

## I-265 - AVALIAÇÃO DO BASALTO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NATURAL NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

### **Amanda Carmelo da Rocha<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Licenciada em Matemática pela Faculdade Educacional da Lapa (FAEL). Mestre e Doutora em Ciências pelo Programa de Pós-graduação Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPGEQ/UFU). Pós-doutoranda no Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU).

### **Roseli Mendonça Dias<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG). Mestre Engenharia Urbana pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Doutora em Ciências pelo Programa de Pós-graduação Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPGEQ/UFU). Professora Adjunto da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia (FECIV/UFU).

### **Mayara Teixeira da Silva<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Mestre e Doutoranda em Ciências pelo Programa de Pós-graduação Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPGEQ/UFU).

### **Miriam Maria de Resende<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Mestre e Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Professora Titular da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU).

### **Vicelma Luiz Cardoso<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química e Licenciada em Matemática e Ciências pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Licenciada em Física e Pedagogia pela Universidade de Franca (UNIFRAN). Mestre e Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Professora Titular da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica - Campus Santa Mônica – Uberlândia - Minas Gerais - CEP: 38400-902 - Brasil - Tel: +55 (34) 3810-1078 - e-mail: rmdias@ufu.br.

### **RESUMO**

O uso de catalisadores heterogêneos de fonte natural tem sido recentemente abordado como alternativa aos processos Fenton e foto-Fenton tradicionais, devido ao potencial de reuso, baixo custo e sustentabilidade. Uma vez que o Brasil é um país com alto potencial geológico, o qual possui um diversificado patrimônio em rochas ricas em minerais como o basalto, neste presente estudo, foi avaliada a aplicabilidade do pó deste tipo de rocha como um novo catalisador natural no escuro e sob diferentes fontes de irradiação (UV-C e visível) para degradação do herbicida atrazina (ATZ) em matriz aquosa. A composição do basalto foi obtida pela técnica de fluorescência de raios X (FRX), em que foi inferido um teor de 13,5% (m/m) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No escuro foram aplicados os processos de adsorção, peroxidação e Fenton, sendo o processo Fenton o de maior eficiência com remoção de 41,3%. Um estudo de foto-oxidação foi realizado, aplicando os processos de fotólise, fotocatalise, fotoperoxidação e foto-Fenton sob UV-C e visível, em que foi possível avaliar os mecanismos e reações que contribuem para o processo foto-Fenton heterogêneo com basalto. Os resultados mostraram que o pó de basalto pode ser utilizado com sucesso como um catalisador natural no processo foto-Fenton heterogêneo para degradação do herbicida atrazina, com remoções de 85,4% e 65,7% de sob luz UV-C e visível, respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pó de Basalto como Catalisador, Herbicida, Processo Oxidativo Avançado, Foto-Fenton, Irradiação UV-vis.



## INTRODUÇÃO

Com o objetivo de atribuir valor comercial ao pó de basalto, ele tem sido aplicado principalmente como fertilizante em solos agrícolas (LUCHESE et al., 2021), para aplicações de isolamento térmico (KURANSKA et al., 2019) e como adsorvente natural no tratamento de águas residuais (GAO et al., 2023). O pó de basalto compreende principalmente quartzo, alumina e hematita. Sua estabilidade térmica, resistência mecânica, resistência a solventes orgânicos e sua acessibilidade e disponibilidade imediata favoreceram o uso de basalto como catalisador (KURANSKA et al., 2019).

Numerosos óxidos, tanto individualmente quanto combinados, têm sido empregados como foto-catalisadores para a decomposição de poluentes, como produtos farmacêuticos e corantes (AHMED et al., 2021). Materiais à base de sílica, especialmente zeólitos, funcionaram como foto-catalisadores e suportes para vários catalisadores contendo metais, como óxido de titânio (SZCZEPANIK, 2017). Ao mesmo tempo, o uso de pó de rocha em tratamentos de descoloração de corantes via adsorção e foto-catálise apresenta uma abordagem inovadora que agrega valor aos materiais naturais como catalisadores (AYED et al., 2021).

