



Degradação do herbicida 2,4 D usando o processo Fenton homogêneo

Natana Schmachtenberg¹, Eliane Pereira dos Santos²

¹ Universidade Federal de Santa Maria (Natana_2005@yahoo.com.br)

² Universidade Federal de Santa Maria (elianeps@ufsm.br)

Resumo

O ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos agrotóxicos mais comuns e antigos do mundo. O 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) é o principal produto de degradação do herbicida 2,4-D. Nos últimos anos, várias alternativas vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas para o tratamento de poluentes orgânicos. Os POAs são muito eficientes para a mineralização de vários compostos orgânicos, inclusive herbicidas. Vários estudos vem sendo realizados verificando o tipo de POA e sua eficiência de degradação do 2,4 D. Para o desenvolvimento da pesquisa foi utilizado um planejamento fatorial completo 3³, as concentrações das variáveis foram determinadas segundo dados obtidos em revisão de literatura, sendo escolhidas as seguintes concentrações: Sulfato Ferroso Heptahidratado: 0,3 (-1); 0,5 (0) e 0,7 (1) mmol L⁻¹, as concentrações de Peróxido de Hidrogênio foram 10 vezes mais elevadas: 3 (-1); 5 (0) e 7 (-1) mmol L⁻¹. Enquanto que o pH variou de: 2,5 (-1); 2,8 (0) e 3,0 (1). Com o Sistema Fenton foi possível obter uma degradação de 41,99% do 2,4 Diclorofenoxiacético. Sendo a condição que apresentou o melhor desempenho foram utilizados: 0,7 mmol L⁻¹ de Sulfato Ferroso Heptahidratado, 5,0 mmol L⁻¹ de Peróxido de Hidrogênio e pH correspondente a 3.

Palavras-chave: Herbicida. Fenton.

Área Temática: Química Ambiental.

Degradation of the 2,4 D herbicide using the homogeneous Fenton process

Abstract

Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is one of the most common and ancient pesticides in the world. 2,4-Dichlorophenol (2,4-DCF) is the main degradation product of the 2,4-D herbicide. In recent years, several alternatives have been developed and improved for the treatment of organic pollutants. POAs are very efficient for the mineralization of various organic compounds, including herbicides. Several studies have been carried out verifying the type of POA and its degradation efficiency of 2.4 D. For the development of the research a complete factorial design was used 3³, the concentrations of the variables were determined according to data obtained in literature review, being chosen the following concentrations: Ferrous Sulphate Heptahydrate: 0.3 (-1); 0.5 (0) and 0.7 (1) mmol L⁻¹, the concentrations of Hydrogen Peroxide were 10 times higher: 3 (-1); 5 (0) and 7 (-1) mmol L⁻¹. While the pH ranged from: 2.5 (-1); 2.8 (0) and 3.0 (1). With the Fenton System it was possible to obtain a degradation of 41.99% of 2,4-Dichlorophenoxyacetic. The highest performance condition was used: 0.7 mmol L⁻¹ of Ferrous Sulfate Heptahydrate, 5.0 mmol L⁻¹ of Hydrogen Peroxide and pH corresponding to 3.

Key words: Herbicide. Fenton.

Theme Area: Environmental Chemistry



1 Introdução

A constante necessidade de alcançar taxas de produtividade cada vez mais elevadas tem levado à utilização de volumes cada vez maiores de agroquímicos na agricultura. Com o intuito de beneficiar o desenvolvimento de lavouras agrícolas e dada a necessidade de aumento da produção mundial de alimentos, a utilização de agrotóxicos tornou-se uma prática quase irreversível nos dias atuais (SANTOS, 2009).

A Lei nº 7.802/1989 define o termo agrotóxico como sendo:

Produto e componente de processos físicos, químicos ou biológicos destinado ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

O Brasil alcançou na última década a posição de maior consumidor mundial de pesticidas (ANVISA, 2012). No ano de 2009, o consumo de pesticidas no país ultrapassou 1 milhão de toneladas, o que correspondeu a 5,2 kg de pesticidas por habitante por ano (SBANO, 2013). Segundo o IBGE (2008), os herbicidas se destacam como os pesticidas mais empregados na agricultura brasileira. Na classe dos herbicidas, o 2,4-D é um dos mais utilizados no Brasil (CAIRES & CASTRO, 2002).

