

Tratamento da água Produzida Doce usando Processo Eletroquímico de Oxidação Avançada

Crislânia Carla de Oliveira Morais* (Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais – PPGCN, na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN);

André Jailson Cabral da Silva (Mestre do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais – PPGCN, na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN);

Williane Simões Dantas (Técnica de laboratório de Química do Departamento de Química na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN);

Suely Souza Leal Castro (Prof. do Departamento de Química na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN).

* crislania_morais@hotmail.com

resumo:

A indústria de petróleo lida com problemas de difícil solução em relação às atividades voltadas para a proteção ambiental, devido à geração de enormes quantidades de resíduos de alta complexidade e toxidez, como as águas de produção de petróleo. Atualmente, as técnicas de tratamento propostas (processos físicos e/ou biológicos) apresentam algumas limitações que dificultam o processo. Neste sentido, a oxidação eletroquímica surge como uma alternativa promissora para o tratamento de matrizes complexas como é o caso da água produzida. Esta técnica utiliza o elétron como reagente principal, tendo como vantagem uma alta eficiência na remoção da carga orgânica. Assim, esse trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho do ADE $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ na degradação eletrolítica da Água Produzida Doce, independentemente de sua disposição final, reinjeção ou descarte. Foram avaliadas três densidades de corrente (10, 20 e 30 mA cm^{-2}), a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Para acompanhar o processo de degradação foi utilizada a demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados mostraram que o processo de degradação é dependente da densidade de corrente aplicada e que o melhor desempenho foi obtido com a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , que removeu cerca de 96% de DQO com um consumo de energia de 83,9 kWh dm^{-3} . Apesar da densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} ter tido um consumo de energia de 31,0 kWh dm^{-3} , a remoção de DQO foi de apenas 71%; já no caso da densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} , a remoção de DQO foi 98%, porém com um custo de 130 kWh dm^{-3} . Estes resultados mostraram que a utilização do ânodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ pode ser uma alternativa de tratamento das águas de produção de petróleo.

palavras-chave:

Efluentes petroquímicos; poluentes orgânicos; POA; eletro-oxidação.

Espaço reservado para organização do congresso.

1. Introdução

Dos resíduos gerados pela indústria petroquímica, a água produzida (AP) é considerada como o principal agente poluidor devido ao grande volume, correspondendo a mais de 90% de todos os efluentes gerados na indústria do petróleo. Em média, para cada m³/dia de petróleo produzido são gerados de 3 a 4 m³/dia de água, podendo chegar a 7 ou mais nas atividades de exploração, perfuração e produção (RAMALHO MARTÍNEZ-HUITLE e SILVA, 2010; DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2012).

A composição da AP é muito complexa, geralmente contém alto teor de sais, óleo disperso, metais dissolvidos, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, fenol, entre outros (RASHEED *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2012). Com isso, a sua disposição final tem um custo significativo, uma vez que as tecnologias utilizadas para o seu tratamento devem atender à legislação vigente (CONAMA 430/2011). O seu descarte ou reuso inadequado implicam em efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde da população.

Várias técnicas de tratamento de AP têm sido propostas na literatura. Entretanto, muitas apresentam limitações operacionais, tais como: geração de gases tóxicos, transferência de fase do poluente, produção de lodo residual, seletividade na oxidação de compostos refratários, demanda por grande área territorial, dentre outras limitações (DA SILVA *et al.*, 2013).

Porém, nos últimos anos uma alternativa bastante promissora para o tratamento de efluentes de várias matrizes ambientais, inclusive os da indústria petrolífera, tem sido os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs), que se baseiam na geração *in situ* de poderosos agentes oxidantes e não seletivos, conhecidos como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), $E^\circ = 2,8 \text{ V vs. EPH}$, capazes de reagir com quase todas as classes de compostos, levando à formação de intermediários mais biodegradáveis ou à total mineralização, tendo como produtos finais do tratamento o CO_2 , a H_2O e íons inorgânicos (PANIZZA e CERISOLA, 2009; RESENDE *et al.*, 2010; MARTÍNEZ-HUITLE e ROCHA, 2011; MORAIS *et al.*, 2013).

