



Degradação eletrocatalítica de azo corantes Acid Red usando eletrodo anodo de $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$

Barbara Costa Albuquerque¹, Julie Anne Holanda Azevedo², Alice Charmilene Gomes Lima³, Maria Lucimar Maranhão⁴, Maria Ionete Chaves Nogueira⁵, Rinaldo dos Santos Araújo⁶

¹Graduanda em Tecnologia em Processos Químicos – IFCE. e-mail: barbara.ifce@yahoo.com.br

^{2,3}Mestrandas do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental - IFCE. e-mail: alice.cefetce@yahoo.com.br, julie.cefetce@yahoo.com.br

⁴Doutoranda em Saneamento Ambiental, Pós-Graduação em Saneamento Ambiental – Universidade Federal do Ceará – DEHA/UFC. e-mail: lucimar@ifce.edu.br

⁵Doutora em Saneamento Ambiental, Embrapa Agroindústria Tropical. e-mail: ionetenogueira@yahoo.com.br

⁶Professor Doutor do Instituto Federal do Ceará - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE/PGTGA. e-mail: rinaldo@ifce.edu.br

Resumo: Corantes são substâncias com alta carga orgânica e elevada toxicidade que podem causar sérios problemas ao meio ambiente e à saúde humana. Uma grande variedade de corantes é usada em várias aplicações industriais e estes são, muitas vezes, descartados em corpos d'água sem tratamentos adequados. Os métodos eletroquímicos têm-se apresentado como tecnologias promissoras ao tratamento de efluentes devido a sua versatilidade, eficiência energética, automação e eficácia de custo, além de utilizar como principal reagente o elétron, considerado um “reagente limpo” por não gerar poluentes secundários. Neste trabalho foi empregado um anodo (eletrodo) dimensionalmente estável tipo $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ sobre substrato de titânio para a degradação eletrocatalítica dos corantes Acid Red 27 e Acid Red 66. A caracterização da superfície do eletrodo foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura e voltametria cíclica e a composição química foi determinada usando Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDX). Os ensaios de eletro-oxidação foram realizados aplicando-se potenciais de 1,0; 1,25; 1,5 e 2,5V utilizando um sistema eletroquímico composto pelo eletrodo de trabalho ($Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$), um eletrodo auxiliar (Pt), um eletrodo de referência ($Hg/Hg_2Cl_2.KCl$) e as soluções aquosas dos corantes na concentração de 5mg/L, em meio de Na_2SO_4 0,25mol/L e pH natural (6,0). Os resultados obtidos após eletrólise mostraram maiores eficiências de descoloração no potencial de 2,5V, correspondentes a 90,6% para o Acid Red 27 e 89,1% para o Acid Red 66 em tempos de 180 minutos e 240 minutos, respectivamente. A cinética reacional encontrada foi tipicamente de primeira ordem.

Palavras-chave: Acid Red 27, Acid Red 66, cinética, eletro-oxidação, $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$

1. INTRODUÇÃO

Corantes são substâncias amplamente utilizadas na indústria têxtil, de borracha, plástico, papel e cosméticos nos processos de tingimento. A descarga direta desses corantes nos efluentes pode causar sérios problemas ambientais devido à alta carga orgânica e elevada toxicidade presente neles (ROSALES *et al.*, 2011).

Uma grande variedade de corantes quimicamente diferentes podem ser utilizados para várias aplicações industriais (SANROMÁN *et al.*, 2004). Corantes azóicos são considerados o maior grupo de corantes empregados na indústria têxtil para tingimento de algodão, seda, nylon, lã e couro, representando cerca de 20 a 40% da produção mundial destes compostos (KARIYAJJANAVAR *et al.*, 2011).

Diferentes métodos químicos, físicos e biológicos, ou combinações destes, têm sido investigados na remoção de cor de efluentes têxteis. Porém, devido à complexidade da estrutura molecular dos corantes, os processos físico-químicos e biológicos convencionais são menos adequados para um tratamento e mineralização eficiente (MOUSSAVI e MAHMOUDI, 2009), além de serem não destrutivos e os pós-tratamentos dos resíduos sólidos serem necessários e caros (WANG *et al.*, 2004).



