em função do tempo de reação é mostrado na Figura 5.

Neste estudo, observamos que, tanto nas reações de Fenton como de cupro-Fenton (Figuras 5 e 6), todo o catecol foi oxidado após 20 minutos de reação, indicado pela diminuição dos picos anódicos e catódicos do catecol. Na reação de Fenton clássica (Figura 5), o aumento da corrente catódica a $-0,4 \text{ V}$ é atribuído à oxidação/redução de H_2O_2 .²³

Na reação de Fenton+cupro-Fenton (Figura 6), os picos 1, 2 e 3 correspondem à oxidação de Cu(I) a Cu(II) e as reduções de Cu(II) a Cu(I) e Cu(I) para Cu(0), respectivamente. Com a concentração crescente de H_2O_2 , há uma diminuição no pico anódico de Cu(I)/Cu(II) e um aumento nas correntes para Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(0). Esse comportamento pode estar associado ao fato de que com a adição de peróxido o cobre(I) é consumido gerando Cu(II) (reações 2 e 3) aumentando a concentração de cobre(II) e, conseqüentemente, os picos de redução de Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(0) aumentam.



Na presença de H_2O_2 , o Cu(II) é regenerado pela reação de

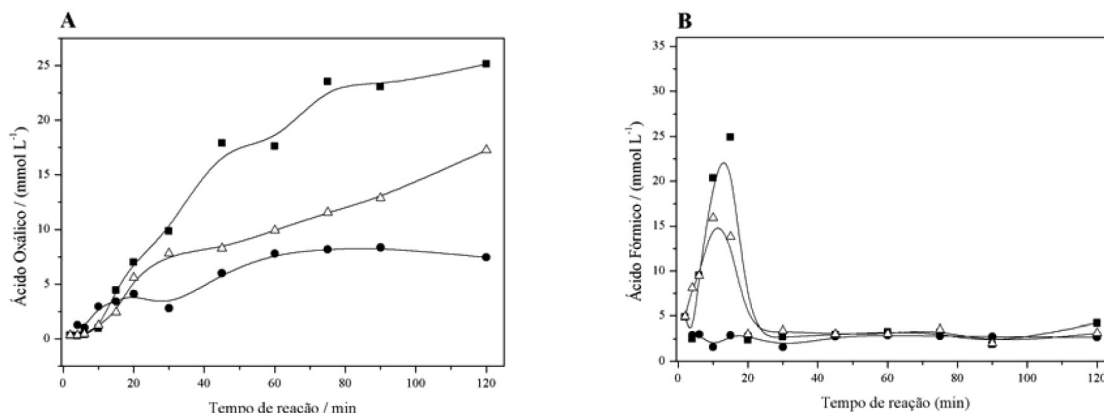


Figura 2. Variação das concentrações de ácido oxálico (A) e ácido fórmico (B) com o tempo. Efeito de íons inorgânicos na degradação de 10 mM de fenol. Condições experimentais: $[H_2O_2] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH_{inicial} = 3,0$ and $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Adição de íons: (■) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Fe(II); (●) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Cu(II) e (△) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Fe(II) + $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Cu(II)

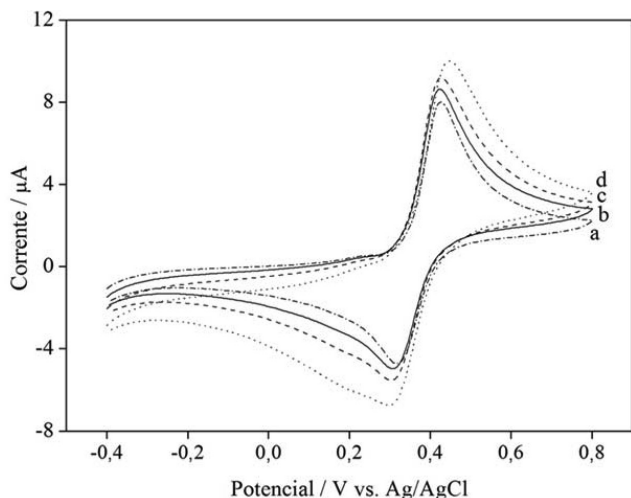


Figura 3. Voltamogramas cíclicos de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de catecol em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 , $\text{pH}=3,0$; em: a– ausência de Fe(II) ; b, c e d– $0,50$, $1,0$ e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Fe(II) , respectivamente. $A=0,031 \text{ cm}^2$; velocidade de varredura 50 mV s^{-1}