Por utilizar semicondutores como catalizadores para a geração de radicais hidroxilas, através da oxidação de moléculas de água na sua superfície eletródica, os sistemas eletroquímicos são considerados tecnologias limpas em ascensão. Além de terem o elétron como reagente principal, apresentam algumas vantagens, como alta eficiência na remoção da carga orgânica, o uso de equipamentos simples e compactos, de fácil controle e manuseio (PANIZZA e CERISOLA, 2009, DA SILVA *et al.*, 2013; MORAIS *et al.*, 2013).

Os mecanismos de oxidação dos compostos orgânicos poderão ser influenciados não só por reações a partir da geração dos radicais hidroxilas (COMNINELLIS, 1994), mas também pela presença de outras espécies oxidantes contidas no efluente. Como as AP apresentam quantidades consideráveis de íons cloreto (Cl^-) provenientes dos sais dissolvidos nesse efluente, durante as eletrólises estes íons podem ser convertidos a espécies de cloro (Cl_2), que poderão reagir rapidamente com a água formando o ácido hipocloroso e/ou hipoclorito dependendo do pH do meio (pK_a 7,53), que por sua vez auxiliam no processo de degradação da matéria orgânica (REZENDE *et al.*, 2010).

Vários estudos foram desenvolvidos usando os PEOAs para degradar substâncias em diversas matrizes, como efluentes têxteis (MARTÍNEZ-HUITLE e ROCHA 2011; MORAIS *et al.*, 2013), fármacos (SIRÉS e BRILLAS, 2012), compostos fenólicos (GARG, MISHRA e CHAND, 2010; REZENDE *et al.*, 2010), dentre outros.

Dentre os estudos sobre o tratamento eletroquímico de efluentes da indústria petroquímica, SANTOS *et al.* (2006), avaliaram a eficiência do anodo $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ na eletro-oxidação de efluentes oleosos produzidos durante a extração e o refinamento de petróleo da planta da Petrobras/UNSEAL (Pilar, AL, Brasil). Os resultados mostraram que a remoção da carga orgânica foi dependente tanto da carga aplicada, quanto da temperatura e do tempo de eletrólise, sendo que a melhor condição foi obtida aplicando-se a densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} à 50°C , por um período de 70 h.

RAMALHO, MARTÍNEZ-HUITLE E SILVA (2010), aplicaram tecnologia eletroquímica na remoção de hidrocarbonetos da água produzida gerada pela exploração do petróleo da planta da Petrobras/Plataforma de Curima, RN, Brasil, utilizando um reator de fluxo (Volume de 5 dm^3) e um ADE de $\text{Ti/Ru}_{0,23}\text{Ti}_{0,66}\text{Sn}_{0,11}\text{O}_2$. Os resultados indicaram aumento da eficiência de remoção dos compostos (98, 97, 95 e 84%) foi inversamente proporcional à taxa de fluxo (0,25; 0,5; 0,8 e $1,3 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$).

ROCHA *et al.* (2012), estudaram a oxidação eletroquímica da água produzida (planta da Petrobrás, RN, Brasil) sob condições galvanostáticas, utilizando ânodos de platina suportado em titânio (Ti/Pt) e diamante dopado com boro (DDB). Os resultados indicaram que o DDB foi o eletrodo que apresentou os melhores resultados, com uma remoção de 98% de DQO quando a densidade de corrente aplicada foi de 60 mA cm⁻²; quando o eletrodo de (Ti/Pt) foi utilizado nas mesmas condições, a taxa de remoção de DQO foi de 80%. O custo energético foi consideravelmente elevado (139,52 KWh dm⁻³ para o Ti/Pt e 109,80 KWh dm⁻³ para o DDB).

