

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FENOL E 2-NITROFENOL UTILIZANDO ÓXIDOS DE Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂

Maria Ionete Chaves NOGUEIRA (1); Larissa Sousa SILVINO (2); Bruno César Barroso SALGADO (3); Ronaldo Ferreira do NASCIMENTO (4); Rinaldo dos Santos ARAÚJO (5)

- (1) Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental Pós-graduação em Saneamento Ambiental, Campus do Pici bloco 713, tel: (85) 3366.9623, e-mail: ionetenogueira@yahoo.com.br (2) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: larissah__@hotmail.com
 - (3) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA/CEFETCE), e-mail: brunocefetce@yahoo.com.br
- (4) Universidade Federal do Ceará, Depto. de Química Analítica e Físico-Química, e-mail: ronaldo@ufc.br
 (5) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, Av. 13 de Maio, 2081, Benfica, 60411-220, Fortaleza-CE-Brasil. Tel: (85) 3307.3611, Fax: (85) 3307.3711, e-mail: rinaldo@cefetce.br

RESUMO

O elevado nível de toxicidade apresentado pelo fenol e seus derivados para e orto nitrados torna indispensável o tratamento de efluentes industriais que utilizam e descartam tais compostos em suas rotas de processamento. O tratamento eletroquímico vem sendo utilizado como um procedimento alternativo para a remoção destes poluentes em efluentes industriais. Neste trabalho, em particular, empregou-se eletrodo de óxido de Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ sobre substrato de titânio na oxidação eletrocatalítica de compostos fenólicos (fenol e 2-nitrofenol). A caracterização da superfície dos eletrodos foi feita por microscopia eletrônica de varredura e a composição química foi determinada usando energia dispersiva de raios-X. A superfície dos óxidos apresentou morfologia tipo "cracked-mud" e a composição química dos mesmos foi estequiometricamente equivalente à composição da solução precursora. Experimentos de oxidação eletroquímica de fenol e 2-nitrofenol foram realizados aplicando-se potenciais de 1,0; 1,5 e 2,0V, utilizando-se um sistema eletroquímico composto por: eletrodo de trabalho (Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂), eletrodo de referência (calomelano), eletrodo auxiliar (platina) e eletrólito aquoso fenólico (solução 20 ppm em meio de Na₂SO₄ 1mol.dm⁻³). Os maiores percentuais de remoção atingidos, correspondentes a tempos reacionais de 120 e 240 minutos, foram de 84% para o fenol e de 90% para o 2-nitrofenol usando um potencial de referência de 2V.

Palavras-chave: oxidação eletroquímica, fenol, 2-nitrofenol, Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂

1. INTRODUÇÃO

Compostos fenólicos e seus derivados nitrados são nocivos à vida humana e aquática devido seu elevado efeito tóxico e carcinogênico. Estes compostos podem conferir odores e sabores desagradáveis à água, mesmo quando presentes em baixas concentrações (AL-ASHEH et al., 2003 e AHMARUZZAMAN et al., 2005 e BIELICKA-DASZKIEWICZ et al., 2004).

Os nitrofenóis estão entre os poluentes mais comuns presentes em águas residuárias industriais e de sistemas agrícolas. Estes compostos estão envolvidos na síntese de muitos compostos químicos, particularmente no campo dos pesticidas, inseticidas e corantes (YUAN, et al., 2006)

Devido à elevada toxicidade, a Agência de Proteção Ambiental e a União Européia incluíram o fenol e vários clorofenóis e nitrofenóis na lista de poluentes prioritários a serem monitorados no ambiente aquático. A Agência de Proteção Ambiental determinou que a concentração máxima de fenol para descarga em águas superfiais deve ser inferior a 1 mg/L (SRIVASTAVA, et al., 2006 e ERSÖZ et al., 2004). No que diz respeito à água para abastecimento público, a União Européia admite uma concentração máxima de 0,5 μg/L (ERSOZ et al., 2004 e SATHISHKUMAR, et al., 2007).

No Brasil este controle é feito pela Resolução do CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, estabelecendo 0,5 mg/L como a concentração máxima de fenol a ser lançado por qualquer tipo de efluente.