O pó de basalto surge como uma alternativa atraente aos materiais sintetizados, sendo que o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em sua composição pode ser aproveitado como catalisador nas reações de Fenton para redução de contaminantes em efluentes (ROCHA et al., 2024). A reação foto-Fenton heterogênea é um processo amplamente estudado para o tratamento de contaminantes de interesse emergente na água, incluindo o pesticida atrazina (ATZ) (YANG et al., 2020). Dados seus efeitos nocivos no sistema nervoso central e sistema endócrino, a remoção completa da ATZ das águas residuais tornou-se um desafio urgente (ALBUQUERQUE et al., 2020).

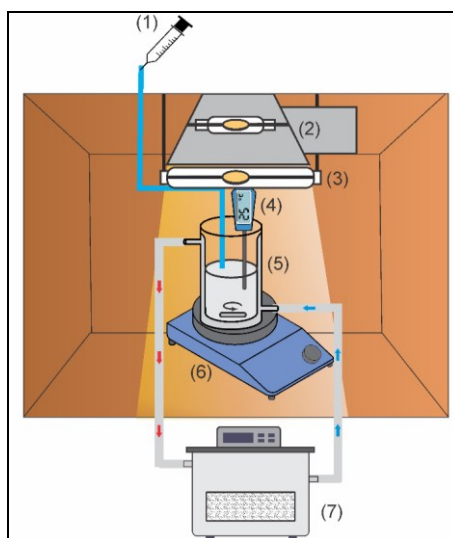
Este trabalho teve como objetivo avaliar diferentes processos químicos, incluindo processos físico-químicos, de catálise e oxidativos avançados, para degradação de ATZ usando pó de basalto como catalisador no escuro e sob as fontes de irradiação UV-C e luz visível.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de Basalto empregado neste trabalho foi gentilmente cedido pelo Instituto de Ciências Agrárias ICIAG-UFU, sendo este extraído pela Mineradora ECOBRIX de Uberlândia, por meio de acordo técnico de cooperação de pesquisa com a Prefeitura Municipal de Uberlândia-MG e o Instituto de Ciências Agrárias ICIAG/UFU. Um lote único de amostras foi devidamente acondicionado e usado em todos os experimentos sem tratamento térmico. A amostra foi analisada segundo a sua composição química por fluorescência de raios X (FRX) (Panalytical Zetium).

Foram realizadas degradações de bancada na ausência de luz ou sob irradiação de uma das duas diferentes lâmpadas: uma visível (MVM, 150 W, 220 V, Osram) e outra do tipo UV-C (Mercúrio, 15W, 220 V, SCT G15T8). As lâmpadas estavam instaladas em um aparato de 54 cm de comprimento, 38 cm de largura e 56 cm de altura. Neste aparato (Figura 1) foi conduzido um estudo cinético de degradação com o objetivo de analisar a eficiência dos processos de adsorção, peroxidação, Fenton, fotólise, fotoperoxidação, fotocatalise e foto-Fenton.

A concentração da solução inicial de atrazina empregada nestes experimentos foi de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , devidamente preparada em água deionizada a partir de uma solução estoque de atrazina Nortox® de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . Os demais parâmetros deste estudo foram fixados em: dosagens de basalto de  $1 \text{ g L}^{-1}$  e  $1,6 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com ajuste inicial de pH em 3, de acordo com as condições ótimas de Yang et al. (2020). A solução foi mantida sob agitação magnética a 120 rpm enquanto água circulava pela camisa do reator para manter o sistema a  $25^\circ \text{C}$  em um reator batelada encamisado de 70 mm de diâmetro e capacidade de 1000 mL com volume de trabalho de 400 mL.



**Figura 1: Aparato com lâmpadas. (1) Amostrador, (2) fonte de luz visível, (3) fonte de luz UV-C, (4) termopar, (5) reator, (6) agitação magnética e (7) banho termostático.**

As alíquotas de 2 mL foram retiradas em tempos específicos para avaliar a eficiência das reações a partir do decaimento da concentração da atrazina, sendo que o volume total das alíquotas não excedeu 10% do volume de trabalho. Visando eliminar os interferentes foi adicionado excesso de solução de bissulfito de sódio 1 M de acordo com a Equação (1).