DA SILVA *et al.* (2013), avaliaram o tratamento eletroquímico da AP doce, salobra e salina geradas pela indústria petroquímica (planta da Petrobrás, RN, Brasil), usando Ti/IrO₂-Ta₂O₅ e DDB em reator de fluxo. Os resultados mostraram que no caso da AP doce a remoção completa ocorreu após 15 minutos de eletrólise na densidade de corrente de 5 mA cm⁻², usando o eletrodo de DDB à 25 °C; quando o ânodo Ti/IrO₂-Ta₂O₅ foi usado, a remoção de DQO atingiu 90% em 15 minutos quando a temperatura foi elevada de 25 °C para 40 °C. No caso da AP salobra, a remoção completa de DQO foi obtida com o Ti/IrO₂-Ta₂O₅ na densidade de corrente de 30 mA cm⁻², após 240 minutos de eletrólise à 25 °C; e com o DDB a remoção completa foi obtida em todas as densidades de corrente, com um tempo muito menor. Quando à AP salina, foi obtida uma remoção de DQO de cerca de 50%, para ambos os eletrodos e densidades de corrente aplicada (10 e 20 mA cm⁻²).

Nesse trabalho, o objetivo foi avaliar o desempenho do ADE Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ na degradação eletroquímica de efluentes reais da indústria de produção de petróleo (AP doce, salobra e salina), usando um sistema em batelada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e amostras de água de produção

Todos os experimentos foram realizados utilizando reagentes químicos de padrão analítico e água deionizada. A amostra da AP-Doce *in natura* foi fornecida pela Base da PETROBRAS, localizada no Estado do Rio Grande do Norte/Brasil. As características físico-químicas da amostra foram determinadas usando metodologias padrão (APHA, 2005), e encontram-se apresentadas na Tabela I. Com base na medida de salinidade, a AP foi classificada como doce.

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	AP-Doce
pH	7,7
DQO (mg/L de O ₂)	1.071
Condutividade (mS/cm)	0,6
Salinidade (mg/L)	40,0
Cloreto (mg/L)	24,3

Tabela I: Resultados das análises físico-químicas das amostras de água produzida doce.

2.2 Construção dos Eletrodos

O ânodo foi construído a partir de telas de ADE de uso industrial, adquirido da De Nora do Brasil, em tela de 0,5 mm de espessura, com composição em mol de 34% de óxido de rutênio (RuO₂) e 66 % de óxido de titânio (TiO₂), representado por Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂. As placas foram cortadas em formato retangular, com área geométrica de 13 cm². Como cátodo foi utilizado duas placas de aço inox-316 totalizando uma área geométrica efetiva de 15 cm².

2.3 Sistema Eletrolítico

O tratamento eletroquímico foi conduzido em uma cela eletroquímica de compartimento único, contendo 250,0 mL da amostra de AP. Os eletrodos, cátodo e ânodo, foram montados em paralelo (ADE entre duas placas de aço inox), de forma que a distância entre eles se mantivesse em torno de 0,5 cm. As eletrólises foram efetuadas sob agitação constante, mantida com um agitador magnético da marca QUIMIS, e aplicação de corrente constante, por meio de uma fonte de alimentação da marca MINIPA, modelo MLP-3303, de 3A/5V (Figura I).

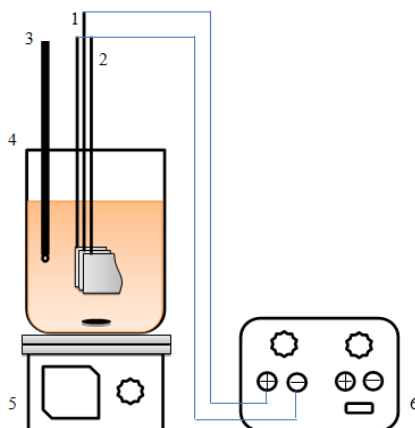


Figura I: Esquema do sistema eletroquímico, 1) ADE; 2) Cátodo; 3) Eletrodo de pH; 4) célula eletrolítica; 5) Agitador magnético e 6) fonte de alimentação.

