

IV-615 - REMOÇÃO DE PESTICIDAS POR PROCESSO FERRO ZERO E RADICAL SULFATO ATIVADO POR LUZ UV-A

Denise de Fátima Gonçalves⁽¹⁾

Licenciada em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Urutaí (IF Goiano). Mestranda em Química Analítica e Inorgânica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

Cleiryson de Sousa Lima⁽²⁾

Bacharel em Química pela Universidade Federal do Piauí (UFPI). Especialização em Perícia Criminal e Ciências Forenses pelo Instituto de Pós-Graduação e Graduação (IPOG). Mestrando em Química Analítica e Inorgânica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

Chubraider Xavier⁽³⁾

Bacharel e Licenciado em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Mestre em Química Analítica e Inorgânica pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). Doutorando em Química Analítica e Inorgânica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

Eduardo Bessa Azevedo⁽⁴⁾

Engenheiro Químico e Licenciado em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Mestre e Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Docente do Bacharelado em Química (Ênfase em 99999Química Ambiental) e do Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

Endereço: Av. Trabalhador São Carlense, 400 – Parque Arnold Schmidt – São Carlos/SP – CEP: 13566-590 – Brasil – Tel: +55 (16) 3373-9900 – e-mail: denise.goncalves@usp.br

RESUMO

Os pesticidas pertencem à classe dos contaminantes de preocupação emergentes (CPEs), ou seja, substâncias que em baixas concentrações (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$), podem apresentar efeitos adversos para a saúde humana, animal e para a biogeoquímica local. Nesse sentido, buscando-se processos para a máxima remoção dessas espécies, este estudo aplicou processos oxidativos avançados (POAs), pautados na utilização de um sistema reacional contínuo e sem reciclo, acoplando o processo Ferro de Valência Zero (ZVI) à geração de radical sulfato. Os contaminantes selecionados foram a atrazina (ATZ), fipronil (FPN) e imidacloprida (IMD) em concentrações de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (cada um deles) em água ultrapura. Realizou-se um planejamento fatorial de dois níveis e dois fatores (2^2) para estudar a degradação conjunta dos pesticidas apenas pelo processo ZVI, variando-se o pH e a vazão. Nenhum dos fatores estudados foi estatisticamente significativo, nos níveis testados e com 95% de confiança. Optou-se por fixar o pH em 4,0 e a vazão em 15 mL min^{-1} . Estudou-se então o sistema completo, adicionando-se a solução de persulfato de sódio em concentrações determinadas, obtendo-se degradações acima de 60% com 5 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, em 30 min de reação sob luz UVA.

PALAVRAS-CHAVE: Pesticidas, Processos Oxidativos Avançados, Processo Ferro Zero, Radical Sulfato, Luz UV-A.

INTRODUÇÃO

Pesticidas são compostos utilizados, principalmente no meio agrícola, com o objetivo de afastar quaisquer espécies indesejadas (plantas invasoras, insetos ou fungos) que ameacem a produção de uma cultura. São considerados contaminantes de preocupação emergente (CPEs), causando efeitos adversos em organismos mesmo em concentrações na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (CUNHA, 2021; TAVARES, 2022).

Apesar de seu alvo serem as pragas, alguns pesticidas são nocivos à saúde, causando efeitos deletérios aos humanos e ao próprio meio ambiente. A exposição humana ocorre principalmente pela lixiviação dos compostos no solo e/ou efluentes produzidos por indústrias agrícolas, atingindo os corpos d'água empregados no abastecimento da população (CUNHA, 2021). Dentre destes, alguns pesticidas, como o herbicida atrazina

e os inseticidas fipronil e imidacloprida (Figura 1) são de grande preocupação, por serem bastantes utilizados tanto no meio agropecuário quanto no meio doméstico, e apresentarem efeitos nocivos á saúde humana, provocando alterações endócrinas, quanto a animais, afetando mamíferos, aves, organismos aquáticos e tóxico a abelhas (ZHU et al., 2018; HANO et al., 2019; IQBAL; ALQARNI; RAWEH, 2019; HU et al., 2020).