Há previsões de que o consumo global de 2,4 D deverá crescer na próxima década. Nos Estados Unidos, onde este agroquímico é o terceiro produto fitossanitário mais utilizado, são mais de 31.000 toneladas usadas anualmente (FORÇA-TAREFA, 2007).

O ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos agrotóxicos mais comuns e antigos do mundo. Pertence ao grupo químico do ácido ariloxialcanóico e foi desenvolvido na década de 40, sendo o primeiro herbicida seletivo. Devido a esta seletividade e por ser sistêmico, o mesmo é transportado pela planta, sendo acumulado nos tecidos em crescimento das raízes, agindo por inibição do crescimento das ervas. É largamente utilizado para aplicação na pré- ou pós-emergência de plantas infestantes em cultivos de trigo, soja, milho, arroz, cana-de-açúcar e pastagens (ANVISA, 2012).

O Ministério da Saúde, através da Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) define a classe toxicológica deste produto, sendo esta correspondente a classe toxicológica I - extremamente tóxico. A DL_{50} (Dose Letal) aguda oral do 2,4-D é 950 mg kg^{-1} e a dérmica é acima de 2.000 mg kg^{-1} . Enquanto que a classificação quanto ao Potencial de Periculosidade Ambiental é dada como: perigoso (Classe III).

No momento da aplicação deste produto tem-se algumas recomendações para se evitar a deriva do mesmo, ou seja, que este atinja outras áreas, como por exemplo: temperatura máxima do ar de 35°C , umidade relativa do ar de 55% (mínima) e velocidade do vento máxima de 10 km h^{-1} . Além das condições climáticas também se deve observar as condições de uso dos equipamentos. Na formulação amina (atualmente única comercializada no Brasil) o composto não é volátil enquanto que a formulação éster, possui potencial de volatilização.

De acordo com os estudos de dissipação do ácido, sal e éster, a meia-vida média do 2,4-D no solo varia de 4 a 10 dias. Ou seja, após a aplicação de 1 litro/ha de 2,4-D sobre uma determinada área, a cada 4-10 dias haverá a metade dessa quantidade. Este composto é degradado principalmente por microrganismos do solo. Quanto maior a atividade microbiana no solo, mais rapidamente o 2,4-D será degradado. A taxa de degradação aumentará com o aumento do pH, teor de matéria orgânica e da temperatura (FORÇA-TAREFA, 2007).



Enquanto que na água pode variar de 1-28 dias, dependendo do nível de oxigênio presente. Quanto mais oxigênio houver, mais rapidamente o 2,4-D será degradado. A solubilidade em água é de $23,18 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pK}_a = 2,6$. É avaliado como altamente transportável e muito tóxico para organismos aquáticos. É pouco tóxico para organismos do solo, aves e abelhas (NETO, 2012). Por ser altamente solúvel em água, resíduos de 2,4-D quando aplicados nas plantas podem entrar em contato com as águas em movimento no solo ou subterrâneas e contaminá-las (KWAN, 2004).

A Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde preconiza que o limite máximo de 2,4-D em água potável seja de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ igual ao que recomenda a OMS (Organização Mundial da Saúde). A NBR 10004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), define como sendo 3 mg L^{-1} a concentração do herbicida (no extrato obtido no ensaio de lixiviação) em resíduos sólidos como suficiente para a denominação de resíduo perigoso.

O 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) é o principal produto de degradação do herbicida 2,4-D (JUNIOR, 2003), como se pode verificar na Figura 1, na qual está representada a formação de 2,4 DCF e ácido acético a partir do 2,4 D. O 2,4 DCF é usado na produção de pesticidas, herbicidas e anti-sépticos, este possui elevada toxicidade e alto poder de persistência no ambiente, sendo comumente encontrado em efluentes industriais (RESENDE, 2011).