Os experimentos de eletro-oxidação foram realizados à temperatura ambiente (25 ± 1 °C), nas densidades de corrente aplicada de 10, 20 e 30 mA cm⁻². Para acompanhar o processo de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) durante as eletrólises, foram retiradas alíquotas de 2 mL a cada 30 minutos, por um período de 300 minutos. As análises foram feitas usando um fotômetro modelo HI 83099, da marca HANNA, após digestão das amostras na temperatura de 150 °C por um período de duas horas em um reator modelo HI 839800 e usando reagente faixa HI 93754B-25, ambos também da marca HANNA.

O potencial da célula foi medido a cada 30 minutos e os parâmetros físico-químicos, como pH e condutividade elétrica foram registrados antes e após as eletrólises, utilizando um medidor multiparamétrico modelo 5 Star, da marca Orion.

Para a limpeza dos eletrodos após cada eletrólise, foi aplicada uma corrente de 0,5 A durante cinco minutos em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (PARRA *et al.*, 2015)

2.4 Consumo Energético

O consumo energético (CE), em kWh dm⁻³, que expressa a quantidade de energia consumida por unidade de volume de efluente tratado, foi determinado utilizando-se a Equação 1 (ROCHA *et al.*, 2012).

$$CE = \frac{\Delta E_C \cdot It}{3600V} \quad (1)$$

Onde *t* é o tempo de eletrólise (s), ΔE_C é a média do potencial da célula (V), *I* a corrente de eletrólise (A) e *V* o volume da amostra (dm³).

3. Resultados e discussão

3.1 Processo de Degradação Eletroquímica

A Figuras II, mostra o efeito da densidade de corrente aplicada (10, 20 e 30 mA cm⁻²) sobre a remoção de DQO como uma função do tempo de eletrolise, usando o eletrodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, para as AP doce. A DQO foi utilizada para monitorar a evolução do processo de degradação durante as eletrólises, pois este parâmetro reflete a quantidade de matéria orgânica (biodegradável e refratária) removida durante o tratamento de efluentes.

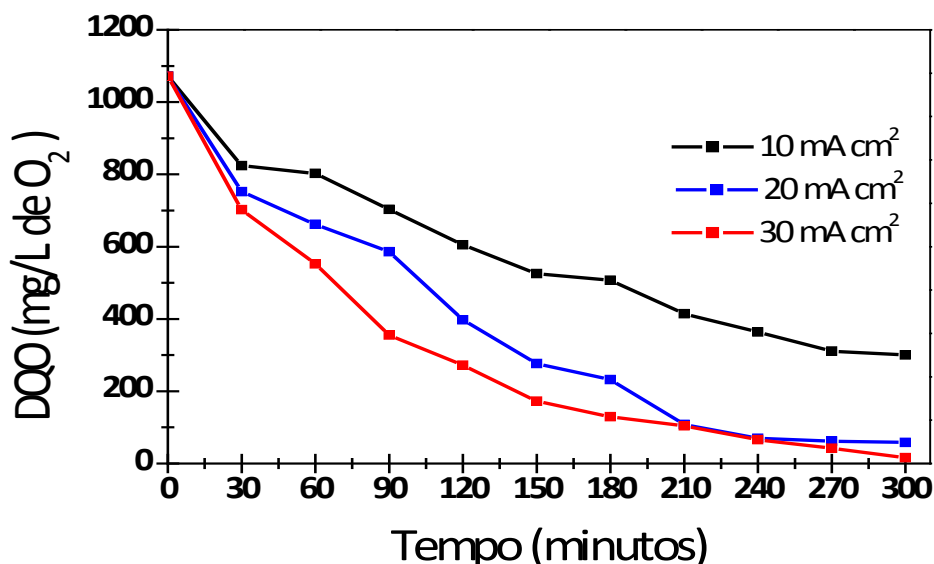


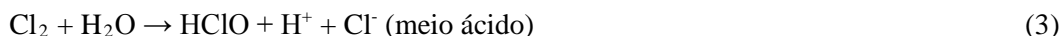
Figura II: Remoção da DQO em função do tempo de eletrólise durante o tratamento da AP-doce, em diferentes densidades de corrente aplicada.