Métodos eletroquímicos vêm sendo estudados como alternativa para a degradação destes compostos, sendo este processo capaz de levar à completa mineralização de poluentes orgânicos e assim reduzir a carga orgânica e tóxica lançada no meio ambiente (CAÑIZARES, et al., 2004).

A tecnologia eletroquímica permite prevenir e corrigir problemas ambientais causados pelo descarte efluentes industriais no meio ambiente. Estes métodos têm despertado bastante interesse devido sua versatilidade no tratamento de líquidos, gases e possíveis sólidos, além de se tratar de uma técnica ambientalmente correta, uma vez que utiliza como reagente o elétron, considerado um reagente limpo (PANIZZA, et al., 2000).

Nos processos eletroquímicos a oxidação de substratos orgânicos é iniciada pelos radicais hidroxilas os quais são gerados eletroquimicamente na superfície dos anodos dimensionalmente estáveis - ADE (JEDRAL, et al., 1999).

Eletrodos de óxidos vêm tendo aplicação promissora em diferentes ramos da indústria eletroquímica como: galvanoplastia, síntese orgânica, evolução de hidrogênio e em reações de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (KRISTÓF, et al., 1993, COMNINELLIS, et al., 1995). A eficiência dos processos eletroquímicos na oxidação de compostos orgânicos depende do tipo de eletrodo utilizado e das condições de potencial/corrente aplicadas (ZAGGOUT, et al., 2008).

Neste trabalho nos propomos a sintetizar o eletrodo de óxido de Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, já bastante explorado na literatura (BOODTS, et al., 1990 e LIN, et al., 1993) e a investigar a eficiência do mesmo no processo de degradação eletroquímica das moléculas fenol e 2-nitrofenol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Fenóis e nitrofenóis são extensivamente utilizados em indústrias químicas e petroquímicas, sendo comum a presença dos mesmos em efluentes industriais. O elevado nível de toxicidade e persistência apresentado por estes compostos, tem incentivado pesquisadores ao desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento para destruição dos mesmos. Estudos de Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais podem levar à completa mineralização destes poluentes vêm sendo muito explorados nos últimos anos.

A tecnologia eletroquímica tem se mostrado promissora no tratamento de efluentes contendo pequenas quantidades de compostos aromáticos (CAÑIZARES, et al., 2004). Eletrodos de óxidos metálicos são estudados em diversas aplicações tecnológicas devido à sua boa estabilidade eletroquímica em relação aos eletrodos metálicos convencionais. Por este motivo os mesmos recebem a denominação de anodos dimensionalmente estáveis (ADE).

Os ADE 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 e baixo custo;
- Não ser poluente.

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R) por ADE é descrita na literatura de acordo com o mecanismo apresentado abaixo (ALVES, et al., 2004):

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(^{\bullet}OH) + H^{+} + e^{-}$$
 [Eq. 01]

$$R + MO_x(^{\bullet}OH) \rightarrow CO_2 + MO_x + H^+ + e^-$$
 [Eq. 02]

$$MO_x(^{\bullet}OH) \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + MO_x + H^{+} + e^{-}$$
 [Eq. 03]

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 CO₂. Outro fato importante a ser considerado é que a toxicidade dos intermediários formados deve ser a menor possível.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação do óxido de Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ e montagem do sistema eletroquímico

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um sistema convencional, composto por um eletrodo de trabalho (Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂), um eletrodo auxiliar (platina) e um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂.KCl) como eletrodo de referência.

Os eletrodos de óxidos de Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ foram obtidos sobre titânio proveniente da TiBrasil Ltda. Inicialmente, os eletrodos foram polidos mecanicamente com lixa grau 120, seguido de desengraxe por imersão em NaOH 10%, por 10 minutos. Após a eliminação do álcali por lavagem com água destilada, o titânio foi submetido a ataque químico (polimento químico) por 5 minutos em H₂C₂O₄ 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 do titânio por meio da técnica de pincelamento (*brushing coating*). Soluções de RuCl₃ e TiCl₃ foram preparadas na concentração de 1mol.dm⁻³ a partir da dissolução dos sais em isopropanol. A solução precursora foi preparada a partir da mistura na proporção de 3:7, das soluções iniciais de RuCl₃ e TiCl₃ respectivamente.