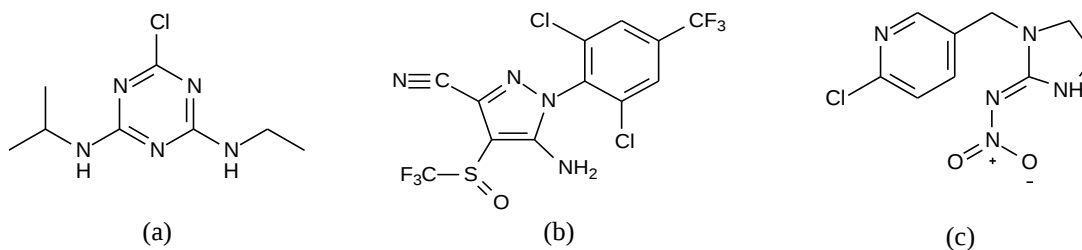


Figura 1: Pesticidas de estudo (a) atrazina; (b) fipronil; e (c) imidacloprida

Dado a ineficiência dos métodos tradicionais de tratamento de água e esgoto em remover essas substâncias, faz-se necessário a busca de tecnologias complementares, sendo os Processos Oxidativos Avançados (POAs) uma possível abordagem. Os POAs são eficientes em degradar variados contaminantes ou em transformá-los em compostos biodegradáveis (BETHI et al., 2016). Esses processos baseiam-se na produção de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que se trata de um forte oxidante com baixa seletividade (LABRIOLA, 2017; THOMAS; DIONYSIOU; PILLAI, 2021).

Outro processo também bastante estudado, porém não necessariamente oxidativo, é o processo Ferro de Valência Zero (ZVI, do inglês *Zero-Valent Iron*). O processo ZVI baseia-se na remoção de contaminantes em água utilizando-se Fe metálico; quando o contaminante entra em contato com um material que contenha essa espécie de ferro, eles reagem gerando Fe^{2+} (CHENG et al., 2015). Variados materiais contêm Fe^0 em sua composição e podem ser empregados como fontes de ferro. Porém, faz-se necessário pensar em materiais acessíveis e de baixo custo, como a lâ de aço. A lâ de aço é basicamente composta de 99% ferro e 0,1% carbono, sendo produzida em larga escala (CORREIA, 2018).

Além disso, o uso de processos que utilizam o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) vem crescendo na literatura. Essa é uma espécie altamente oxidante em água, mais estável que o $\cdot\text{OH}$ e tem cinética mais rápida. O radical sulfato pode ser gerado a partir da ativação (Fe^{2+} , luz UV etc.) do persulfato. Por exemplo, quando o persulfato reage com Fe^{2+} , produz-se radical sulfato e Fe^{3+} , com a concomitante degradação dos contaminantes presentes no meio (GONÇALVES, 2022).

Portanto, o objetivo do trabalho foi otimizar os parâmetros da remoção simultânea dos pesticidas atrazina (ATZ), fipronil (FPN) e imidacloprida (IMD) em água ultrapura, utilizando-se o processo Ferro de Valência Zero (processo redutivo) acoplado à um processo oxidativo avançado, mediante o uso de persulfato de sódio para geração de radical sulfato e lâmpadas de luz UVA, em um reator contínuo sem reciclo.

METODOLOGIA UTILIZADA

Soluções-estoque contendo os pesticidas (10 mg L^{-1} cada, em metanol) foram preparadas para o desenvolvimento dos métodos analíticos e preparo das soluções de trabalho no reator ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ cada, em água ultrapura).