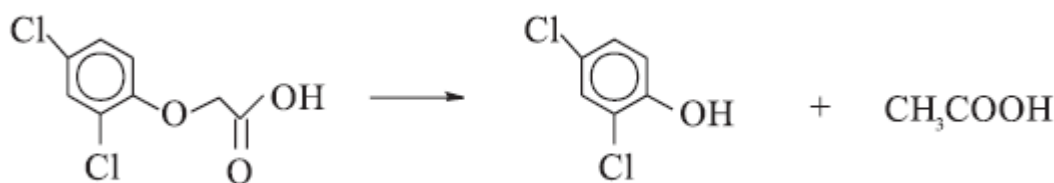


Figura 1 - degradação do 2,4 D em 2,4-DCF. Fonte: JUNIOR, 2003.

Nos últimos anos, várias alternativas vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas para o tratamento de poluentes orgânicos. Dentre estas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm aparecido como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos, devido a sua elevada eficiência para a degradação de substratos resistentes (TIBURTIUS *et al.*, 2005).

Os POAs são tratamentos que se baseiam na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxil ($\text{OH}\cdot$). Esses radicais são substâncias altamente oxidantes, capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (MOTA, 2005; TIBURTIUS *et al.*, 2005). São tratamentos capazes de mineralizar completamente as substâncias iniciais (reduzindo-as a CO_2 e H_2O) devido ao seu alto potencial padrão de oxidação (cerca de 2,8 V), ou a produtos mais facilmente biodegradáveis que os compostos iniciais (MOTA, 2005). A eficiência desses processos depende principalmente de três parâmetros: produção e reatividade do radical gerado e a capacidade de reação entre o substrato radicalar formado e o oxigênio molecular presente no meio (CHIRON *et al.*, 2000).

A reação de Fenton está baseada na geração de radicais hidroxila através da decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} em meio ácido, produzindo os radicais $\cdot\text{OH}$ como resultado da clivagem de peróxido de hidrogênio catalisado por Fe^{2+} , que por sua vez é oxidado a Fe^{3+} .

Na ausência de substrato, o radical hidroxila vai oxidar uma segunda molécula de íon ferroso, em seguida, prótons devem ser adicionados para que haja a formação de água, o que indica que a reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução (TEIXEIRA, 2004).



Os POAs são muito eficientes para a mineralização de vários compostos orgânicos, inclusive herbicidas (PATERLINI, 2004). Vários estudos vem sendo realizados verificando o tipo de POA e sua eficiência de degradação do 2,4 D e outros herbicidas.

Chu (2004) aplicou o sistema Fenton para degradar o 2,4 D utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em concentrações de: 0,050, 0,075, 0,10, 0,015, e 0,20 mM L^{-1} , e para as concentrações de H_2O_2 o autor utilizou uma razão $[\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2]$ de: 2,00, 1,00, 0,50, e 0,33. Ainda avaliou o desempenho em três diferentes pH: 2, 8,47 e 11,40, em que concluiu que o sistema teve 60% de degradação utilizando concentrações de 0,2 mM L^{-1} de Fe^{2+} e 0,2 mM L^{-1} de H_2O_2 com o menor valor de pH, enquanto que para os outros valores de pH a degradação atingiu 40%. O mesmo autor encontrou como subprodutos secundários do 2,4-D: a Clorohidroquinona, o 3,5-Diclorocatecol e o 4,6-Diclororesorcinol.

Ao aplicar o processo Fenton, Sanchis (2013), utilizou pH fixo em 3, em que é o ponto ótimo para a reação. A concentração inicial de 2,4-D utilizado pelo autor foi de 180 mg L^{-1} , e a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ usada foi de 10/1. A degradação obtida foi de 63% e houve a identificação dos seguintes subprodutos: 2,4 Diclorofenol, 2 e 4- Clorofenol, 4- Clorocatecol, Fenol e Catecol (Figura 2).