A concentração de atrazina foi analisada por Waters 2695 HPLC, Detector: 2998 PDA; Coluna de análise: coluna Symmetry C18, 4,6 mm x 150 mm x 5,0 mm; Temperatura da coluna: 30 °C; Fase móvel: V (ACN): V (H<sub>2</sub>O) = 35:65; Vazão: 0,8 mL min<sup>-1</sup>; Injeção: 100 µL; Detecção: λ = 220 nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentadas as composições químicas das amostras de basalto. Pode-se observar que óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) é o constituinte majoritário, seguido da alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), além de outros óxidos de característica alcalina (CaO e MgO), corroborando os valores encontrados em outras amostras de rocha basáltica (GARCÍA-ROMERO; SUÁREZ, 2021).

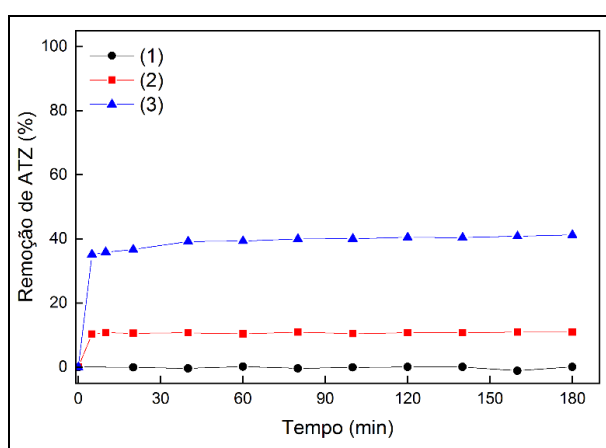
**Tabela 1: Composição química (% em m/m) da amostra de pó de basalto.**

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Total |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|-------------------------------|-------|
| 49,30            | 15,20                          | 13,50                          | 9,15 | 4,86 | 3,23             | 2,99              | 0,89             | 0,39                          | 0,15 | 0,08                          | 99,74 |

A quantidade de hematita presente nas amostras deste estudo, 13,5% (m/m), foi considerada suficiente para promover o pó de basalto como catalisador heterogêneo em reações de foto-Fenton. Estudos anteriores relataram alta eficiência do processo foto-Fenton empregando rejeitos e minérios com teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 5-15% na remoção de corantes (DRUMM et al., 2022).

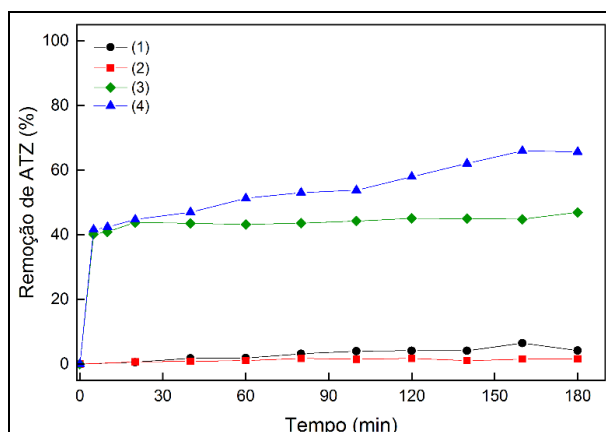
De fato a atividade catalítica da hematita tem sido estudada nas reações do tipo-Fenton em meio heterogêneo, mas a atividade catalítica dependerá não somente do teor de ferro, sendo também tendenciada conforme a distribuição dos átomos de ferro na superfície do material, assim como da quantidade de grupos hidróxidos unidos subjacentes aos átomos de ferro, ou seja, a maior eficiência é obtida quando o mecanismo de difusão das moléculas de reagente é facilitado na superfície do catalisador (ROJAS-MANTILLA, 2019).