O nível de cor presente em resíduos industriais é geralmente regulado pela resolução CONAMA 357/2005 e pode variar dependendo da qualidade do corpo receptor de água.

A literatura mostra um interesse crescente no desenvolvimento de Processos de Oxidação Avançada (POAs) para o tratamento dos mais diversos compostos xenobióticos, incluindo os corantes. A simplicidade, baixo custo e alta eficácia dos POAs tem os tornado como uma nova técnica viável para a remoção dos corantes.

Entre os Processos de Oxidação Avançada, o tratamento eletroquímico tem recebido grande atenção nos últimos anos por ser uma alternativa promissora na resolução dos problemas ambientais gerados pela descarga de efluentes têxteis (RADHA *et al.*, 2009), em função de suas características principais, tais como: versatilidade, eficiência energética, automação e eficácia de custo. Na técnica eletroquímica, o reagente principal é o elétron, chamado "reagente limpo", que degrada os compostos orgânicos presentes no efluente sem gerar poluentes secundários (MOHAN *et al.*, 2007).

A corrente elétrica induz as reações redox nas superfícies dos eletrodos resultando na degradação do composto orgânico (SANROMÁN *et al.*, 2004). O tratamento eletroquímico de efluentes oferece alta eficiência de remoção com menores exigências de temperatura, quando comparado aos tratamentos não eletroquímicos (AWAD e ABO GALWA, 2005).

Um tratamento eletroquímico eficaz e econômico para a remoção de compostos orgânicos requer a escolha adequada de materiais do eletrodo, bem como condições de eletrólise apropriadas (COMNINELLIS, 1994). Eletrodos de óxidos vêm tendo aplicação promissora em diferentes ramos da indústria eletroquímica, tais como: galvanoplastia, síntese orgânica, evolução de hidrogênio e nas reações de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (KRISTÓF *et al.*, 1993; COMNINELLIS *et al.*, 1995). Estes eletrodos são estudados em diversas aplicações devido à sua boa estabilidade eletroquímica em relação aos eletrodos metálicos convencionais, sendo, por isso, comumente designados de Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs).

Os ADEs foram desenvolvidos inicialmente por Beer, no início da década de 60, observando-se que os mesmos apresentavam maior eficiência que os correspondentes metais puros (TEIXEIRA, 2000). Um bom material eletródico deve possuir os seguintes requisitos principais (TRASATTI, 1984): elevada área superficial, alta condutividade elétrica, excelentes propriedades eletrocatalíticas, elevada estabilidade química e mecânica, alta seletividade, disponibilidade, baixo custo e não ser poluente.

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R) por ADEs é descrita na literatura de acordo com o mecanismo proposto por Comninellis (1994) apresentado a seguir:



Onde: MO_x corresponde ao sítio óxido metálico em seu estado normal e $MO_x(\bullet OH)$ representa o sítio óxido metálico com radical hidroxilo adsorvido.

Considerando o problema ambiental, a meta da oxidação eletrocatalítica de compostos orgânicos é elaborar materiais anódicos não tóxicos, de baixo custo e com elevada eficiência de conversão da matéria orgânica em CO_2 . Outro fato importante a ser considerado é que a toxicidade dos intermediários formados que deve ser a menor possível. Em atenção a estas características anodos de Ti-Ru, Ti-Ru-Sn e Ti-Sn se destacam pela elevada atividade catalítica (Ru), seletividade a oxidação de diversos compostos orgânicos (Sn) e resistência mecânica (Ti).

Assim, neste trabalho foi realizada a degradação eletrocatalítica dos corantes Acid Red 27 e Acid Red 66, em meio aquoso e a temperatura ambiente (28°C) utilizando anodo dimensionalmente estável de $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ sob diferentes potenciais de eletrólise.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparação do anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e montagem do sistema eletroquímico

Os eletrodos de óxidos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ foram obtidos sobre substrato de titânio proveniente da TiBrasil Ltda. Inicialmente, os substratos de titânio foram polidos mecanicamente com lixa de granulometria 120, seguido de desengraxe por imersão em NaOH 10%, por 10 minutos. Após a eliminação do álcali por lavagem com água destilada, o substrato de titânio foi submetido a ataque químico por 5 minutos em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 10% a quente, com a finalidade de aumentar a rugosidade e facilitar a adesão da solução precursora à superfície do substrato.