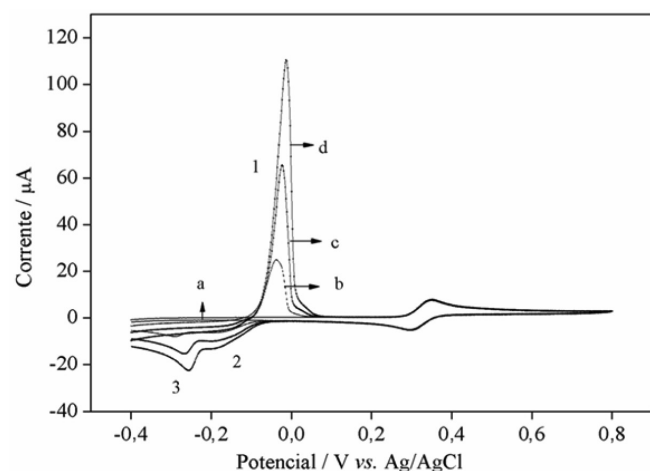


Figura 4. Voltamogramas cíclicos de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de catecol em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 , $\text{pH}=3,0$; em: a– ausência de Cu(II) ; b, c e d– $0,50$, $1,0$ e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Cu(II) , respectivamente. $A=0,031 \text{ cm}^2$; velocidade de varredura 50 mV s^{-1}

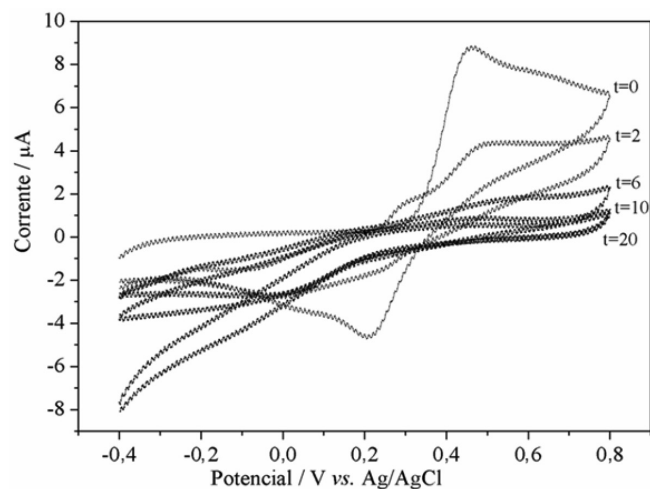


Figura 5. Voltamogramas cíclicos registrados *in situ* da reação de Fenton no reator a $t=0$, 2 , 6 , 10 e 20 min . A solução continha $1,0 \text{ mmol de L}^{-1}$ catecol e $0,5 \text{ mmol de L}^{-1}$ Fe(II) a $\text{pH} = 3,0$. Adicionou-se H_2O_2 continuamente durante a reação (concentração final de 25 mmol L^{-1})

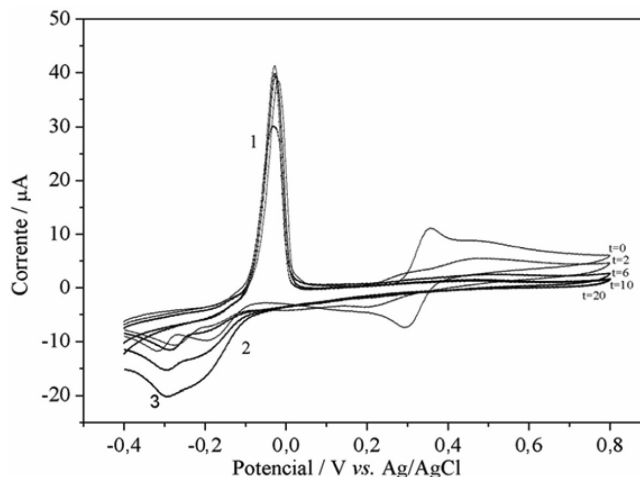
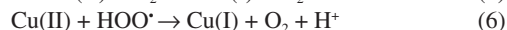
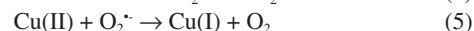