Desenvolveu-se um método cromatográfico empregando-se um cromatógrafo a líquido de alta eficiência Shimadzu 20A Prominence, composto por uma válvula de seis pórticos equipada com loop de injeção de $20 \mu\text{L}$, pela qual amostra é introduzida com uma seringa cromatográfica de agulha fundida $50 \mu\text{L}$ Hamilton série 700, um controlador CBM-20A, duas bombas simples LC-10AD vp, detector de arranjo linear de diodos PDA-20A equipado com lâmpadas de tungstênio e deutério. A temperatura da sala foi mantida em 20°C e o sistema foi controlado via software Lab-solution® que também foi empregado para realizar o processamento

de dados (*LC Data Analysis pack*). A coluna selecionada foi uma Kinetex® Polar C18 15 × 4.6 mm, 2.6 µm de diâmetro médio de partícula (Phenomenex, USA), com a qual realizaram-se diversos testes com várias proporções de fases móveis, utilizando-se água e acetonitrila (ACN).

Utilizou-se extração em fase sólida com cartuchos Strata-X da Phenomenex® para o preparo de amostras. Após a secagem das amostras eluídas em frascos Eppendorf® de 2 mL, as amostras eram ressuspensas em 100 µL de metanol e armazenadas em vials âmbar, no congelador (– 20°C) até o momento da análise.

Um planejamento inicial fatorial 2² (dois fatores e dois níveis) foi realizado em duplicata e ordem aleatória para avaliar o efeito dos fatores vazão da solução de pesticidas e pH inicial do meio reacional sobre a variável-resposta degradação dos pesticidas pelo processo ZVI, conforme a Tabela 1. Amostras foram coletadas após 30 min de reação à 22°C.

Tabela 1. Matriz do planejamento 2² com variáveis codificadas e reais

Nº do Experimento	x_1	x_2	pH	Vazão (mL min ⁻¹)
1	-1	+1	4,0	35
2	-1	+1	4,0	35
3	+1	+1	6,0	35
4	+1	-1	6,0	15
5	-1	-1	4,0	15
6	+1	-1	6,0	15
7	-1	-1	4,0	15
8	+1	+1	6,0	35

x_1 – variável codificada pH; x_2 – variável codificada vazão

Os experimentos de degradação pelo processo ZVI foram realizados por meio de um sistema reacional contínuo e sem reciclo (Figura 2), consistindo em um reservatório contendo a solução de pesticidas, bombeada para um reator de leito fixo, tendo como recheio lã de aço. Uma alíquota da amostra foi coletada de cada experimento, na saída do reator, para a determinação de concentração de Fe²⁺ gerado pelo sistema, de acordo com o método 3500B, do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

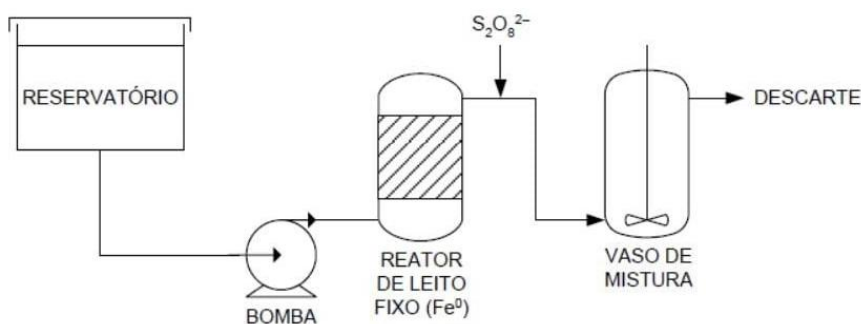


Figura 2: Sistema reacional

Após os experimentos do planejamento experimental, adicionou-se solução de Na₂S₂O₈ em concentrações de 1 e 5 g L⁻¹ na saída do reator de leito fixo. A corrente de saída do reator foi direcionada para um vaso de mistura com agitação magnética, exposto à luz UVA por 30 min.