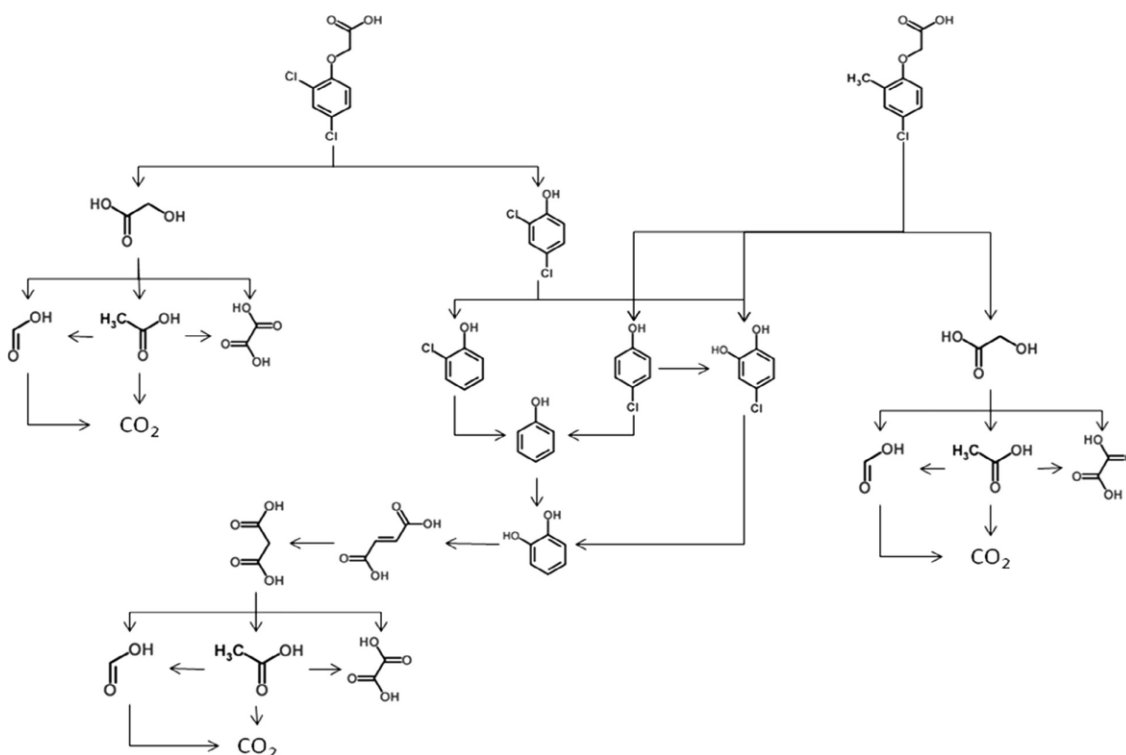


Figura 2 – Rota de degradação do 2,4-D usando o sistema Fenton. Fonte: SANCHIS, 2013.

Kwan (2004) aplicou a foto-oxidação mediada por oxalato, com pH predefinido em 2,8 e obteve como subprodutos: o 2,4-DCF (2,4 Diclorofenol), 3,5 Clorocatecol e a Clorohidroquinona até chegar a substâncias mais simples.

Olival (2012) aplicou o processo Foto-Fenton no 2,4-D padrão e comercial com condições experimentais de: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 0,5 mM; H_2O_2 a 50 mM e pH de 3,0 e obteve após 120 minutos degradações de 98,3 e 95% para os mesmos respectivamente. Porém ainda afirma que a mineralização do pesticida 2,4-D padrão e comercial tiveram comportamento distinto provavelmente devido à presença de substâncias que compõem a formulação comercial. Após 20 minutos de reação a mineralização foi maior para o 2,4-D padrão (91%) em relação ao comercial (77,5%).



2 Metodologia

Para fazer as determinações iniciais do 2,4-D utilizou-se o padrão do ácido 2,4-D da Sigma Alrich, sendo preparada uma solução estoque inicial de 1000 mg L^{-1} diluída em Acetonitrila (que era armazenada em freezer a -3°C e fechada com papel alumínio). A partir desta solução estoque eram preparadas em balões volumétricos, pouco tempo antes do uso, as demais concentrações que seriam utilizadas para fazer a curva de calibração, varreduras e outros testes iniciais para a validação das metodologias utilizadas.

Utilizou-se no estudo de degradação do herbicida a formulação comercial de 2,4-D (DMA® 860 BR da DOW) a 720 g L^{-1} , a qual foi submetida ao sistema Fenton. Partindo desta solução era preparada uma nova de 1000 mg L^{-1} e posteriormente eram feitas as demais diluições necessárias para as determinações. No caso do reator Fenton, eram feitas concentrações de 100 mg L^{-1} . O uso das soluções ocorria logo após a preparação das mesmas.