Figura 6. Voltamogramas cíclicos registrados *in situ* da reação de Fenton + cupro-Fenton no reator a $t=0$, 2 , 6 , 10 e 20 min . A solução continha $1,0 \text{ mmol de L}^{-1}$ catecol, $0,5 \text{ mmol de L}^{-1}$ Fe(II) e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Cu(II) a $\text{pH} = 3,0$. Adicionou-se H_2O_2 continuamente durante a reação (concentração final 25 mmol L^{-1})

Fenton entre Cu(I) e H_2O_2 sob condições experimentais nas quais são formados radicais HO^\bullet . Na presença de um excesso de H_2O_2 , o radical HO^\bullet produzido pela oxidação de Cu(I) pode ser consumido por outra molécula de H_2O_2 para produzir HOO^\bullet e O_2^\bullet .¹⁷



Em estudos de degradação do fenol, verificou-se que o ácido oxálico inibe a reação de Fenton devido à remoção de ferro (III) da solução por complexação.¹⁰ O efeito inibitório dos ácidos alifáticos na reação de Fenton foi avaliado pela adição de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico (AO), fórmico (AF) ou ácido acético (AA) à reação de degradação do catecol. O comportamento voltamétrico do catecol foi registrado *in situ* e a concentração de catecol avaliada a partir da corrente de pico anódica, i_{pico} (Figura 7).

Na ausência destes ácidos alifáticos houve uma redução de 90% na concentração de catecol, tanto para a reação de Fenton como para a reação cupro-Fenton. Após a adição de ácido oxálico à reação de Fenton clássica, não houve essencialmente oxidação do catecol devido à complexação de Fe(III) pelo ácido oxálico, devido à remoção do ferro livre da solução, interrompendo o ciclo redox do catecol com Fe(III)/Fe(II) . Em contraste, há uma redução de 30% na concentração de catecol na reação Fenton + cupro-Fenton na presença de AO. Esta redução provavelmente se deve à reação cupro-Fenton, uma vez que o Fe(III) está complexo completamente nestas condições. Os efeitos dos outros ácidos são consistentes com a seguinte ordem de interação de Fe(III) com os ácidos orgânicos: $\text{AO} \gg \text{AF} > \text{AA}$.

CONCLUSÃO

Embora os íons de ferro e cobre acelerem a degradação do fenol pela reação de Fenton na presença de ambos os íons, a degradação mostrou sinergia positiva e significativa. Estudos eletroquímicos e cromatográficos fornecem evidência direta do efeito catalítico do catecol sobre a reciclagem dos pares Fe(III)/Fe(II) e Cu(II)/Cu(I) e confirmam seu papel na degradação do fenol na presença destes íons.

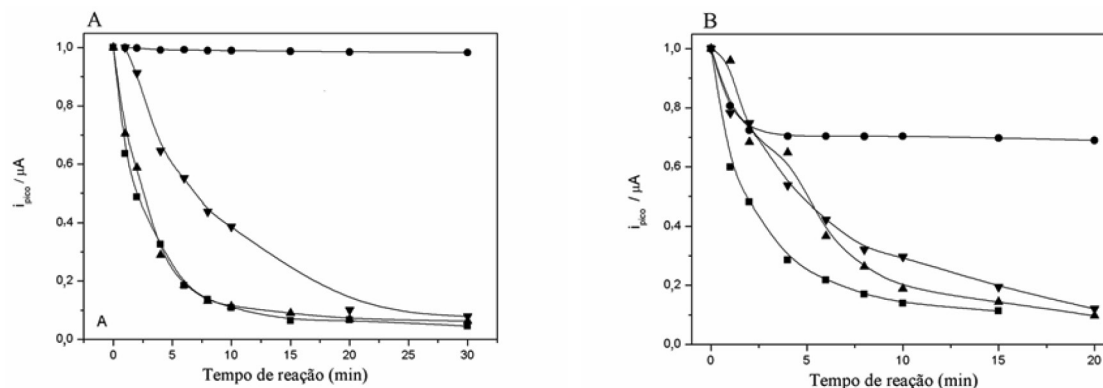


Figura 7. Valores das correntes normalizadas (i_{pico}) para o catecol na reação de Fenton (A) e na reação de Fenton + cupro-Fenton (B) (■) na ausência de ácidos orgânicos e na presença de: (●) ácido oxálico (AO), (▲) ácido acético (AA) e (▼) ácido fórmico (AF)