RESULTADOS OBTIDOS

Após a realização de vários testes baseando-se na literatura disponível (SILVA; CARDOSO; SCORZA JÚNIOR, 2015; PALOSCHI 2021), a melhor condição de separação das moléculas foi (Figura 3): fase móvel composta de H₂O (pH 7,0 com adição de NH₄OH) (A) e ACN com 0,005% de NH₄OH (B); vazão de 0,4 mL min⁻¹; eluição em gradiente (0 min, 30% B; 20 min, 80% B; 30 min, 30% B; 35 min, 30% B). O monitoramento foi feito na faixa de 190 a 400 nm e os comprimentos de onda 254 e 230 nm foram utilizados na quantificação, por serem esses comprimentos absorvidos pelos pesticidas, mas transparentes para os produtos de degradação.

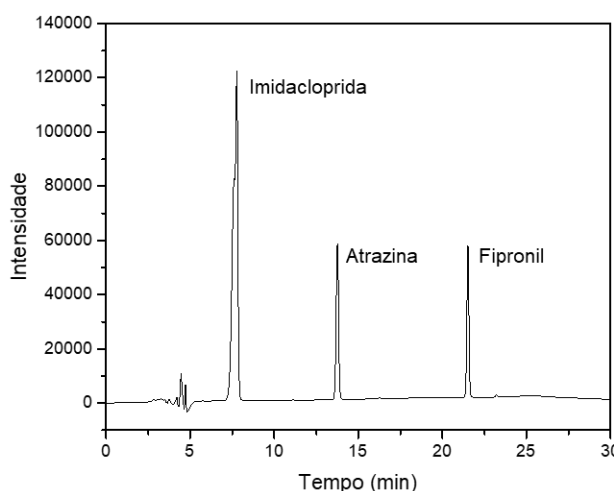


Figura 3: Cromatograma obtido para IMD, ATZ e FPN em 254 nm

O método de extração em que se obteve a melhor recuperação dos três analitos simultaneamente utilizou cartuchos de SPE da Phenomenex® (Strata-X) condicionados com 5 mL de MeOH e 5 mL de H₂O ultrapura, passagem de 100 mL de amostra e eluição com uma solução composta de 600 µL de hexano, 400 µL de acetona e 1 mL de MeOH, condições desenvolvidas a partir do trabalho de Nakhjavan, Bland e Khosravifard (2021). A recuperação obtida foi de 41, 48 e 44% para IMD, ATZ e FPN, respectivamente.

A degradação dos pesticidas selecionados foi avaliada a partir de um planejamento fatorial 2² (2 níveis e 2 fatores), no qual os fatores foram o pH e a vazão do sistema. Foram realizados 4 experimentos em duplicata e ordem aleatória. Os resultados encontram-se na Tabela 2. As variáveis foram codificadas de acordo com a Equação 1, a fim de evitar a influência da magnitude das escalas das variáveis sobre o cálculo de efeitos.

$$V_c = \frac{V_r - \frac{N_{(+1)} + N_{(-1)}}{2}}{\frac{N_{(+1)} - N_{(-1)}}{2}} \quad (1)$$

Na Equação 1, V_c e V_r , $N_{(+1)}$ e $N_{(-1)}$ são, respectivamente, a variável em valor codificado, a variável em valor real, os valores do nível alto e os valores do nível baixo adotados para a variável em codificação.

Tabela 2. Matriz experimental e resultados obtidos no planejamento fatorial 2²

Nº do Experimento	x_1	x_2	pH	Vazão (mL min ⁻¹)	Degradação (%)		
					IMD	ATZ	FPN
1	-1	+1	4,0	35	15	13	27
2	-1	+1	4,0	35	16	12	23
3	+1	+1	6,0	35	19	6	21
4	+1	-1	6,0	15	19	11	24
5	-1	-1	4,0	15	12	16	31
6	+1	-1	6,0	15	18	7	29
7	-1	-1	4,0	15	15	12	30
8	+1	+1	6,0	35	22	11	23

Avaliando-se as concentrações de Fe²⁺ (Figura 4) para cada experimento, obtiveram-se concentrações na faixa de 2 a 14 mg L⁻¹, dentro do permitido pela legislação (CONAMA 357/2005). Observou-se que as maiores concentrações de Fe²⁺ foram obtidas em pH 4,0 e que os valores foram próximos para basicamente todas as réplicas, havendo discrepância apenas entre os experimentos 5 e 7.