De acordo com os resultados apresentados na Figura II, a velocidade da reação da degradação aumentou na medida em que a densidade de corrente aplicada foi aumentada de 10 para 20 mA cm⁻², com uma média de 96% remoção de DQO em 240 minutos na densidade de 20 mA cm⁻², enquanto que na densidade de 10 mA cm⁻² a remoção chegou a 71% em 300 minutos de eletrólise. Este fato é devido à passagem de maiores cargas através da célula favorecendo uma maior geração de radicais $\cdot\text{OH}$, devido à eletrólise da água ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$). Subsequentemente, esses radicais $\cdot\text{OH}$ interagem fortemente com vacâncias de oxigênio presentes na superfície do ânodo, formando os óxidos superiores ($\text{MO}_x(\cdot\text{OH}) \rightarrow \text{MO}_{x+1} + \text{H}^+ + \text{e}^-$) que por sua vez oxidaram a matéria orgânica ($\text{MO}_{x+1} + \text{R} \rightarrow \text{MO}_x + \text{RO}$) (COMMINELLIS, 1994; ROCHA *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2013).

Porém, quando a densidade de corrente foi aumentada de 20 mA cm⁻² para 30 mA cm⁻², observou-se que a remoção não foi tão significativa quando comparada com o aumento da densidade de corrente de 10 mA cm⁻² para 20 mA cm⁻². Esse resultado sugere que o MO_{x+1} formado durante a eletrólise d'água favoreceu a reação da evolução de oxigênio molecular ($\text{MO}_{x+1} \rightarrow \text{MO}_x + \frac{1}{2}\text{O}_2$) em detrimento da reação de oxidação da matéria orgânica. O aumento da produção de O_2 na superfície anódica também pode ter desfavorecido o processo de adsorção dos compostos presentes na AP-Doce reduzindo assim a taxa de oxidação direta, uma vez que esta se baseia na transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e os substratos adsorvidos, como foram propostos por diversos autores para eletrodos tipo-ADE (TAVARES *et al.*, 2012).

Adicionalmente, devido à variedade de compostos presentes no efluente, reações químicas secundárias podem ocorrer no meio reacional eletrolítico, tornando o processo de degradação muito complexo, uma vez que podem favorecer o processo ou, ao contrário, dificultar a degradação. Um exemplo é a presença de íons cloreto (Tabela I) que podem gerar espécies oxidantes como Cl_2 , HOCl e OCl^- , que podem contribuir para a eletro-oxidação da matéria orgânica e, portanto, com a remoção da DQO; assim como também podem ser responsáveis pela formação de substâncias tóxicas, como os organoclorados (PANIZZA e CERISOLA 2009; RAMALHO *et al.*, 2010; ROCHA *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2013; SIRÉS *et al.*, 2014).

O mecanismo de eletrogeração de espécies de cloro ativo começa quando os íons cloretos são oxidados formando gás cloro, que por sua vez difunde-se, tanto em meio ácido como alcalino, formando grandes quantidades de ácido hipocloroso ou hipoclorito, conforme Equações 2 a 4, respectivamente (SIRÉS *et al.*, 2014).



Analisando os pHs da AP-Doce, no início e no final das eletrólises, observa-se que este foi de 7,7 para cerca de 8,0 a 9,3 (Tabela II). Estes resultados são indicativos de que a espécie de cloro ativo predominante durante as eletrólises foi o íon OCl^- ($E = 1,47 \text{ V vs. EPH}$), apesar de que o HOCl ($E = 1,63 \text{ V vs. EPH}$) também podia estar ativo devido ao equilíbrio entre estas espécies nesta faixa de pH (SKOOG *et al.*, 2006). Estes dados de potencial sugerem uma contribuição considerável das espécies de cloro ativo na remoção quase completa da DQO para a AP-Doce via oxidação indireta da matéria orgânica.

Água produzida	j (mA cm ⁻²)	Parâmetros avaliados		
		pH	Condutividade (mS cm)	ΔE_c (V)
Doce	10	8,0	0,313	11,8
	20	9,0	0,211	15,9
	30	9,3	0,132	16,3

Tabela II: Parâmetros avaliados após o tratamento eletroquímico das amostras de água produzida doce, salobra e salina, em diferentes densidades de corrente (10, 20 e 30 mA cm⁻²).