Os óxidos foram então depositados sobre a superfície de titânio por meio da técnica de pincelamento (*brushing coating*). Soluções de RuCl_3 e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram preparadas na concentração de $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a partir da dissolução destes sais em álcool isopropílico. A solução precursora foi preparada a partir da mistura das soluções de RuCl_3 e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na proporção molar de 3:7, respectivamente.

Após pintura com a solução precursora, os substratos foram secos com jato de ar quente e levados ao forno mufla por 5 minutos a 500°C . Após esta etapa, os mesmos foram acondicionados em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente e serem pesados. Este procedimento foi repetido até obtenção de uma massa de aproximadamente 2mg, o que corresponde a uma camada de óxido com espessura de $2\mu\text{m}$. Sequencialmente, procedeu-se à etapa de calcinação em forno mufla a 500°C por 1h para estabilização dos óxidos formados e eliminação de impurezas residuais. O cálculo da massa de óxido a ser depositada foi feito levando-se em consideração a espessura da camada, a percentagem de cada óxido e suas respectivas densidades.

Após a deposição da camada de óxido, foi feita a montagem final do eletrodo, como visto na Figura 1. Sistemáticamente foi feito o contato elétrico entre a placa metálica (substrato de titânio de 1cm^2) e um fio de cobre, utilizando para isto cola condutora de prata. Depois de 24 horas, o conjunto foi inserido em um tubo de vidro de aproximadamente 10cm de comprimento e 6,0mm de diâmetro interno. Por fim, introduziu-se na extremidade do eletrodo um tampo de papel com resina epóxi para evitar infiltração de líquidos durante o uso dos eletrodos.

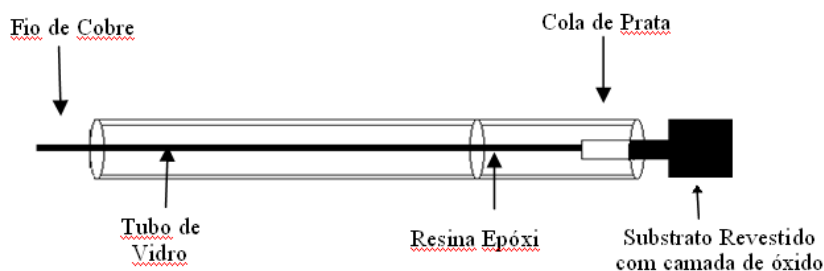


Figura 1 - Diagrama esquemático da montagem do eletrodo de trabalho empregado nos estudos eletroquímicos.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um sistema convencional, composto pelo eletrodo de trabalho ($\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$), um eletrodo auxiliar (Pt), um eletrodo de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$) usado como eletrodo de referência e as soluções aquosas de Acid Red 27 e Acid Red 66.

2.2. Caracterização física e química dos eletrodos

A caracterização física da superfície dos eletrodos foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em um microscópio PHILIPS, modelo XL-30. A análise da composição química do óxido obtido foi feita por meio da técnica semiquantitativa de energia dispersiva de raios-X (EDX), utilizando um sistema LINK Analytical, modelo QX-2000, acoplado ao microscópio eletrônico PHILIPS. Detalhes da caracterização podem ser encontrados em Nogueira (2009).

2.3. Caracterização eletroquímica dos eletrodos e ensaios de eletro-oxidação

A caracterização eletroquímica do eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e a estabilidade da camada de óxido foi verificada por meio de voltametria cíclica, à temperatura de 28°C , utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 101, conectado a um computador e controlado pelo software NOVA 1.5, que permite a aquisição e tratamento dos dados experimentais.

Os estudos de degradação electrocatalítica foram realizados em uma célula eletroquímica com capacidade máxima de 100 mL, consistindo de um único compartimento com tampa de teflon contendo quatro orifícios, três destinados à fixação dos eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho, e um destinado à saída dos gases gerados durante a reação eletrolítica.