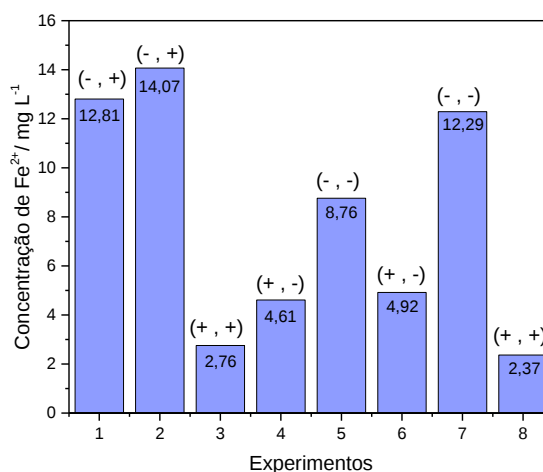


Figura 4: Concentrações de Fe²⁺ obtidos para cada experimento

Os resultados dos testes com solução de persulfato de sódio (pH 4,0 e vazão 15 mL min⁻¹), em 30 minutos de exposição à luz UVA, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos para o teste com persulfato

Na ₂ S ₂ O ₈ (g L ⁻¹)	Degradação (%)		
	IMD	ATZ	FPN
1	44	40	46
5	71	66	64

ANÁLISE DOS RESULTADOS

De posse dos resultados do planejamento fatorial inicial, os efeitos dos fatores foram calculados pelo *software* Statistica® levando-se em consideração o erro puro e um intervalo de confiança de 95%. Calculou-se a desejabilidade global do sistema, para que se pudesse determinar o efeito das condições reacionais sobre a remoção conjunta dos três pesticidas. A desejabilidade global é a média geométrica das desejabilidades individuais calculadas com a Equação 2. Os erros experimentais para IMD, ATZ e FPN foram 1,64%, 2,52% e 2,35% respectivamente (Equação 3). Obtiveram-se então os gráficos de Pareto (Figura 5) para cada pesticida e para a Desejabilidade Global, conforme sugerido por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010).

$$d_i = \begin{cases} 0 & \text{se } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s & \text{se } L \leq y \leq T \\ 1 & \text{se } y > T \end{cases} \quad (2)$$

$$\text{erro experimental} = \sqrt{\frac{\sum S_i}{\sum g.l._i}} \quad (3)$$

Na Equação 2, d_i é o valor da desejabilidade individual de cada resposta em cada experimento, y é o valor real da resposta obtida (no caso, porcentagem de degradação de cada poluente), L e T são, respectivamente, o menor valor aceitável da resposta e o valor alvo, definidos como sendo, respectivamente, o menor e o maior valor de degradação de cada poluente obtido nos experimentos realizados. Finalmente, s é o peso atribuído a cada desejabilidade individual (no caso, adotou-se $s = 1$, visto que todas as respostas eram igualmente importantes para o modelo). Na Equação 3, S_i é a variância associada às réplicas de cada ponto i do planejamento e $g.l._i$ são os graus de liberdade dessas réplicas.