Após pintura com a solução precursora, os substratos foram secos com jato de ar quente, levados ao forno por 5 minutos, e então acondicionados em dessecador até o momento da pesagem. Este procedimento foi repetido até obtenção de uma massa constante, em torno de 2 mg, correspondente a uma espessura de 2 μm. Seqüencialmente, procedeu-se à etapa de calcinação em forno mufla a 500°C por 1h. 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, conforme representado na fórmula:

$$m(g) = volume \ da \ camada \ (cm^3) \ x \ [\%TiO_2 \ x \ d(TiO_2) + \%RuO_2 \ x \ d(RuO_2)]$$
 [Eq. 04]

Após a deposição da camada de óxido, foi feita a montagem final do eletrodo, como visto na Figura 1. Sistematicamente foi feito o contato elétrico entre a placa metálica (substrato de titânio) 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 10 cm de comprimento e 6,0 mm de diâmetro interno. Adicionalmente, introduziu-se na extremidade do eletrodo um tampo de papel com resina epóxi para evitar infiltração de líquidos durante o uso dos eletrodos.

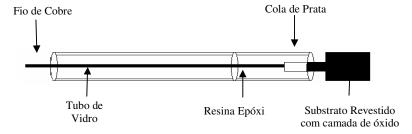


Figura 1 - Diagrama esquemático da montagem do eletrodo de trabalho para os estudos eletroquímicos.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um sistema convencional, composto pelo eletrodo de trabalho (Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂), um eletrodo auxiliar (platina) e um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂.KCl) como eletrodo de referência e as soluções aquosas dos fenóis selecionados.

3.2. 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 semi-quantitativa de energia dispersiva de raios-X (EDX), utilizando um sistema LINK Analytical, modelo OX-2000, acoplado ao microscópio eletrônico PHILIPS.

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

A caracterização eletroquímica do eletrodo de Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e a estabilidade da camada de óxido foi verificada por meio de voltametria cíclica, à temperatura de 25°C, utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB[®] modelo PGSTA 20, conectado a um computador e controlado pelo softwere GPES-4, que permite a aquisição e tratamento dos dados experimentais.

Nos estudos de degradação eletrocatalítica utilizou-se como eletrólito soluções de Na₂SO₄ 1,0M, a solução de fenol 20 ppm em Na₂SO₄ 1,0M e solução de 2-nitrofenol 20 ppm em Na₂SO₄ 1,0M. A função do Na₂SO₄ é aumentar a condutividade do eletrólito.

A Figura 2 apresenta a célula utilizada na eletrólise. Em detalhes, a cela comporta um volume de 50 cm³ e consiste 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.

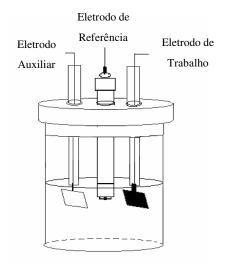


Figura 2 - Desenho esquemático da célula utilizada da degradação eletroquímica do fenol e 2-nitrofenol.

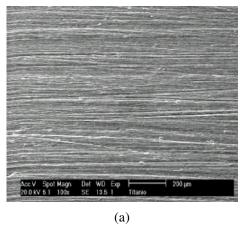
3.4. Monitoramento da concentração dos compostos fenólicos

O monitoramento da concentração dos compostos fenólicos foi realizado utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC VARIAN POLARIS). A separação dos compostos foi realizada em coluna C18 Microsorb-MV 100-5 nas seguintes condições cromatográficas: sistema isocrático com fase móvel metanol/água (50:50 v/v), λ = 270 nm, Q = 1 mL/min e volume de injeção de 20 μ L.

4. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

4.1. Caracterização morfológica e química da superfície dos eletrodos

As características superficiais determinadas por MEV dos filmes de óxido de $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, e do substrato de titânio utilizado como suporte estão apresentadas na Figura 3.



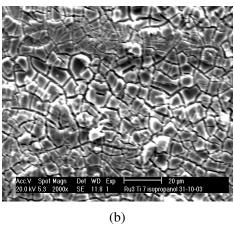


Figura 3 – Micrografia da superfície do substrato de titânio (a) e da superfície do óxido de $Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ (b).