Experimentalmente foram empregadas soluções sintéticas dos corantes Acid Red 27 (Figura 2) e Acid Red 66 (Figura 3) na concentração inicial (C_0) de 5mg/L, utilizando Na_2SO_4 0,25mol/L como eletrólito. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente (28°C), pH natural (6,0) e sob potenciais de 1,0; 1,25; 1,5 e 2,5V.

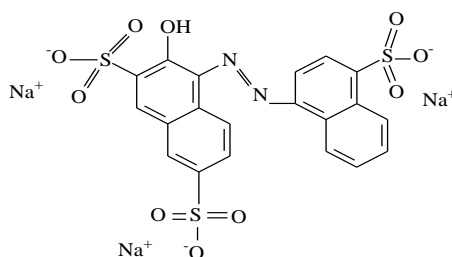


Figura 2 – Estrutura Molecular do azo corante Acid Red 27 (AR 27).

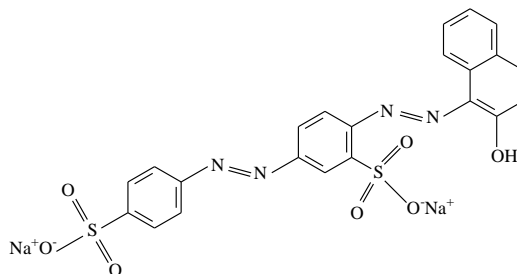


Figura 3 – Estrutura Molecular do azo corante Acid Red 66 (AR 66).

As alíquotas para acompanhamento cinético da degradação foram retiradas em intervalos regulares de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150 e 180 minutos para o corante AR 27 e nos intervalos de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos para o corante AR 66. As análises foram realizadas por espectroscopia de absorção molecular utilizando um espectro Thermo do Scientific do modelo Genesys 10UV de feixe simples a 520nm para o AR 27 e 510nm para o AR 66, ambos na região do visível, valores esses que correspondem à máxima absorção dos corantes em estudo.

Os parâmetros cinéticos de descoloração relacionados ao efeito da concentração inicial de corante foram obtidos a partir do modelo clássico de primeira ordem, conforme a Equação 4 a seguir:

$$\ln \frac{C_1}{C_0} = -k_1 \cdot t \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: C_1 é a concentração do corante em um dado tempo reacional t ; C_0 é a concentração inicial do corante e k_1 é a constante cinética de primeira ordem (min^{-1}).

Para estimativa das eficiências de descoloração das amostras dos corantes em estudo foi utilizada a Equação 5 a seguir:

$$\text{Eficiência (\%)} = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \times 100\% \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: C_f corresponde à concentração das soluções de corante em um dado tempo reacional t após o tratamento de eletro-oxidação e C_0 é a concentração inicial da solução do corante em questão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização superficial do eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$

As análises por MEV do filme óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ mostraram morfologia do tipo barro rachado (*cracked-mud surface*) de elevada área superficial. Do ponto de vista químico a composição percentual detectada por EDX foi de 28% de RuO_2 , 3% de TiO_2 e 69% SnO_2 , a qual é muito próxima daquela presente na solução precursora (30% de RuO_2 e 70% SnO_2). Tal proximidade entre os valores apresentados na composição nominal da solução precursora e os valores obtidos pela técnica de EDX para a camada de óxido depositada permitem constatar a eficiência do processo utilizado para obtenção do eletrodo de trabalho utilizado.

3.2. Estudos eletroquímicos para a oxidação dos azo corantes Acid Red 27 e Acid Red 66

A Figura 4 mostra a cinética de descoloração dos azo corantes Acid Red 27 (a) e Acid Red 66 (b) à temperatura ambiente (28°C) segundo o modelo de 1ª ordem.