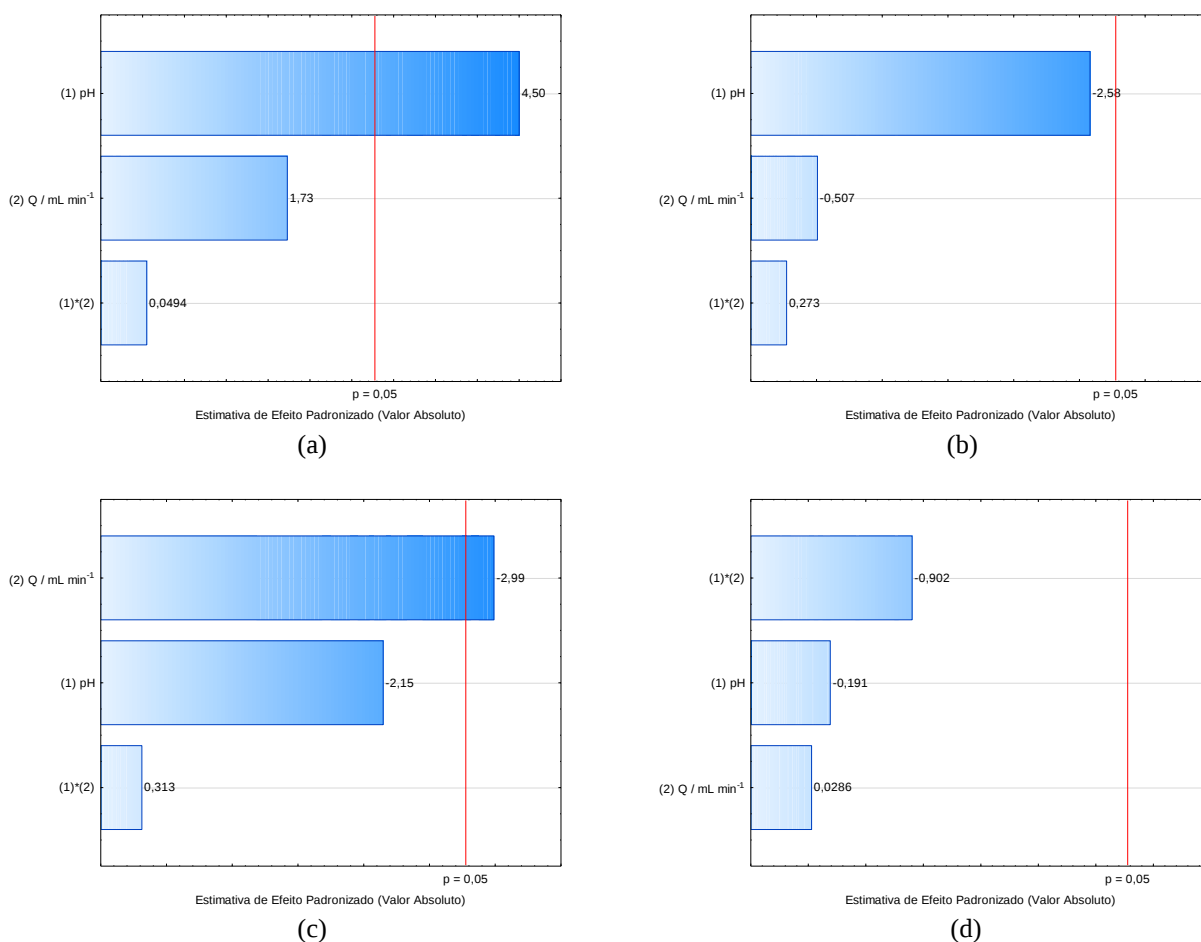


Figura 5: Gráficos de Pareto para (a) IMD, (b) ATZ, (c) FPN e (d) Desejabilidade Global

Analisando-se o gráfico de Pareto da Desejabilidade Global (Figura 5d), nenhum dos fatores foi estatisticamente significativo, na faixa estudada, dentro do intervalo de 95%, ou seja, o processo ZVI não mostrou qualquer variação na média das degradações conjunta dos três pesticidas conforme variaram-se os níveis dos fatores estudados. As degradações médias foram 17, 11 e 26% para IMD, ATZ e FPN, respectivamente. Mais do que isso, analisando-se as Figuras 2a e 2c, tem-se que apenas o pH foi estatisticamente significativo para alterar as médias de degradação da IMD, ao passo que a vazão foi o único fator estatisticamente significativo para promover alterações significativas nas médias de degradação de FPN. Para ATZ, tal qual ocorre com o modelo de desejabilidade global, não há efeitos estatisticamente significativos sobre as médias de degradação.