Este estudo de degradação avaliou de forma isolada e conjunta os principais tipos de processos envolvendo o pó de basalto como catalisador heterogêneo comparando os processos de adsorção (presença de catalisador), peroxidação (presença de agente oxidante), Fenton (presença de agente oxidante e de catalisador), fotólise (presença de irradiação), fotocatalise (presença de catalisador e irradiação), fotoperoxidação (presença de agente oxidante e irradiação) e foto-Fenton (presença de agente oxidante, catalisador e irradiação). Na Figura 2 foram apresentados os diferentes sistemas tratamentos avaliados no escuro, na Figura 3 e 4 aplicando irradiação do tipo UV-C e visível, respectivamente.



**Figura 2: Avaliação da remoção de atrazina (ATZ) no escuro por diferentes tratamentos: (1) adsorção, (2) peroxidação e (3) Fenton.**

Nos processos no escuro foi observado o melhor desempenho ocorreu na ação conjunta do peróxido de hidrogênio e do basalto, caracterizando o processo do tipo Fenton. A combinação  $Fe_s^{III}/H_2O_2$  pode estimular a formação de mais  $H_2O_2$  in situ e degradando melhor a ATZ (SALEH et al., 2021).



**Figura 3: Avaliação da remoção de atrazina (ATZ) sob irradiação de luz visível por diferentes tratamentos: (1) Fotólise, (2) fotocatalise, (3) fotoperoxidação e (4) foto-Fenton.**

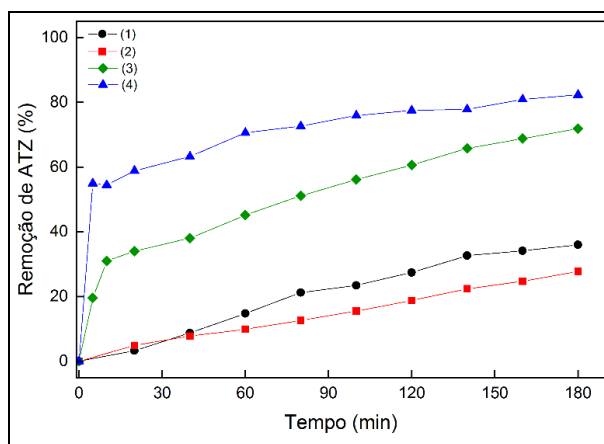
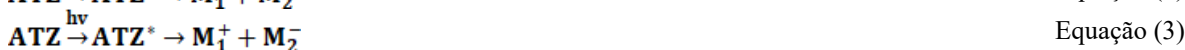


Figura 4: Avaliação da remoção de atrazina (ATZ) sob irradiação de luz UV-C por diferentes tratamentos: (1) Fotólise, (2) fotocatalise, (3) fotoperoxidação e (4) foto-Fenton.

Porém no geral, o melhor desempenho foi relatado quando adicionados todos os fatores: as fontes de irradiação, o  $H_2O_2$  como agente oxidante e o pó basalto como catalisador conforme ilustrado nas Figuras 3 e 4 como processo (4). O processo (4) pode ser classificado como do tipo foto-Fenton, em que as moléculas de atrazina não só foram quebradas pelos mecanismos da Equações (2) a (10), mas também por mais um mecanismo de degradação característico do processo foto-Fenton, Equações (11) a (13).

Fotólise:



Fotocatalise:



Fotoperoxidação:



Foto-Fenton:



Analisando os resultados do processo de fotólise sob ambas as fontes de irradiação, observou-se que a fotólise da ATZ ocorreu como um processo lento com remoção de 35,9% sob UV-C e de 6,3% sob luz visível após 180 min. A melhor eficiência de remoção da atrazina pelo processo de fotólise em UV-C está de acordo com relatos científicos de que o rendimento quântico da atrazina é dependente do comprimento de onda (WU; ARNOLD; MA, 2021). Isto se deve ao fato de que, no comprimento de onda de 254 nm está o pico de emissão máxima da lâmpada de mercúrio (UV-C), ou seja, há a sobreposição entre espectro de emissão da lâmpada e o espectro de absorção da atrazina. Esta sobreposição não acontece no processo de fotólise proporcionado pela ação da lâmpada de multi vapor metálico que emite irradiação no espectro do visível, implicando em uma



eficiência de remoção de atrazina inferior, de apenas 6,3%. Neste sentido, é majoritariamente sobre irradiação no ultravioleta que a fotólise direta da atrazina é desencadeada, isto é, um cromóforo na estrutura do agrotóxico absorve a energia radiante para formar uma molécula excitada (ATZ\*) resultando nos processos decomposição por homólise, heterólise e/ou fotoionização conforme apresentado nas Equações (1), (2) e (3), respectivamente (REDDY; KIM, 2015).