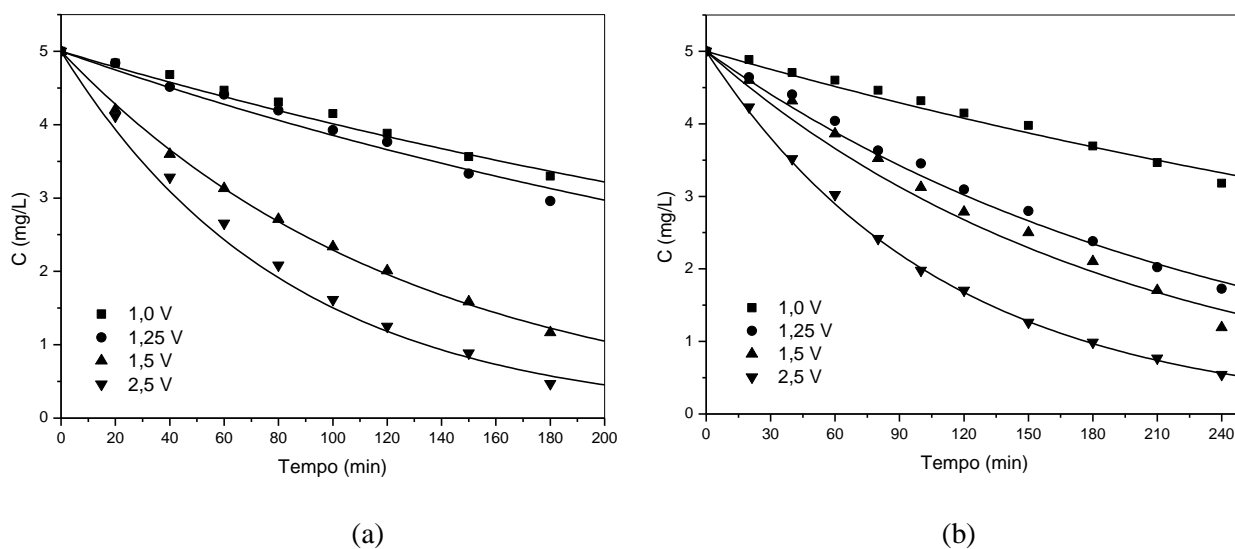


Figura 4 - Cinética de descoloração oxidativa do corante Acid Red 27 (a) e Acid Red 66 (b) a 28°C em diferentes potenciais de eletrólise. $C_0 = 5\text{mg/L}$, $\text{pH} = 6,0$.

A Figura 4 mostra que as maiores eficiências de degradação para ambos os corantes são alcançadas nos maiores potenciais de eletrólise (1,5 e 2,5V). Adicionalmente é possível observar o bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de primeira ordem ($R^2 > 0,95$).

Na Tabela 1 estão apresentados os percentuais de descoloração e os parâmetros cinéticos relativos à modelagem cinética aplicada aos dados de degradação eletrocatalítica dos azo corantes Acid Red 27 e do Acid Red 66 utilizando o anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ sob diferentes potenciais de eletrólise.



Tabela 1 – Eficiências de descoloração e constantes cinéticas de primeira ordem para a oxidação eletrocatalítica dos azo corantes Acid Red 27 e Acid Red 66 sob diferentes potenciais de eletrólise. $C_0 = 5\text{mg/L}$, $\text{pH} = 6,0$.

Eletrodo	Corante	$E^{\circ}_{\text{eletrólise}} \text{ (V)}$	Eficiência de Descoloração (%)	Parâmetros do modelo	
				$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
$\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$	AR 27	1,0	34,1	0,0022	0,9794
		1,25	40,9	0,0026	0,9714
		1,5	76,6	0,0078	0,9973
		2,5	90,6	0,0120	0,9839
	AR 66	1,0	36,4	0,0017	0,9545
		1,25	65,5	0,0042	0,9871
		1,5	73,8	0,0052	0,9688
		2,5	89,1	0,0091	0,9989

A análise da Tabela 1 mostra que as eficiências máximas de degradação foram encontradas para um potencial de 2,5V; correspondente a valores de 90,6% para o corante AR 27 e de 89,1% para o corante AR 66. As baixas degradações a 1,0V podem ser explicadas pela reação competitiva de desprendimento de oxigênio (RDO) que ocorre neste valor de potencial para anodos óxidos de Ru, Sn e Ti (ALVES *et al.*, 2004; MURAKAMI *et al.*, 1997; TRASATTI e LODI, 1981; KÖTZ e STUCKI, 1986). Os valores da constante cinética de primeira-ordem linear caracterizam uma cinética mais favorável com o aumento do potencial de eletrólise na faixa de valores investigados, conforme observado por Yang *et al.*, (2009). Comparativamente, para os potenciais mais elevados e fora do intervalo de desenvolvimento da RDO (entre 0,9 e 1,1V), as maiores eficiências e valores da constante cinética foram observados para o corante AR 27, o qual apresenta menor complexidade e maior polaridade estrutural, sendo, portanto, a molécula mais reativa.