3.2 Estimativa do Consumo Energético

Na Figura V encontram-se apresentados o consumo de energia para o tratamento da AP-Doce. Os resultados mostraram que os valores elevados podem ser atribuídos à baixa condutividade elétrica do meio reacional (0,6 mS cm⁻¹), dificultando o fluxo de carga no meio eletrolítico, aumentando a resistência ôhmica e, conseqüentemente, elevando o consumo de energia (RAMALHO *et al.*, 2010; ROCHA *et al.*, 2012; Da SILVA, 2013). Uma forma de reduzir esse custo seria a utilização de fontes alternativas de geração de energia, como por exemplo, a energia solar, ou aumentar a condutividade elétrica do meio reacional com a adição de íons, como por exemplo o NaCl ou Na₂SO₄.

Levando em conta a relação remoção-custo, comparando-se as três densidades de corrente estudadas (10, 20 e 30 mA cm⁻²), percebe-se que o melhor desempenho foi obtido com a densidade de corrente de 20 mA cm⁻², que removeu cerca de 96% de DQO com um consumo de energia de 83,9 kWh dm⁻³. Apesar da densidade de 10 mA cm⁻² ter tido um consumo de 31,0 kWh dm⁻³, a remoção de DQO foi de apenas 71,0 %; já no caso da densidade de 30 mA cm⁻² a remoção DQO foi de 98,0%, porém o custo foi de 130 kWh dm⁻³.

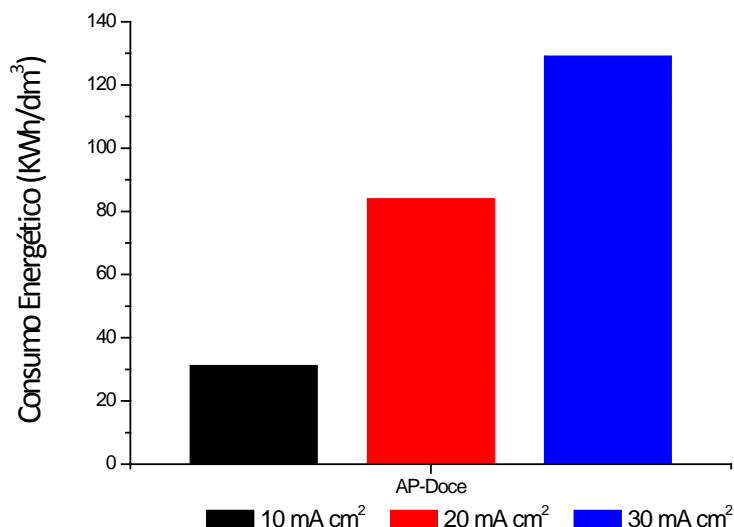


Figura V: Consumo energético para o tratamento eletroquímico da AP doce, salobra e salina, em diferentes densidades de corrente.

4. Conclusão

Os resultados mostraram que a utilização do ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ pode ser uma alternativa promissora para o tratamento da AP-Doce, e que uma alternativa que pode ser usada para reduzir o custo do tratamento é a utilização de fontes renováveis de energia, ou a adição de íons no meio reacional.

Produced sweet treat water using Electrochemical Advanced Oxidation Process

Abstract: The oil industry deals with difficult problems in relation to activities aimed at environmental protection, due to the generation of huge quantities of waste high complexity and toxicity, as oil production waters. Currently, the proposed treatment techniques (physical and/or biological processes) have some limitations that hinder the process. In this regard, electrochemical oxidation arises as a promising alternative for the treatment of complex matrices such as produced water. This technique uses the electron as a primary reagent, the advantage of having a high efficiency in removing the organic load. Thus, this study aimed to evaluate the performance of ADE $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ the electrolytic degradation of Produced Water Sweet, regardless of its final disposition, reinjection or disposal. Were evaluated three current densities (10, 20 and 30 mA cm⁻²) at room temperature (25 ± 1 °C). To track the degradation process was used chemical oxygen demand (COD). The results showed that the degradation process is dependent on the applied current density and the better performance was obtained with current density of 20 mA cm⁻², which removed about 96% of COD with a power consumption of 83.9 kWh dm⁻³. Although the current density of 10 mA cm⁻² have had a power consumption of 31.0 kWh dm⁻³, the COD removal was only 71%; In the case of 30 mA cm⁻² current density COD reduction was 98%, but at a cost of 130 kWh dm⁻³. These results showed that use of the $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ anode may be an alternative treatment in oil production water.