Para o desenvolvimento da pesquisa foi utilizado um planejamento fatorial completo 3^3 , sendo este feito utilizando-se o Software Statistica Six Sigma. Neste planejamento, foram estudadas 3 variáveis: concentração de Sulfato Ferroso Heptahidratado (A), concentração de Peróxido de Hidrogênio (B) e pH (C).

As concentrações das variáveis foram determinadas segundo dados obtidos em revisão de literatura, sendo escolhidas as seguintes concentrações: Sulfato Ferroso Heptahidratado: 0,3 (-1); 0,5 (0) e 0,7 (1) mmol L^{-1} , as concentrações de Peróxido de Hidrogênio foram 10 vezes mais elevadas: 3 (-1); 5 (0) e 7 (-1) mmol L^{-1} . Enquanto que o pH variou de: 2,5 (-1); 2,8 (0) e 3,0 (1). Sendo então feitas aleatoriamente diferentes combinações que resultaram em 27 ensaios, que foram feitos cada um em triplicata. Para a análise dos resultados foi utilizado o mesmo Software.

Para o procedimento de degradação do herbicida 2,4-Diclorofenoxiacético com o Sistema Fenton, foi utilizado um reator de vidro comum, com capacidade de 500 mL, sobre uma chapa agitadora (com barra magnética). Sendo acoplado ainda ao sistema um pHmetro, modelo mPA 210p da marca Tecnon, para o controle de pH, através do qual também foi possível determinar a temperatura, mantida a $21^{\circ}\text{C} \pm 1$.

Neste sistema eram adicionados 100 mL da amostra, 100 mL de Peróxido de Hidrogênio e 100 mL de Sulfato Ferroso Heptahidratado. O processo de degradação das amostras de 2,4-D comercial, foi monitorado por determinações da concentração deste agroquímico em alíquotas coletadas com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 5 mL, nos tempos reacionais de: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos.

A determinação da eficiência do processo de degradação foi avaliada através da determinação da concentração remanescente de 2,4-D na solução utilizando-se um espectrofotômetro UV/Vís.

3 Resultados e Discussão

Após feitos os 27 ensaios obteve-se os valores das concentrações em dois comprimentos de onda: 235 e 290 nm, sendo então possível calcular a porcentagem de degradação do herbicida 2,4-D no sistema Fenton, em que os valores encontram-se dispostos no quadro da Tabela 1.

Os resultados mostraram uma degradação máxima de 41,99%. Porém, como o método utilizado não identificou as possíveis interferências de subprodutos, pode-se ter a sobreposição de picos alterando os valores das absorbâncias ao longo do tempo, bem como os demais compostos utilizados ou inclusive os aditivos inertes que compõem o 2,4-D comercial (DMA® 860 BR da DOW).

Alguns ensaios mostraram concentrações finais superiores às iniciais, o que está representado pelos números negativos, fazendo com que não seja possível afirmar a



concentração remanescente do 2,4-D. Bem como, supor o aumento das concentrações devido a formação de 2,4 Diclorofenol (subproduto), pois Chu (2004) ao utilizar o sistema Fenton para degradar o herbicida 2,4-D identificou como primeiro intermediário da degradação do 2,4-D o subproduto 2,4 Diclorofenol e como intermediários secundários o 4,6 Diclororesorcinol, 3,5 Diclorocatecol e Clorohidroquinona, que podem ter se formado ao longo do processo e suas concentrações podem ter se somado às remanescentes de 2,4-D.

Tabela 1 – Porcentagem (%) de degradação do 2,4 D nos 27 ensaios via Fenton nos comprimentos de onda de 235 e 290 nm.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7
235 nm	5,338341	11,87191	5,895185	2,423996	12,84704	18,29917	9,209653
290 nm	7,730636	14,53775	8,259355	8,334764	16,0738	21,01823	2,287416
Ensaio	8	9	10	11	12	13	14
235 nm	27,09442	26,06782	-3,17416	3,850311	13,09626	1,319845	20,23502
290 nm	17,16687	25,12033	-19,518	1,006399	5,833272	-1,44579	18,72057
Ensaio	15	16	17	18	19	20	21
235 nm	16,86983	6,627208	13,12231	20,26635	-1,37216	6,339641	11,7831
290 nm	15,46149	17,49337	24,86065	30,11969	6,229547	20,69205	16,08123
Ensaio	22	23	24	25	26	27	
235 nm	18,33532	32,41796	41,9902	9,034688	19,61095	26,96152	
290 nm	15,50367	28,03153	37,70429	8,195662	15,0164	30,06554	

Fonte: do Autor.