Buscando maximizar a remoção, adicionou-se persulfato a 1 e 5 g L⁻¹ utilizando luz UVA como um ativador complementar. As porcentagens de remoção aumentaram significativamente, ficando acima de 60% (5 g L⁻¹) graficamente representado na Figura 6, porém ainda se faz necessário a otimização dos experimentos com objetivo de alcançar as melhores condições para se obter uma maior degradação com o radical sulfato.

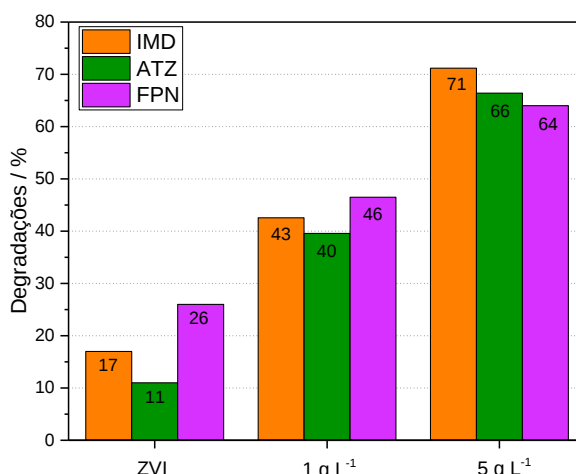


Figura 6: Gráfico com valores de degradação de ZVI e com adição de 1 e 5 g L⁻¹ de persulfato de sódio exposto à luz UVA

A partir destes resultados, foi possível se observar que o uso de Fe⁰ (gerando Fe²⁺) e luz UVA foram eficazes como ativadores do persulfato de sódio para a geração de radical sulfato e consequentemente a degradação dos pesticidas. A interação entre o ferro e o persulfato pode ser explicada pelas equações 4 e 5:



As reações envolvendo o persulfato geralmente são lentas (IKE, 2018), fazendo com que fosse necessário a ativação conjunta para maximizar a remoção dos contaminantes. O uso da luz ocasionou uma fotoativação, pois promove a clivagem do persulfato em dois radicais sulfato pela quebra da ligação O-O (Equação 6) (HOLLANDA, 2018). O papel da fotodegradação também foi apontado por Đurkić et al. (2021) que alcançou taxas de 97% de degradação do 1,2,3-triclorobenzeno utilizando-se de luz UV como ativadora de persulfato e peroximonosulfato.



CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

O método cromatográfico apresentou bons resultados, sendo possível a quantificação de todos os pesticidas envolvidos no estudo. A extração em fase sólida (SPE) também apresentou boas recuperações, levando-se em conta que se trata de um método multirresíduo.

Os resultados do planejamento fatorial preliminar indicaram que embora a função inicial do processo ZVI fosse fornecer uma concentração baixa e contínua de Fe^{2+} para ativar o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ele por si só foi capaz de promover degradações próximas a 20%.

Devido ao fato dos fatores (nos níveis estudados) não terem sido estatisticamente significativos, foi possível fixar os valores de pH e vazão, variando-se apenas as concentrações de persulfato, ou seja, uma análise univariada dos dados.