4. CONCLUSÕES

Em geral, observa-se um aumento da eficiência de degradação/descoloração para os corantes Acid Red 27 e Acid Red 66 com o incremento do potencial de eletrólise. Os melhores resultados de descoloração/degradação para a concentração inicial estudada (5mg/L) foram de 90,6% e 89,1% para os azo corantes Acid Red 27 e Acid Red 66, respectivamente, quando se aplica um potencial de 2,5V a 28°C e pH natural (6,0).

O comportamento cinético foi bem descrito a partir do modelo de 1ª ordem, sendo os maiores valores de $k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ e das eficiências de degradação observados a 1,5 e 2,5V para o azo corante Acid Red 27, o qual se apresenta como a molécula mais reativa.

Em geral o processo eletrocatalítico com anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ mostrou-se eficiente para a degradação de moléculas complexas como os corantes têxteis, despontando como uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes aquosos de natureza recalcitrante.

REFERÊNCIAS

ALVES, P. D. P.; SPAGNOL, M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANDRADE, A. R. Investigation of the influence of the anode composition of DAS-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 626-634, 2004.

AWAD, H.S.; ABO GALWA, N. Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. **Chemosphere**, v. 61, p. 1327-1335, 2005.



COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion / combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.

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

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA): Resolução 357 de 17 de março de 2003. Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011.

KARIYAJJANAVAR, P.; NARAYANA JOGTTAPPA, N.; NAYAKA, Y. A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 952-961, 2011.

KÖTZ, R.; STUCKI, S. Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 10, p. 1311-1316, 1986.

KRISTÓF, J.; LISZI, J.; SZABÓ, P.; BARBIERI, A.; DE BATTISTI, A. Thermoanalytical investigation on the formation of IrO₂-based mixed oxide coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 23, p. 615-624, 1993.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; BASHA, A. C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 644-651, 2007.

MOUSSAVI, G.; MAHMOUDI, M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 1-7, 2009.

MURAKAMI, Y.; ITO, M.; KAJI, H.; TAKASU, Y. Surface characterization of ruthenium-tin oxide electrodes. **Applied Surface Science**, v. 121, p. 314-318, 1997.

NOGUEIRA, M. I. C. **Tratamentos adsorptivos e de oxidação avançada de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em solução aquosa**. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, 175p, 2009.

RADHA, K. V.; SRIDEVI, V.; KALAIVANI, K. Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 987-990, 2009.

ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Comparative efficiencies of the decolourisation of leather dyes by enzymatic and electrochemical treatments. **Desalination**, v. 278, p. 312-317, 2011.

SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M.; RICART, M.T.; CAMESELLE, C. Electrochemical decolourisation of structurally different dyes. **Chemosphere**, v. 57, p. 233-239, 2004.

TEIXEIRA, D. G. **Estudo Eletroquímico dos Eletrodos NiCo₂O₄ do tipo Spinel em Meio Alcalino**. Fortaleza, Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, 74p, 2000.

TRASATTI, S. Electrocatalysis in the Anodic Evolution of Oxygen and Chlorine. **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 1503-1512, 1984.



TRASATTI, S.; LODI, G. Electrode of conductive metallic oxides, part A and B. Elsevier, Amsterdam, ed. S. Trasatti, p. 521-626, 1981.

WANG, A.; QU, J.; LIU, H.; GE, J. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. **Chemosphere**, v. 55, p. 1189-1196, 2004.

YANG, X.; ZOU, R.; HUO, F.; CAI, D.; XIAO, D. Preparation and characterization of Ti/SnO₂-SbO₃-NbO₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 367-373, 2009.