Pode-se observar que o melhor desempenho na degradação foi obtido pelo ensaio de número 24, o qual continha: 0,7 mmol L⁻¹ de Sulfato Ferroso Heptahidratado, 5,0 mmol L⁻¹ de Peróxido de Hidrogênio e pH correspondente a 3. A representação do desempenho deste ensaio ao longo do tempo encontra-se no gráfico exposto na figura 3, determinado no comprimento de onda de 235 nm e na figura 4 em 290 nm.

Enquanto que o ensaio de número 10 mostrou as piores porcentagens de degradação, pois as concentrações ficaram superiores às iniciais. Neste ensaio foram utilizados: amostra, 0,5 mmol L⁻¹ de Sulfato Ferroso Heptahidratado, 3 mmol L⁻¹ de Peróxido de Hidrogênio e pH correspondente a 2,5.

Figura 3 – Gráfico de representação do melhor desempenho de degradação pelo sistema Fenton no comprimento de onda de 235 nm. A cor azul representa o desempenho nas concentrações em mg L⁻¹ e a cor vermelha em porcentagem (%) de degradação. Fonte: do autor.

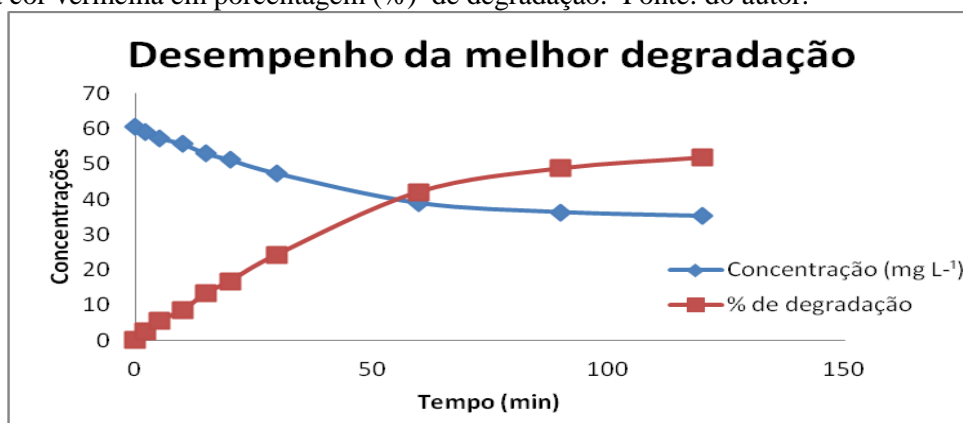
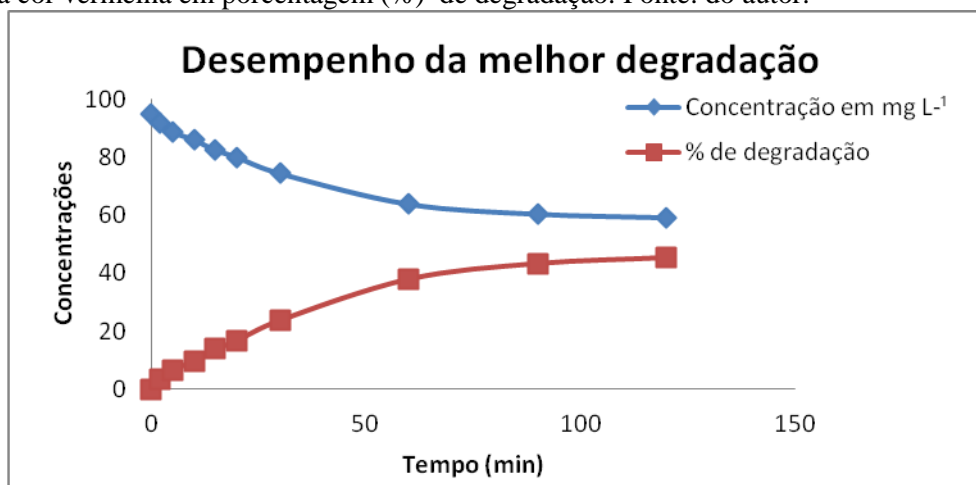




Figura 4 – Gráfico de representação do melhor desempenho de degradação pelo sistema Fenton no comprimento de onda de 290 nm. A cor azul representa o desempenho nas concentrações em mg L^{-1} e a cor vermelha em porcentagem (%) de degradação. Fonte: do autor.