Ao estudar o processo de fotólise, Moreira et al. (2017) acompanharam a degradação da atrazina a 3 mg L<sup>-1</sup> juntamente com a formação de metabólitos, sob irradiação de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão com emissão máxima em 254 nm, e relataram a redução da atrazina em 34% após 5 min. Entretanto, os autores também puderam identificar o aumento significativo da concentração de metabólitos como a hidroxiatrazina (HA) neste intervalo de tempo. Portanto, a transformação das s-triazinas cloradas por fotólise direta sob luz solar natural ou simulada já foi bem estudada, bem como o risco de formação de subprodutos indesejados que podem contribuir para um efeito tóxico, comprovando a necessidade de combinar fotólise com outros métodos (KHANDARKHAEVA et al., 2017).

A adição de basalto como catalisador heterogêneo configurou o processo de fotocatalise. O mecanismo convencional proposto para esse processo pode ser resumido pelas etapas de: adsorção da atrazina na superfície do catalisador, Equação (4), seguida da excitação do catalisador, Equações (5) e (6), e finalmente, da mineralização da atrazina, Equação (7) (SZCZEPANIK, 2017). Neste trabalho, sob condição de luz UV-C, a aplicação da foto-catalise com basalto a atrazina foi removida em 27,8%, e sob condição de luz visível o processo de foto-catalise não teve efeito significativo, proporcionando aproximadamente 1,7% de remoção, ambos resultados após 180 min. Segundo Schneider et al. (2014) o excesso e alta concentração do catalisador causa opacidade na suspensão e bloqueia a penetração de radiação nas partículas submersas e no efluente em si, impedindo sua ativação pela fonte luminosa e resultando em uma baixa foto-oxidação. Realmente, o aumento de opacidade pôde ser observado quando o pó de basalto foi disperso ao efluente com atrazina, e isso pode ter proporcionado a redução da área de superfície disponível para absorção de luz. Existe uma carga ótima de catalisador para o sucesso da reação fotocatalítica como resultado do equilíbrio entre dois fatores opostos: penetração de luz e dosagem de catalisador.

No processo de foto-peroxidação as ligações químicas presentes na atrazina são quebradas por radicais HO• produzidos como mostrado nas Equações (8) e (9), promovendo assim, mais oxidação que nos tratamentos anteriores e aumentando a eficiência (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). Rozas et al. (2017) estudaram a degradação da ATZ a 2,6 mg L<sup>-1</sup> sob um feixe de irradiação de lâmpadas de vapor de mercúrio (UV-C) com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 10 mg L<sup>-1</sup>, e concluíram que a remoção da ATZ foi diretamente proporcional a dosagem de irradiação: atingindo 53% quando 100 mJ cm<sup>-2</sup>, 73% quando 300 mJ cm<sup>-2</sup> e 97% para dosagem de 900 mJ cm<sup>-2</sup>. Na foto-peroxidação, a adição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como agente oxidante às fontes de luz aumentou a eficiência da remoção da ATZ, atingindo as remoções de 71,7% sob fonte de irradiação UV-C e 46,9 sob fonte visível. O maior desempenho em luz UV-C pode ser explicado pela associação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que favorece a clivagem homolítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém tal mecanismo deve ser aplicado com concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formação de HO•, intensidade de luz UV e pH apropriados (DE OLIVEIRA et al., 2020).