Aparentemente, o fipronil foi mais facilmente degradado pelo processo ZVI do que a imidacloprida e a atrazina. Com os radicais sulfato, todos pesticidas apresentaram uma maior degradação em concentração de 5 mg L^{-1} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, C. C. Desenvolvimento de processos eletroquímicos e combinados para a remediação de efluentes e solos contaminados com compostos organo-halogenados. 121 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 ed. Washington: American Public Health Association, 2005. 1915 p.
3. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.
4. BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; GUMFEKAR, S. P. *Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: a review*. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, v. 109, p. 178-189, 2016.
5. BRASIL. Ministério Do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA Nº 357/2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em 03 março 2023.
6. CHENG, R.; CHENG, C.; LIU, G. H.; ZHENG, X.; LI, G.; LI, J. *Removing pentachlorophenol from water using a nanoscale zero-valent iron/ H_2O_2 system*. *Chemosphere*, v. 141, p. 138-143, 2015.
7. CORREIA, T. O. F. Síntese de partículas nanoestruturadas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ para redução do cromo hexavalente para cromo trivalente. 2018. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Químicos Metalúrgicos) – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
8. CUNHA, I. L. C. Avaliação de processos oxidativos avançados na remoção de pesticidas presentes em efluentes da agroindústria. 2021. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) –Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.
9. ĐURKIĆ, T.; JAZIĆ, J. M.; WATSON, M.; BAŠIĆ, B.; PRICA, M.; TUBIĆ, A.; MALETIĆ, S.; AGBABA, J. *Application of UV-activated persulfate and peroxymonosulfate processes for the degradation of 1, 2, 3-trichlorobenzene in different water matrices*. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 59165-59179, 2021.
10. GONÇALVES, B. R. Degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados. 2022. 156 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.
11. HANO, T.; ITO, K.; OHKUBO, N.; SAKAJI, H.; WATANABE, A.; TAKASHIMA, K.; SATO, T.; SUGAYA, T.; MATSUKI, K.; ONDUKA, T.; ITO, M.; SOMIYA, R.; MOCHIDA, K. *Occurrence of neonicotinoids and fipronil in estuaries and their potential risks to aquatic in-vertebrates*. *Environmental Pollution*, v. 252, Part A, p. 205-215, 2019.

12. HOLLANDA, L. R. Estudo da degradação do pesticida Atrazina através da redução por cobre de valência zero, e da sua potencialidade como pré-etapa à foto-oxidação com persulfato. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), 2018.
13. HU, K.; ZHOU, L.; GAO, Y.; LAI, Q.; SHI, H.; WANG, M. *Enantioselective endocrine-disrupting effects of the phenylpyrazole chiral insecticides in vitro and in silico*. *Chemosphere*, v. 252, 126572, 2020.
14. IKE, I. A.; LINDEN, K. G.; ORBELL, J. D.; DUKE, M. *Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes*. *Chemical Engineering Journal*, v. 338, p. 651-669, 2018.
15. IQBAL, J.; ALQARNI, A. S.; RAWEH, H. S. A. *Effect of sub-lethal doses of imidacloprid on learning and memory formation of indigenous Arabian bee (Apis mellifera jemenitica Ruttner) adult foragers*. *Neotropical Entomology*, v.48, p. 373-380, 2019.
16. LABRIOLA, V. F. LEDs-UV como fontes luminosas alternativas para processos oxidativos avançados: inativação de nitrofurantoína pelo processo foto-Fenton. 2017. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
17. NAKHJAVAN, B.; BLAND, J.; KHOSRAVIFARD, M. *Optimization of a Multiresidue Analysis of 65 Pesticides in Surface Water Using Solid-Phase Extraction by LC-MS/MS*. *Molecules*, v. 26, n. 21, p. 6627, 2021.
18. PALOSCHI, C. L. Presença de Imidacloprid e Fipronil no mel e o efeito em operárias de Apis mellifera L.(Hymenoptera: Apidae) africanizada. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológica, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2021.
19. SILVA, R. O.; CARDOSO, C. A. L.; SCORZA JÚNIOR, R. P. *Desenvolvimento e validação de um método analítico para quantificação de atrazina do fipronil e seus produtos de degradação em amostras de solo por cromatografia líquida de alta eficiência*. *Ciência e Natura*, v. 37, n. 3, p. 693-702, 2015.
20. TAVARES, L. B. Levantamento sobre metodologias de análise da interação entre pesticidas e metais. 2022. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2022.
21. THOMAS, N.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. *Heterogeneous Fenton catalysts: a review of recent advances*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 404, p. 124082, 2021.
22. ZHU, C.; YANG, W. L.; HE, H.; YANG, C.; YU, J.; WU, X.; ZENG, G.; TARRE, S.; GREEN, M. *Preparation, performances and mechanisms of magnetic Saccharomyces cerevisiae bionanocomposites for atrazine removal*. *Chemosphere*, v. 200, p. 380-387, 2018.