No caso do ensaio 10, os valores negativos de degradação do 2,4-D podem estar associados a formação de um subproduto com uma absorvidade molar, nos referidos comprimentos de onda, superior ao produto comercial em estudo.

4 Conclusão

Com o Sistema Fenton foi possível obter uma degradação de 41,99% do 2,4 Diclorofenoxiacético. Além disso, pôde-se observar a importância de encontrar as condições corretas das variáveis, pois estas interferem na degradação do 2,4-D, uma vez que as porcentagens de degradação variaram de – 19,52 % na pior condição até 41,99% na melhor condição. Sendo a que apresentou o melhor desempenho foram utilizados: $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de Sulfato Ferroso Heptahidratado, $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Peróxido de Hidrogênio e pH correspondente a 3.

Referências

- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Sistema de Informações sobre Agrotóxicos (SIA)**. Brasil. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Publicacao+Agrotoxico+Toxicologia/Sistema+de+Informacao+sobre+Agrotoxicos+SIA>>. Acesso em novembro de 2014.
- BRASIL, Lei Federal nº 7802 de 11 de julho de 1989. Diário Oficial da União, Brasília, 1989.
- CAIRES, S. M.; CASTRO, J. G. D. **Levantamento dos agrotóxicos usados por produtores rurais do município de Alta Floresta**. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande. Rev Biol Ciênc Terra 2: 35-42, 2002.
- CHIRON, S. *et al.* **Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art**. Water Research, n. 34, p. 30, 2000.



CHU, W.; KWAN, C. Y.; CHAN, K. H.; CHONG, C.; **An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid.** Revista Chemosphere, Elsevier Ltd, Hong Kong, China, 2004.

DIAS, O.; **Agrotóxicos e segurança social.** 11/03/2001. Disponível em:<<<http://www.senado.gov.br>>>

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N.; **Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicação ambiental.** Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas - UFSM, V. 18 n. p. 79-911, Abr 2014, Santa Maria, Brasil

FLORES, E.; RODRIGUES, F.; SOUZA, M.C.; **Impacto dos agrotóxicos sobre o ambiente, a saúde e a sociedade.** Coleção Brasil Agrícola, Ed. Cone, p. 50-53. 1986.

FORÇA-TAREFA; **Perguntas e respostas sobre 2,4-D.** Dow AgroSciences/Basf/Milenia, 17/04/2007.

HARRIS, D.C; **Análise Química Quantitativa.** Editora LTC, 6ª ed. Pág. 398-402. Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

KWAN, C.Y.; CHU, W.; **A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation.** Revista Water Research, ed. Elsevier. Hong Kong, China, 2004.

MOTA, A. L. N.; MURANAKA, C. T.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O.; FILHO, O. C.; **Aplicação do processo Foto-Fenton na fotodegradação do Fenol em meio aquoso utilizando lâmpadas de luz negra como fonte de radiação.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN, Brasil, 2005.

NETO, D. M.; FROEHNER, S.; MACHADO, K. S. **Avaliação do transporte do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético através de um lisímetro.** *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 9, 1809-1813, 2012

OLIVAL, V.V. et al. **Estudo das degradações de pesticidas usados na região de Dourados-MS.** Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – FACET, Universidade Federal da Grande Dourados. Vol. 4 N° 3, MS, Brasil, 2012.

OLIVEIRA, A. G. de; **Remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós usando processo oxidativo avançado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SANCHIS, S.; POLO, A. M.; TOBAJAS, M.; RODRIGUEZ, J.; MOHEDANO, A.F.; **Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation.** Revista Chemosphere, pag. 115-122, Madrid, Espanha, 2013.

SBANO, A. et al.; **Otimização de método cromatográfico para quantificação do herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D).** Revista Acta Scientiae & Technicae, Vol. 1, N° 2, Rio de Janeiro, Brasil, 2013.