Ainda de acordo com os processos de tratamento sob incidência de luz, verificou-se que a maior remoção foi obtida sob o efeito sinérgico de ambos os fatores adicionados às fontes de irradiação: o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante e o pó basalto como catalisador. Sob fonte de irradiação UV-C a remoção de ATZ atingida foi de 82,3% e sob luz visível foi de 58,7% após 180 min de reação. Este processo pode ser classificado como do tipo foto-Fenton, em que as moléculas de atrazina não só foram quebradas pelos mecanismos já citados anteriormente, mas também por mais um mecanismo de degradação característico do processo foto-Fenton. Este último mecanismo se dá pela ação do radical hidroperoxila proveniente da reação entre o peróxido de hidrogênio e óxido de ferro na forma heterogênea presente no basalto conforme a Equação (10), e até mesmo pela geração do radical hidroxila, Equações (11) e (12), para subseqüente degradação da ATZ, Equação (13) (PLAZA; ARENCIBIA; LÓPEZ-MUÑOZ, 2021).

Como alternativa a este mecanismo, estudos anteriores com óxidos de ferro como catalisadores heterogêneos em processos do tipo Fenton apontaram que há a possibilidade da geração de radicais hidroxila através de um mecanismo em cadeia iniciado pela formação de um complexo entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}_s^{\text{III}}\text{-OH}$ , ou por um mecanismo sem radicais em que o composto adsorvido e  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagem na superfície do catalisador (ANDREOZZI et al., 1999). Além do ferro, 13,6% m/v %, a presença de dióxido de titânio no basalto com uma porcentagem de 3,23% também pode ter promovido o bom desempenho do foto-Fenton. Ayed et al. (2021) e Lu et al. (2021) realizaram estudos com resultados bem efetivos aplicando minerais naturais contendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  em sua composição na degradação de efluentes têxteis de matrizes reais pelo foto-Fenton, sendo que este presente estudo viabilizou o mesmo processo para um poluente emergente, o pesticida atrazina.

## CONCLUSÕES

A presença de óxido de ferro foi detectada pela caracterização do pó de basalto promovendo resultados promissores como catalisador heterogêneo natural para o processo Fenton e foto-Fenton. No escuro, processo Fenton, o pesticida foi degradado com eficiência de 41,3%. Esta produção foi melhorada com a dição de fontes luminosas, sendo que o processo UV-C foto-Fenton promoveu a degradação de 85,4%, enquanto que sob irradiação de luz visível foi possível a remoção de 65,7%. Estes resultados demonstram um comportamento intimamente relacionado aos espectros de emissão de cada fonte luminosa aliada a ação catalítica do pó de basalto.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO-UFU).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMED, S.; KHAN, F. S. A.; MUBARAK, N. M.; KHALID, M.; TAN, Y. H.; MAZARI, S. A.; KARRI, R. R.; ABDULLAH, E. C. *Emerging pollutants and their removal using visible-light responsive photocatalysis – A comprehensive review. Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 6, p. 106643, 1 dez. 2021.
2. ALBUQUERQUE, F. P.; OLIVEIRA, J. L.; MOSCHINI-CARLOS, V.; FRACETO, L. F. *An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. Science of the Total Environment*, v. 700, p. 134868, 2020.
3. ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.
4. AYED, S. B.; AZAM, M.; AL-RESAYES, S. I.; AYARI, F.; RIZZO, L. *Cationic dye degradation and real textile wastewater treatment by heterogeneous photo-fenton, using a novel natural catalyst. Catalysts*, v. 11, n. 11, 1 nov. 2021.
5. DE OLIVEIRA, M.; FRIHLING, B. E. F.; VELASQUES, J.; FILHO, F. J. C. M.; CAVALHERI, P. S.; MIGLIOLO, L. *Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. Science of the Total Environment*, v. 705, p. 135568, 2020.
6. DRUMM, F. C.; GRASSI, P.; GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; TONATO, D.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L.; JAHN, S. L. *Applicability of amethyst mining rejects as a novel photo-fenton catalyst for the abatement of an emerging pollutant in water. Applied Geochemistry*, [S. l.], v. 136, 2022.
7. GAO, S.; PENG, H.; SONG, B.; ZHANG, J.; WU, W.; VAUGHAN, J.; ZARDO, P.; VOGRIN, J.; TULLOCH, S.; ZHU, Z. *Synthesis of zeolites from low-cost feeds and its sustainable environmental applications. Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 1, 1 fev. 2023.
8. GARCÍA-ROMERO, E.; SUÁREZ, M.. *The alteration of Miraflores Basalt (Panama): Mineralogical and textural evolution. Applied Clay Science*, v. 205, 2021.
9. KHANDARKHAEVA, M.; BATOIEVA, A.; ASEEV, D.; SIZYKH, M.; TSYDENOVA, O. *Oxidation of atrazine in aqueous media by solar- enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 137, p. 35–41, 2017.