Keywords: Petrochemical effluents; organic pollutants; POA; electro-oxidation.

Referências bibliográficas

APHA, American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington, 21th ed., 2005.

CERQUEIRA, A.A., MARQUES, M.R.C. RUSSO, C. Avaliação do Processo Eletrolítico em Corrente Alternada no Tratamento de Água de Produção. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 59-63, nov. 2011.

COMNINELLIS, C.. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, vol. 39, pp 1857–1862, 1994.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resoluções do Conama: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. Brasília: MMA, 2012. 1126 p. Acesso em: 15 de Setembro de 2015.

Disponível no site: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf>

DA SILVA, A.J.C., DOS SANTOS, E.V., MORAIS, C.C.O., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., CASTRO, S.S.L. Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD in flow reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 47-55, Ago. 2013.

DIYA'UDDEN, B.H., DAUD, W.M.A.W., AZIZ, A.R.A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, n. 2 p. 95-105, Mar. 2011.

GARG, A.; MISHRA, I. M.; CHAND, S. Oxidative phenol degradation using non-noble metal based catalysts. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 38, n. 1, p. 27-34, Jan. 2010.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A, ROCHA, J.H.B. Electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water. **Exploration and Production: Oil and Gas Review**, v. 9, n. 2, p. 110–116, 2011.

MORAIS, C.C.O., DA SILVA, A.J.C., FERREIRA, M.B, ARAÚJO, D.M., ZANTA, C.L.P.S, CASTRO, S.S.L. Electrochemical Degradation of Methyl Red Using Ti/RuO₂. 3TiO₂: Fragmentation of Azo Group. **Electrocatalysis**, v. 4, n. 4, p. 312-319, 2013.

PANIZZA, M., CERISOLA, G. Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **Chemical Review**, v. 109, n. 12, p. 6541-6569, Dez. 2009.

PARRA, K. N. ; GUL, S. ; AQUINO, J. M. ; MIWA, D. W. ; MOTHEO, A. J. . Electrochemical degradation of tetracycline in artificial urine medium. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 1, p. 1-9, Abr., 2015.

RAMALHO, A. M. Z., MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., SILVA, D.R. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 531–534, Fev. 2010.

RASHEED, Q.J., PADIAN, K., MUTHUKUMAR, K. Treatment of petroleum refinery wastewater by ultrasound-dispersed nanoscale zero-valent iron particles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 5, p. 1138–1142, Set. 2011.

REZENDE, L. G. P., PRADO, V. M., ROCHA, R. S., BEATI, A. A. G. F., SOTOMAYOR, M. D. P., LANZA, M. R. V. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de refluxo. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1088-1092, Abr. 2010.

ROCHA, J.H.B., GOMES, M.M.S., FERNANDES, N.S., SILVA, D.R., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 80–87, Abr. 2012.

SANTOS, M.R.G., GOULART, M.O.F., TONHOLO, J., ZANTA, C.L.P.S. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. **Chemosphere**, v. 64, n. 3, p. 393–399, Jun. 2006.

SIRÉS, I., BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. **Environment International**, v. 40, p. 212–219, Abr. 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamento de Química Analítica, tradução da 8ª edição Norte americana, 2006, realizada por Marco Tadeu Grassi, revisada por Celio Pasquini, editora Cengage Learning, p. A-11, São Paulo, 2012.

TAVARES, M. G.; SILVA, L. V. A.; SOLANO, A. M. S.; TONHOLO, J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ZANTA, C. L. P. S.. Electrochemical oxidation of Methyl Red using Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ and Ti/Pt anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 204–206, p. 141–150, 2012.