De acordo com o observado na Figura 3a, a superfície do substrato de titânio mostra-se homogênea e com ranhuras provenientes do polimento com a lixa de 120. Na Figura 3b, o filme de óxido depositado sobre o substrato de titânio apresenta rachaduras, características de uma morfologia tipo barro rachado (*cracked-mud*) de elevada área superficial (LIPP et al., 1997 e LANZA et al., 2002).

Do ponto de vista químico a composição percentual detectada por EDX, 28% de RuO₂ e 72% é muito próxima daquela presente na solução precursora (30% de RuO₂ e 70 TiO₂). 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.

4.2. Estudos eletroquímicos de oxidação do fenol e 2-nitrofenol

A Figura 4 apresenta a sobreposição dos voltamogramas cíclicos realizados sobre o óxido de Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em meio de Na₂SO₄ 1,0M, para os meio aquosos contendo solução de fenol 20ppm e Na₂SO₄ 1,0M e solução de 2-nitrofenol 20ppm e Na₂SO₄ 1,0M, a uma velocidade de 20 mV.s⁻¹ e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V.

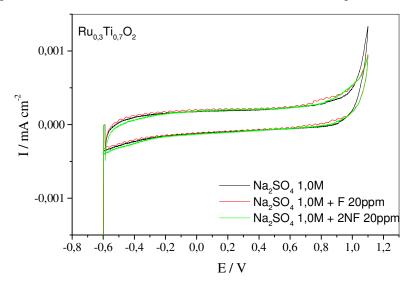


Figura 4 – Voltamogramas cíclicos a 25° C do óxido de $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em meio de Na_2SO_4 1,0M (eletrólito de referência) e para os meios reacionais contendo solução de fenol 20ppm em Na_2SO_4 1,0M e solução de 2-nitrofenol 20 ppm em Na_2SO_4 1,0M, a uma velocidade de 20mV.s⁻¹ e potencial entre -0,6 e 1,1V.

Na Figura 4 observa-se um aumento da corrente nos voltamogramas realizados no eletrólito de Na₂SO₄ 1,0M em valores de potenciais bem próximo àqueles observados nos eletrólitos contendo as espécies fenólicas, indicando que a reação de oxidação das espécies fenólicas estudadas ocorre simultaneamente à reação de desprendimento de oxigênio (RDO).

Estudos cinéticos para a reação de degradação eletroquímica do fenol e do 2-nitrofenol foram realizados aplicando-se valores de potenciais fixos (1,0; 1,5 e 2;0V) e retirando-se alíquotas de aproximadamente 0,5mL nos intervalos de tempo de 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos. A concentração inicial das soluções fenólicas utilizadas foi de 20 ppm.

Nas figuras 5 e 6 estão apresentadas respectivamente as variações da concentração de fenol e 2-nitrofenol com o tempo de eletrólise, nos potenciais de 1,0; 1,5 e 2,0V vs. Hg/Hg₂Cl₂.KCl utilizando como eletrodo de trabalho o Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ (espécie eletrocatalítica principal).

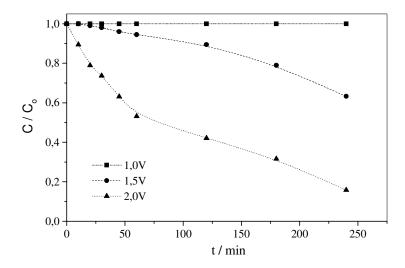


Figura 5 – Variação da concentração com o tempo de eletrólise na degradação eletroquímica de fenol a 25°C utilizando eletrodo de Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂.

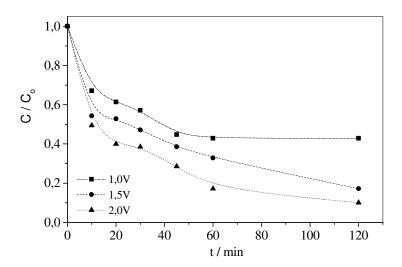


Figura 6 – Variação da concentração com o tempo de eletrólise na degradação eletroquímica de 2-nitrofenol a 25° C utilizando eletrodo de $Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$.