AGRADECIMENTOS

L. C. Friedrich agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasília, pelo apoio à pesquisa, C.L.P.S. Zanta agradece à FAPEAL, A. Machuleck Jr. e F. H. Quina agradecem ao CNPq, à FUNDECT e ao INCT-Catálise pelo financiamento.

REFERÊNCIAS

- Leyva, E.; Moctezuma, E.; Ruíz, G. M.; Torres-Martínez, L.; *Catal. Today* **1998**, *40*, 367.
- Kavitha, V.; Palanivelu, K.; *Chemosphere* **2004**, *55*, 1235.
- Pontes, R. F. F.; Moraes, J. E. F.; Machuleck Jr., A.; Pinto, J. M.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *176*, 402.
- Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M.; *Water Res.* **2002**, *36*, 1034.
- Maciel, R.; Sant'Anna Jr., G. L.; Dezotti, M.; *Chemosphere* **2004**, *57*, 711.
- Du, Y.; Zhou, M.; Lei, L.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 859.
- Arantes, V.; Baldocchi, C.; Milagres, A. M. F.; *Chemosphere* **2006**, *63*, 1764.
- Mijangos, F.; Varona, F.; Villota, N.; *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5538.
- Jiang, C.; Pang, S.; Ouyang, F.; Ma, J.; Jiang, J.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 813.
- Pignatello, J. J.; Oliveros, S. E.; Mackay, A.; *Crit. Rev. Environ. Sci. and Technol.* **2006**, *36*, 1.
- Jellison, J.; Goodell, B.; Doyle, B.; Illman, B.; Fekete, F.; Ostrofsky, A.; *Int. J. Biodeterior. Biodegrad.* **1997**, *39*, 165.
- Valenzuela, R.; Contreras, D.; Oviedo, C.; Freer, J.; Rodríguez, J.; *Int. J. Biodeterior. Biodegrad.* **2008**, *61*, 345.
- Shah, V.; Verma, P.; Stopka, P.; Gabriel, J.; Baldrian, P.; Nerud, F.; *Appl. Catal., B* **2003**, *46*, 287.
- Aguiar, A.; Ferraz, A.; *Chemosphere* **2007**, *66*, 947.
- Goodell, B.; Jellison, J.; Liu, J.; Daniel, G.; Paszczynski, A.; Fekete, F.; Krishnamurthy, S.; Jun, L.; Xu, G.; *J. Biotechnol.* **1997**, *53*, 133.
- Xu, G.; Goodell, B.; *J. Biotechnol.* **2001**, *87*, 43.
- Liu, R.; Goodell, B.; Jellison, J.; Amirbahman, A.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 175.
- Aguiar, A.; Ferraz, A.; Contreras, D.; Rodríguez, J.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 623.
- Hamilton, G. A.; Friedman, J. P.; Campbell, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5266.
- Chen, R.; Pignatello, J. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2399.
- Friedrich, L. C.; Mendes, M. A.; Silva, V. O.; Zanta, C. L. P. S.; Machuleck Jr., A.; Quina, F. H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 1372.
- Machuleck Jr., A.; Moraes, J. F.; Vautier-Giongo, C.; Silverio, C. A.; Friedrich, L. C.; Nascimento, C. A. O.; Gonzalez, M. C.; Quina, F. H.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 8459.
- Zanta, C. L. P. S.; Friedrich, L. C.; Machuleck Jr., A.; Higa, K. M.; Quina, F. H.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *178*, 258.
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2ª ed., Wiley: Hoboken, 2001, cap. 6.