10. KURAŃSKA, M.; BARCZEWSKI, M.; URAM, K.; LEWANDOWSKI, K.; PROCIAK, A.; MICHAŁOWSKI, S. *Basalt waste management in the production of highly effective porous polyurethane composites for thermal insulating applications*. *Polymer Testing*, v. 76, p. 90–100, 1 jul. 2019.
11. LIN, S.-S.; GUROL, M. D. *Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications*. *Environmental Science & Technology*, v. 32, n. 10, p. 1417–1423, 1998.
12. LU, J.; CHEN, Q.; ZHAO, Q.; LIU, X.; ZHOU, J. *Catalytic activity comparison of natural ferrous minerals in photo-Fenton oxidation for tertiary treatment of dyeing wastewater*. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, n. 23, p. 30373–30383, 1 jun. 2021.
13. LUCHESE, A. V.; PIVETTA, L. A.; BATISTA, M. A.; STEINER, F.; GIARETTA, A. P. da S.; CURTIS, J. C. D. *Agronomic feasibility of using basalt powder as soil nutrient remineralizer*. *African Journal of Agricultural Research*, v. 17, n. 3, p. 487–497, 31 mar. 2021.
14. MOREIRA, Ailton J.; BORGES, Aline C.; GOUVEA, Luis F. C.; MACLEOD, Tatiana C. O.; FRESCHI, Gian P. G. *The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 347, p. 160–167, 2017.
15. PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.
16. PLAZA, J.; ARENCIBIA, A.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J. *Evaluation of nZVI for the degradation of atrazine in heterogeneous Fenton-like systems at circumneutral pH*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 6, 1 dez. 2021.
17. REDDY, P. V. L.; KIM, K. *A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides*. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 285, p. 325–335, mar. 2015.
18. ROCHA, A. C. da; DANTAS, Á. de O. S.; VIEIRA, P. A.; CARDOSO, V. L. *Evaluation of basalt powder as a natural heterogeneous catalyst in photo-Fenton like treatment of atrazine*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 446, p. 115149, jan. 2024.
19. ROJAS-MANTILLA, H. D. *Degradação de antibióticos por processo foto-Fenton heterogêneo mediado por ferro imobilizado em argila sob irradiação LED UV e LED vis*. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.
20. ROZAS, O.; BAEZA, C.; NÚÑEZ, K.; ROSSNER, A.; URRUTIA, R.; MANSILLA, H. D. *Organic micropollutants (OMPs) oxidation by ozone: Effect of activated carbon on toxicity abatement*. *Science of the Total Environment*, v. 590–591, p. 430–439, 2017.
21. SALEH, M.; BILICI, Z.; KAYA, M.; YALVAC, M.; ARSLAN, H.; YATMAZ, H. C.; DIZGE, N. *The use of basalt powder as a natural heterogeneous catalyst in the Fenton and Photo-Fenton oxidation of cationic dyes*. *Advanced Powder Technology*, v. 32, n. 4, p. 1264–1275, 2021.
22. SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. *Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and materials*. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.
23. SZCZEPANIK, B. *Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: A review*. *Applied Clay Science*, v. 141, p. 227–239, 1 jun. 2017.
24. WU, B.; ARNOLD, W. A.; MA, L. *Photolysis of atrazine: Role of triplet dissolved organic matter and limitations of sensitizers and quenchers*. *Water Research*, v. 190, p. 116659, 2021.
25. YANG, N.; LIU, Y.; ZHU, J.; WANG, Z.; LI, J. *Study on the efficacy and mechanism of Fe-TiO<sub>2</sub> visible heterogeneous Fenton catalytic degradation of atrazine*. *Chemosphere*, v. 252, 1 ago. 2020.