A análise das figuras 5 e 6 permite constatar o aumento da degradação dos compostos fenólicos com o aumento do valor de potencial aplicado e com o tempo de eletrólise. Entre os compostos estudados é possível verificar ainda que a molécula de 2-nitrofenol é mais facilmente degradada que a de fenol comum, obtendo-se valores superiores de degradação em cinéticas racionais mais curtas.

O percentual de degradação obtido para o fenol no potencial de 1,0V foi desprezível, enquanto para os potenciais de 1,5 e 2,0V os valores encontrados foram de aproximadamente 37,2 e 84,3% em um tempo de 4 horas. Para a molécula de 2-nitrofenol foram obtidas degradações de 57,2; 82,9 e 90,1% respectivamente para os potenciais de 1,0; 1,5 e 2,0V em um intervalo de 2 horas.

A maior facilidade de degradação apresentada pela molécula de 2-nitrofenol pode ser atribuída à presença do grupo nitro no anel benzênico, o qual é um forte elétron retirador e contribuir para a maior instabilidade (e reatividade) da mesma, facilitando sua oxidação, conforme já relatado por CAÑIZARES, et al., 2004.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O eletrodo de óxido de Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ sintetizado mostrou elevada eficiência na degradação de fenol e 2-nitrofenol, alcançando teores máximos de degradação entre 84 e 90% para um potencial de trabalho de 2V. Tecnicamente estes valores mostram a elevada viabilidade do processo avançado aplicado neste trabalho no tratamento de efluentes aquosos, porém há que se considerar estudos econômicos mais elucidativos antes de qualquer escala de implementação.

AGRADECIMENTOS

À FUNCAP (Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo auxílio financeiro (bolsa) concedido durante a execução do trabalho.

Ao (CEFETCE) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, pela disponibilidade da infra-estrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. Journal of Colloid and Interface Science. 287 14-24. 2005.

AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; ABU-AITAH, L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. Separation and Purification Technology. 33 1-10, 2003.

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 on phenol in neutral medium. Journal of Brazilian Chemical Society. 15 626-634, 2004.

BIELICKA-DASZKIEWICZ, K.; DEBICKA, M.; VOELKEL, A. Comparison of three derivatization ways in the separation of phenol and hydroquinone from water samples. Journal of Chromatography A. 1052 233-236, 2004.

BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Effect of composition on the electrocatalytic activity of the ternary oxide Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂. Journal Electrochemical Society. 137 3784-3789, 1990.

CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical treatment of **2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes**. Electrochemical Acta. 49 4641-4650, 2004.

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

ERSÖZ, A.; DENIZLI, A.; SENER, İ.; ATILIR, A.; DILTEMIZ, S.; SAY, R. Removal of phenolic compounds sith nitrophenol-impinted polymer based on π - π and hydrogen-bonding interactions. Separation and Purification Technology. 38 173-179, 2004.

JEDRAL, W.; MERICA, S. G.; BUNCE, N. J. Electrochemical oxidation of chlorinated benzenes. Electrochemistry Communications. 1 108-110, 1999.

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. 23 615-624, 1993.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide. Journal of Brazilian Chemical Society. 3 345-351, 2002.

LIN, S.; WEN, T. A mixture design approach to the service life and the oxygen evolving catalytic activity of Ru-Sn-Ti ternary oxide coated electrodes. Journal of Applied Electrochemistry. 23 487-494, 1993.

LIPP, L.; PLETCHER, D. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. Electrochemica Acta. 42 1091-1099, 1997.

PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. Water research. 34 2601-2605, 2000.

SATHISHKUMAR, M.; BINUPRIYA, A. R.; KAVITHA, D.; YUN, S. E. Kinetic and isothermal studies on liquid-phase adsorption or 2,4-dichlorophenol by palm pith carbon. Bioresource Technology. 98 866-873, 2007.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. 272 89-104, 2006.

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

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

YUAN, S.; TIAN, M.; CUI, Y.; LIN, L.; LU, X. **Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods. Journal of Hazardous Materials**. Journal of Hazardous Materials B. 137 573-580, 2006.

ZAGGOUT, F. R.; GHALWA, N. A. Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode. Journal of Environmental Management. 86 291-196, 2008.